

Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

Herausgegeben von der

Deutschen Chemischen Gesellschaft

Arbeitskreis im NSBDT

Redaktion:

Dr. Maximilian Pfücke

115. Jahrgang

1944

2. Halbjahr

Wöchentlich eine Nummer, jährlich 2 Bände — Jahresbezugspreis RM. 220.—, Einzelhefte RM. 5.—

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin

Inhalt

Geschichte der Chemie: 1145.

A. Allgemeine und physikalische Chemie	1146	b) Organische Verbindungen	1208
A ₁ Aufbau der Materie	1149	c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren	1210
A ₂ Elektrizität, Magnetismus, Elektrochemie	1152	d) Medizinische und toxiologische Analyse	—
A ₃ Thermodynamik, Thermochemie	1153	H. Angewandte Chemie	1211
A ₄ Grenzschichtforschung, Kolloidchemie	1154	I. Allgemeine chemische Technologie	1211
B. Anorganische Chemie	1155	II. Feuerschutz, Rettungswesen	—
C. Mineralogische und geologische Chemie	—	III. Elektrotechnik	1212
D. Organische Chemie	1158	IV. Wasser, Abwasser	—
D ₁ Allgemeine und theoretische organische Chemie	1158	V. Anorganische Industrie	1214
D ₂ Präparative organ. Chemie, Naturstoffe	1161	VI. Siliciumchemie, Baustoffe	1214
Kohlenhydrate	—	VII. Agrarchemie, Schädlingsbekämpfung	1217
Glucoside	—	VIII. Metallurgie, Metallographie, Metallver- arbeitung	1219
Alkaloide	—	IX. Organische Industrie	1224
Terpen-Verbindungen	1176	X. Färberei, Organische Farbstoffe	1228
Natürliche Farbstoffe	—	XI. Farben, Anstriche, Lacke, Harze, Plasti- sche Massen	1230
Gallensäuren	—	XII. Kautschuk, Guttapercha, Balata	1232
Sterine	1177	XIII. Ätherische Öle, Parfümerie, Kosmetik	1233
Hormone	1177	XIV. Zucker, Kohlenhydrate, Stärke	1233
Vitamine	—	XV. Gärungsindustrie	—
Proteine	—	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel	1235
Andere Naturstoffe	—	XVII. Fette, Seifen, Wasch- und Reinigungs- mittel, Wachse, Bohnermassen usw.	—
E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin	1183	XVIII. Faser- und Spinnstoffe, Holz, Papier, Cellulose, Kunstseide, Linoleum usw.	1237
E ₁ Allgemeine Biologie und Biochemie	1183	XIX. Sprengstoffe, Erdöl, Mineralöle	1241
E ₂ Enzymologie, Gärung	1184	XX. Sprengstoffe, Zündwaren, Gaschutz	—
E ₃ Mikrobiol., Bakteriolog., Immunolog.	1187	XXI. Leder, Gerbstoffe	1245
E ₄ Pflanzenchemie und -physiologie	1188	XXII. Leim, Gelatine, Klebmittel usw.	—
E ₅ Tierchemie und -physiologie	1189	XXIII. Tinte, Hektographenmassen u. a. Spe- zialpräparate	—
E ₆ Pharmakologie, Therapie, Toxikologie, Hygiene	1193	XXIV. Photographie	1246
F. Pharmazie, Desinfektion	1195		
G. Analyse, Laboratorium	1205		
a) Elemente und anorganische Verbindungen	1206		

Bibliographie: 1212.

Reklamationen von Heften des Zentralblattes, welche den Beziehern nicht rechtzeitig zugegangen sind, bittet man in allen Fällen zunächst innerhalb 4 Wochen nach dem Erscheinungstermin schriftlich bei dem zuständigen Postamt anzubringen. Sollte dies ohne Erfolg sein, so werden **Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft und des Vereins Deutscher Chemiker** gebeten, sich direkt an die Geschäftsstelle der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin W 35, Sigismundstraße 4, zu wenden. **Nichtmitglieder** dagegen an den Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35, Kurfürstenstr. 51. — **Kostenlos** können Hefte, welche bei der Expedition verlorengegangen sind, nur nachgeliefert werden, wenn die Reklamation innerhalb von 4 Wochen nach dem Erscheinen des betreffenden Heftes erfolgt.

Ein vollständiger oder gekürzter Abdruck der Referate ist ohne Genehmigung der Redaktion und des Verlages verboten!

Namenregister

- Abdorhalden 1187. Bertrand, L. 1243.
 Ackermann 1150. Bézier 1163. 1200.
 Aehnelt 1212. Bezsonoff 1192.
 Ahlberg, J. E. 1244. Billuart 1175.
 Ahlberg, O. 1218. Birckel 1207.
 Akt.-Ges. Brown, Bo- Björlling 1198.
 verl & Cie. 1112. Bloch 1244.
 Allport 1198. Bohlken 1242.
 Altschwager 1236. Bohne 1238.
 Amphlett 1206. Bosch, R. G. m. b. H. 1213.
 Anciens Etablisse- ments Kleinermann Bourne 1246.
 & Cie. (Ste. Co- operative) 1236. Bracke 1211.
 Andersen & Co. 1211. Bralle 1208.
 André 1217. Brajnikoff 1220.
 Andrews 1151. Brand 1217.
 Ant-Wuorinen 1235. Brand 1246.
 Ardenne, von 1211. Brasseur 1157.
 Arzola Vegyészeti Brauer 1155.
 K. F. T. 1218. Braun 1223.
 Ashby 1186. Breinlich 1195.
 Asquith 1211. Brewer, F. M. 1146.
 Autophan Akt.-Ges. 1210. Brewer, L. 1158. 1159.
 1210. Brun, J. C. 1210.
 1210. Brun, O. C. 1210.
 1210. Bryant 1220.
 Bucher 1212.
 Büchi 1196.
 Bühler 1223.
 Burgess 1157.
 Buschmann 1238.
 Busnel 1191.
 Byk - Guldenwerke Chemische Fabrik A. G. 1244.
 Caro-Werk G. m. b. H. 1223.
 Carpenter 1187.
 Cellulose Holdings Ltd. 1230.
 Chalkoff 1102.
 Chan 1186.
 Chantry 1221.
 Charlot 1206.
 Charonnat 1194.
 Chauchard 1191.
 Chavy 1219.
 Cheesman 1216.
 Chemische Fabrik Grünau Akt.-Ges. 1228.
 Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges. 1200. 1201. 1213.
 Chemische Fabrik Promonta G. m. b. H. 1205.
 Christensen 1198.
 Chwostklow 1150.
 Cllag, Chemisches Industriales Laboratorium A. G. 1228.
 Clrine-Werke Böhmne & Lorenz K. G. 1233.
 Clarke 1224.
 Clavel 1223.
 Clerc 1145.
 Coals and Chemical Ltd. 1226.
 Cole 1189.
 Coleman 1228.
 Colonge 1163.
 Commanditaire Ven- nootschap Holland- Ditlevsen 1247.
 Dobberstein 1191.
 „Hollma,, 1241.
 Consortium für Elek- trochemische Indus- trie G. m. b. H. 1224.
 Cook 1151.
 Copley 1140.
 Corell 1145.
 Cosmetische Labora- toria „Florimont“ 1232.
 Cox 1146.
 Culloli 1223.
 Czekalowski 1190.
 Dahr 1149.
 Dancel 1189.
 Dandel 1149.
 David 1229.
 Davies 1219.
 Davis 1167. 1171. 1172.
 Deback, Deutsche Backmittel Gesell- schaft Quaschnig & Co. 1236.
 Delaby 1162. 1164. 1175.
 Delattre 1242.
 Delory 1184.
 Delwaille 1161.
 Demjanetz, A. N. 1220.
 Demjanetz, Jo. M. 1220.
 Depasse 1242.
 Dérribéré 1245.
 Det Norske Aktie- selskab for Elektro- kemisk Industri 1213.
 Denel 1191.
 Deutsch 1211.
 Deutsche Bergin-Akt.- Ges. für Holzhydro- lyse 1234.
 Deutsche Celluloid- Fabrik A. G. 1231.
 Deutsche Gold- und Fournait 1216.
 Silber-Scheidenn- stall vormals Roess- ler 1216. 1225.
 Deutsche Revisions- und Treuhand A. G. 1228.
 Dewald 1199.
 Dienst 1190.
 Dillon 1162.
 Directie van de Staats- mijnen in Limburg 1218.
 Dörling 1247.
 Dobberstein 1191.
 Dobrzycki 1242.
 Donau Chemie A. G. 1224.
 Döring, K. 1215.
 Doering, W. E. 1167. 1168. 1170.
 Dorey 1221.
 Dostal 1234.
 Drwiling 1150.
 Ducasse 1163.
 Dufast 1187.
 Dumont 1163.
 Duncan 1195.
 Dupont 1205.
 Dunn 1188.
 Dustin 1190.
 Dynamit A. G. vorm. Alfred Nobel & Co. 1231.
 Eastes 1157.
 Eastman Kodak Co. 1225.
 Ebert, H. 1205.
 Ebert, L. 1145.
 Edlbacher 1185. 1186.
 Ehrenberg 1231.
 Ekwall 1149.
 Elwidge 1197.
 Erdtmann 1237.
 Erichsen 1219.
 Esch 1231.
 Euler, B. v. 1191.
 Euler, H. v. 1184. 1191.
 Fahrni 1217.
 Fandre 1196.
 Feigl 1208.
 Ferg 1214.
 Ferrey 1197. 1206.
 Fèvre 1243.
 Fichter 1150.
 Fickert 1231.
 Füll 1205.
 Florence 1194.
 Gabiano 1150.
 Gajatto 1193.
 Gally 1243.
 Garstang 1140.
 Gavât 1161.
 Gawith 1210.
 Gebr. Franke K. G. 1218.
 Gely, J. R. (A.-G.) 1200.
 Geller 1194.
 Gellé 1217.
 Gerlicke 1233.
 Gesellschaft für Che- mische Industrie in Basel 1200. 1202. 1203. 1204. 1205. 1227. 1229. 1238. 1245.
 Gesellschaft für Län- de's Elismaschinen AG. 1211.
 Ginsburg, M. 1243.
 Ginsburg, W. L. 1155.
 Goehring 1155.
 Goldberg 1177.
 Goldhaber 1149.
 Goldsby 1224.
 Gordon 1209.
 Gottwein 1221.
 Granick 1189.
 Grauer 1189.
 Graves 1145.
 Greulich 1230.
 Grinštein 1206.
 Günther & Co. 1237.
 Guesdin 1228.
 Guibert 1196.
 Guillaume 1150.
 Guillemet 1192.
 Gunn 1214.
 Hahn 1189.
 Hallman 1191.
 Halverstadt 1160.
 Hansen, Ch. J. 1244.
 Hansen, P. L. 1188.
 Harispe 1184.
 Hartelius 1187.
 Hase 1234.
 Haslam 1209.
 Hassel, von 1239.

Chemisches Zentralblatt

1944. II. Halbjahr

Nr. 23/24

6./13. Dezember

Geschichte der Chemie.

- L. Ebert, *Arnold Eucken zum 60. Geburtstag.* (Wiener Chemiker-Ztg. 47. 135—37. Juni 1944.) ERBE
- J. C. Irvine, *George Gerald Henderson (1862—1942).* Nachruf. Kurzer Bericht von J. L. Simonsen über die Arbeiten HENDERSONS auf dem Terpenegebiet. (J. chem. Soc. [London] 1944. 202—206. April.) ERBE
- M. Corell, *Georg Kränzlein 27/11. 1881 — 5/11. 1943.* Lebensbeschreibung u. wissenschaftliche Bedeutung des Verstorbenen. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. Abt. A. 45—55. 26/4. 1944.) BIRKOFER
- S. I. Wawilow, *Zum Gedächtnis von Jean Perrin (1870—1942).* Würdigung der Arbeiten von JEAN PERRIN anlässlich seines Todes am 17. April 1942. (Природа [Natur] 31. Nr. 3. 89—90. 1943.) TROFIMOW
- R. H. Greaves und W. R. D. Jones, *Arthur Avery Read (1868—1943).* Nachruf auf den am 24. 9. 1943 verstorbenen Metallurgen. (J. chem. Soc. [London] 1944. 206—207. April.) ERBE
- Eric K. Rideal, *J. K. Roberts.* Kurzer Überblick über die Arbeiten von J. K. ROBERTS (gest. 25/4. 1944 im Alter von 47 Jahren). (Nature [London] 153. 551. 6/5. 1944.) ERBE
- W. Funk, *Zum 13. März 1944. Gedanken um Johann Friedrich Böttger anlässlich der 225. Wiederkehr seines Todestages.* Rehabilitierung BÖTTGERS als des Erfinders des Meißner Porzellans. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 77. 45—47. 20/3. 1944.) HENTSCHEL
- Max von Laue, *Zu Ludwig Boltzmanns 100. Geburtstag.* (18/2. 1944.) (Forsch. u. Fortschr. 20. 46—47. Febr. 1944. Berlin, Univ.) ERBE
- H. Belval, *Bericht über das Leben und die Arbeiten des Kanonikus Henri Colin.* Nachruf auf den französ. physiol. Chemiker, dessen Forschungen bes. den Zuckern u. ihren Umwandlungen im Organismus der Pflanze galten. (Bull. Soc. chim. France, Mém. 10. [5.] 493—502. Nov./Dez. 1943.) HEIMHOLD
- , *Antoine-Laurent Lavoisier.* Kurzer Lebenslauf. Überblick über seine wissenschaftlichen Arbeiten u. die von ihm aufgestellten Theorien. (Schweizer Chemiker Ztg. 27. 113—17. Mai 1944.) POHL
- Charles Clerc, *Die Chemiker und ihr politisches Leben.* Studie über die polit. Einstellung bedeutender französ. Chemiker, mit bes. Berücksichtigung von LAVOISIER, BERTHOLLET, DUMAS, GAY-LUSSAC, PASTEUR, RASPAIL u. BERTHELOT (Abb.). (Ann. Chim. analyt. 25. 63—65. April 1943.) ECKSTEIN
- Rayleigh, *Einige optische Fragen, die teilweise mit Charles Parsons in Verbindung stehen.* Vortrag über die Verdienste von CH. PARSONS bei der Horst. opt. Instrumente, bes. parabolischer Spiegel u. eine Diskussion, wie es gekommen ist, daß NEWTON die FRAUNHOFERSchen Linien nicht entdeckt hat. Ferner wird über ein Spektroskop u. ein Teleskop ohne Linsen gesprochen, die einerseits die FRAUNHOFERSchen Linien erkennen lassen u. andererseits auch die Sonnenaktivität wie das Auftreten von Sonnenflecken zu verfolgen gestatten. (Nature [London] 152. 676—82. 11/12. 1943.) LINKE
- P. Karrer, *Entstehung und Entwicklung der Koordinationslehre von Alfred Werner.* Vortrag. (Schweiz. Chemiker-Ztg. Techn. Ind. 27. 93—94. April 1944. Zürich.) REITZ
- , *Das Glaszeitalter.* Einige einführende histor. Angaben über die Entw. des Glases. (Glas. 21. 16. Jan. 1944.) FREYTAG
- Franz Rademacher, *Die Glaserzeugung bei den Franken.* (Forsch. u. Fortschr. 20. 139—140. Juni 1944.) FREYTAG
- , *Die erste Anleitung zum Glasblasen vor der Lampe in der „Ars Vitaria Experimentalis oder vollkommenen Glasmacherkunst“ (gedruckt Nürnberg 1744).* Einige Angaben über das Buch von JOH. KUNCKEL. (Glas u. Apparat 24. 50—51. Juni/Juli 1943.) KLEVER

—, *Geschichte des Eisenhüttenwesens in Mittel- und Südfrankreich*. Weitere Einzelheiten zur Frage (vgl. C. 1944. II. 193) für die Zeitabstände 1880—1900 u. 1900—1914. Statistik. Bestand verschied. Stahlwerke an Ofentypen aus dem Jahre 1913. (Rev. Ind. minérale 1944. 73—96. Febr.) POHL

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

George Novello Copley, *Darstellung der modernen organischen Chemie*. Bemerkungen zu der C. 1944. II. 2. ref. Arbeit von STOTT. (School Sci. Rev. 25. 383—84. Juni 1944.) ERBE

R. W. Stott, *Darstellung der modernen organischen Chemie*. Stellungnahme zu der Kritik von COPLEY (vgl. vorst. Ref.). (School Sci. Rev. 25. 384—85. Juni 1944.) ERBE

David T. Lewis, *Das chemische Chamäleon. Eine Vorführung von pH-Änderungen und langsamen kinetischen Umwandlungen*. Die meisten Neutralisationsrkk. verlaufen für Vorführungszwecke zu rasch. Genügend langsame Rkk. werden in der Rk. von H_2SiF_6 bzw. Na_2SiF_6 mit NaOH u. von Acetaldehydammoniak (Trihydrat des Trimethylhexahydrotriazins) mit HCl in Ggw. von Indicatoren gefunden. (School Sci. Rev. 25. 363—64. Juni 1944.) ERBE

W. L. Garstang, *Bestimmung des Molekulargewichtes von Ammoniak und anderen löslichen Gasen*. In einem Reagenzglas aus $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ entwickeltes u. getrocknetes NH_3 verdrängt aus einem Rundkolben ein entsprechendes Luftvol., das über W. in einer Gasbürette gemessen wird. Die einfache App. kann mit geringfügigen Abänderungen auch zur Best. der absol. D. u. damit des Mol.-Gew. von wasserlös. Gasen, z. B. HCl oder CO_2 , verwendet werden. (School Sci. Rev. 25. 362. Juni 1944.) ERBE

F. M. Brewer und W. M. Cox, *Molekulare Architektur*. Kurze Betrachtung über die verschied. Bindungsarten in Molekülen. (School Sci. Rev. 25. 358—59. Juni 1944.) ERBE

Max Rottenberg, *Die Wasserstoffbindung als mesomerer Zustand*. Kurzer Überblick. (Schweiz. Chemiker-Ztg. Techn. Ind. 27. 181—83. Aug. 1944.) ERBE

P. Pfeiffer, *Die Koordinationszahlen der Elemente*. 1. *Die Abhängigkeit der Koordinationszahlen von der Wertigkeit der Elemente*: Pt ist im 2-wertigen Zustand fast stets 4-zählig, im 4-wertigen Zustand aber 6-zählig, ebenso Pd^{II} u. Pd^{IV} . Cu^{I} hat meist die Koordinationszahlen 3 u. 4, Cu^{II} ist dagegen meist 4- u. 6-zählig. Einwertiges Ag ist 2—6-zählig, Ag^{II} nur 4-zählig. Meist jedoch ist die Koordinationszahl eines Elements unabhängig von seiner Wertigkeit. Co z. B. ist im 2- wie im 3-wertigen Zustand stets 6-zählig. Cr hat im 2- u. 3-wertigen, Fe im 2- u. 3-wertigen, Ir im 3- u. 4-wertigen Zustand die Hauptkoordinationszahl 6. 6 ist die wichtigste Koordinationszahl bei 2-, 3- u. 5-wertigem V u. bei 2-, 4- oder 5-wertigem Nb. Von den Metalloiden ist das 1-wertige Cl 4-zählig im SrCl_2 -Gitter, das 7-wertige Cl in den Perchloraten, S ist in den Kristallen von ZnS , CdS , HgS , in den Sulfaten $\text{Me}_2[\text{SO}_4]$, in den Aminosulfonaten $\text{Me}[\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_3]$ usw. 4-zählig. Konfiguration u. Zähligkeit stimmen auch überein bei den Sulfiten $\text{Me}_2[\text{SO}_3]$ mit 4- u. den Sulfoniumsalzen $\text{X}[\text{SR}_3]$ mit 2-wertigem S. 4-zählig sind As u. P in den Arsenaten $\text{Me}_3[\text{AsO}_4]$ u. Phosphaten $\text{Me}_3[\text{PO}_4]$, in den Arsoniumsalzen $\text{X}[\text{AsR}_4]$ u. Phosphoniumsalzen $\text{X}[\text{PR}_4]$ mit 5- bzw. 3-wertigem As u. P. — 2. *Konstante und wechselnde Koordinationszahlen der Elemente*. Konstante Koordinationszahl hat das 3-wertige Co (Zähligkeit 6). Ganz vereinzelt beträgt diese 4. Rh u. Ir sind im 3-wertigen Zustand fast stets 6-zählig. Mit ganz wenigen Ausnahmen sind 6-zählig das 3-wertige Cr, das 3-wertige Ti, das 3-wertige V u. das 4-wertige Pt, 4-zählig das 2-wertige Pt. In den meisten Verbb., vor allem im Quarz u. in den Silicatmineralien, ist Si 4-zählig. 6-zählig ist es in den Fluorosalzen $\text{Me}_2[\text{SiF}_6]$ u. in den Siliconiumsalzen. Konstant 2-zählig ist H. Bei den meisten übrigen Elementen ändert sich dagegen die Koordinationszahl mit der Natur der Liganden u. auch mit der Natur der ionogenen Reste. Be, Mg, Zn, Cd u. Hg besitzen hauptsächlich die Koordinationszahlen 4 u. 6. Die Erdalkalimetalle Ca, Sr u. Ba haben die Koordinationszahl 6 u. 8. — 3. *Verteilung der Koordinationszahlen auf die einzelnen Elemente*. Die Koordinationszahl 8 besitzen Ca, Sr, Ba u. Pb in den Doppelcyaniden, Zr, Th, U in den Sulfato- u. Oxalatosalzen, Sn u. Pb in den Fluoro- u. Rhodanatosalzen. Kristallarten mit den Baugruppen AB_8 sind z. B. $\beta\text{-CsCl}$, CsBr , CsJ , TlCl , TlBr , $\beta\text{-TiJ}_2$, CeO_2 , PrO_2 , CaF_2 , SrCl_2 , SrF_2 , BaF_2 , EuF_2 , PbF_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, SiMg_2 , SnMg_2 , PbMg_2 , Na_2S , Cu_2S , Cu_2Se , in denen Cs, Tl, Pr, Ca, Sr, Ba, Eu, Cu, Pb, Si, Sn, S u. Se 8-zählig auftreten. Die am meisten verbreitete Koordinationszahl 6 findet sich bei fast allen Elementen. Fast nie 6-zählig

sind B, C u. N. B vielleicht in $[\text{BO}_6(\text{MoO}_3)_{12}] \text{Hg}$ u. $[\text{BO}_6(\text{NO}_3)_{12}] \text{Hg}$, C in den Kristallen des TaC, des ZrC, N in denen von ScN, ZrN u. VN. Die Koordinationszahl 4 ist charakterist. für B, C u. N. Überwiegend 4-zählig sind Be u. Si, Pd^{II} u. Pd^{IV}, häufig auch Ni u. Cu. Koordinationszahl 3 bei Cu, Ag u. Au, bei N in den Nitraten $\text{Me}[\text{NO}_3]$, den Säure- u. Salzverbb. der Imine: $\text{R}_1(\text{R}_2 : \text{N} \cdot \text{HX}$ u. $\text{R}_1(\text{R}_2 : \text{N}) \cdot \text{MeX}$, bei O, S, Se u. Te in den Oniumsalsen ($\text{R} = \text{H}$ oder Alkyl): $[\text{OR}_3]\text{X}$, $[\text{SR}_3]\text{X}$, $[\text{SeR}_3]\text{X}$, $[\text{TeR}_3]\text{X}$, bei O in den Metallsalzhydraten u. verwandten Verbb., bei S in den Sulfiten $\text{Me}_2[\text{SO}_3]$, bei den Halogenen in den Oxosalzen $[\text{ClO}_3]\text{Me}$, $[\text{BrO}_3]\text{Me}$, $[\text{JO}_3]\text{Me}$. 2-Zähligkeit bei den Komplexverbb. des H, den Cyanosalzen $[\text{Ag}(\text{CN})_2]\text{Me}$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]\text{Me}$, den Oxosalzen $[\text{ClO}_2]\text{Me}$, den Jodoniumsalsen $[\text{JR}_2]\text{X}$, den Molekülverbb. $\text{R}_2\text{C} = \text{O} \cdot \text{HX}$, $\text{R}_2\text{C} = \text{O} \cdot \text{MeX}$ u. $\text{R} \cdot \text{C} \equiv \text{N} \cdot \text{MeX}$. — 4. Koordinationszahlen und sterischer Aufbau: Koordinationszahl 8 beim Cyanosalz $[\text{Mo}(\text{CN})_8]\text{K}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (die Cyanreste in den Ecken eines Dodekaeders mit 8 Spitzen u. dreieckigen Seiten). Ähnliche Konfiguration beim ZrSO_4 . Sonst fast stets würfelförmige Konfiguration. Koordinationszahl 6: Sämtlich oktaedrisch gebaut. Während die Komplexverbb. mit 6-zähligen Zentralatom stets oktaedr. gebaut sind, können die Kristalle von Verbb. 1. Ordnung, insoweit 6-Zähligkeit herrscht, sowohl oktaedr., wie prismat. Baugruppen enthalten, doch überwiegen erstere. Koordinationszahl 4: Es kann tetraedr. u. plane Anordnung auftreten. Koordinationszahl 3: Es kann zusammen mit dem Zentralatom plane oder pyramidale Konfiguration auftreten. Koordinationszahl 2: Sowohl lineare wie gewinkelte Konfiguration der Komplexbestandteile tritt auf. (J. prakt. Chem. [N. F.] 162. 279—306. 21/5. 1943. Bonn, Univ., Chem. Inst.)

ERNA HOFFMANN

K. E. Zimens, Oberflächenbestimmungen und Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase. 3. Der Vorgang der Emanationsabgabe aus dispersen Systemen. Folgerungen für die Auswertung von EV-Messungen und für die Deutung der Ergebnisse. (2. vgl. C. 1943. I. 4.) Die zur exakten qualitativen u. zur quantitativen Auswertung von Messungen des Emanationsvermögens (EV) ϵ früher (vgl. bes. C. 1939. II. 988) benutzte Aufteilung in den Rückstoßanteil ϵ_R u. den Diffusionsanteil ϵ_D ($\epsilon = \epsilon_R + \epsilon_D$) wird bei der Übertragung vom Einzelkornmodell zum feindispersen Syst. dadurch wesentlich modifiziert, daß ϵ_R zusätzlich in einen „direkten Rückstoßanteil“ ϵ_{Rd} u. einen „indirekten Rückstoßanteil“ ϵ_{Ri} zerlegt wird ($\epsilon_R = \epsilon_{Rd} + \epsilon_{Ri}$). Die Einführung von ϵ_{Rd} u. ϵ_{Ri} erfolgt notwendig auf Grund der Ergebnisse, die bei Messungen mit 2 Emanationen verschied. Halbwertszeit an dispersen Systemen über das Verhältnis der EV-Werte erhalten werden. Es liegt die Vorstellung zugrunde, daß ein Bruchteil der Emanationsatome am Ende ihrer Rückstoßbahn sich direkt im freien Gasraum oder dem hiermit effektmäßig gleichen, gaserfüllten offenen Porenraum des dispersen Syst. befindet (ϵ_{Rd}), während die Bahn eines anderen Teils der Emanationsatome eine Pore kreuzt u. wieder in den Festkörper führt, jedoch in einen solchen Bereich dieses Festkörpers, aus dem noch eine relativ rasche Diffusion in den freien Gasraum zu $\sim 100\%$, d. h. innerhalb der Emanationslebensdauer möglich ist (ϵ_{Ri}). Als diese Bereiche erhöhter Diffusionsgeschwindigkeit sind die vom Rückstoßatom selbst erzeugten, an eine Pore grenzenden „Störtrichter“ (früher bereits als Schmelztrichter gekennzeichnet), vielleicht aber auch andere, bereits vorhandene Fehlbaubereiche im Festkörper anzusehen. Der Fehlernungsgrad dieser Bereiche ist dadurch gekennzeichnet, daß man für die Forderung nach vollständigem Entweichen der Emanation (ϵ_{Ri}) durch Abschätzen zu Diffusionskonstanten ($\geq 10^{-11}$ für An, $\geq 10^{-12}$ für Tn, $\geq 10^{-16}$ qcm/sec für Rn) gelangt, die die n. Werte für Diffusion in Festkörpern nicht allzuviel übersteigen. — Mit Hilfe dieses Ansatzes werden vor allem Widersprüche beseitigt, die bisher zwischen experimentellen Befunden bei EV-Messungen mit 2 Edelgasen u. den theoret. Forderungen bei deren Zerlegung in ϵ_D u. ϵ_R auftraten. — Ebenso läßt sich nun das Verh. gepreßter Pastillen verstehen, deren ϵ_R beim Pressen erst dann abnahm, wenn die Poren kleiner als 10^{-4} cm geworden waren. — Schließlich bewährt sich der neue Ansatz auch durch Lsg. des Widerspruchs, der bisher bei der Deutung der oftmals aufgefundenen geringen Temp.-Koeff. von EV-Temp.-Kurven auftrat. Der Temp.-Koeff. darf hier (Temp. $< 600^\circ$) nicht allein dem Diffusionsanteil ϵ_D zugeordnet werden (einfache Zerlegung nach $\epsilon = \epsilon_R + \epsilon_D$), sondern entspricht der Änderung von ϵ_{Ri} . Andererseits zeigt sich, daß das EV bei Raumtemp. auch weiterhin u. bes. bei dispersen Systemen mit ϵ_R prakt. gleichgesetzt u. zur Trennung von ϵ_D u. ϵ_R verwendet werden kann. Ebenso bleibt die früher beschriebene Ermittlung von ϵ_R durch Extrapolation des EV-Anstiegs auf die Zeit Null anwendbar. — Dagegen ist bei feindispersen Systemen die Trennung von ϵ_D u. ϵ_R durch Messung mit 2 Emanationen nicht einwandfrei durchführbar, da man bisher das Verhältnis, in dem die verschied. ϵ_{Ri} -Werte der beiden Emanationen stehen, nicht sicher kennt. — Es wird gezeigt, daß bei der Oberflächenbest. aus ϵ_R keine Annahme über die Form der Körner erforderlich ist; Unebenheiten

$> 10^{-6}$ cm werden mit erfaßt. Die aus ϵR bestimmte spezif. Oberfläche stellt einen Minimalwert für die Größe der den Edelgasatomen innerhalb ihrer Lebensdauer zugänglichen inneren Oberfläche des dispersen Syst. dar. Es wird mit anderen Verf. zur Oberflächenbest. verglichen. — In einem bes. Kapitel über Edelgasdiffusion werden die Eigenarten bei der Unters. der Fremddiffusion mittels radioakt. Edelgase besprochen u. eine quantitative Berechnung des früher beschriebenen „Spitzeneffekts“ (abnorm große Temp.-Koeff.), sowie eine Berechnung zum Einfl. der Teilchenform auf ϵD gegeben. Bemerkungen über die Ermittlung der Diffusionskonstanten für Diffusion von Edelgasen in Poren. — In einem Anhang werden einige neue experimentelle EV-Kurven an vorgeglühten Eisenoxyden wiedergegeben, aus denen sich die Umwandlungstemp. $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von SCHMÄHL (vgl. C. 1942. I. 1730) zu 1460° bei 760 mm, 1395° bei 159 mm Sauerstoffdruck bestimmen. (Z. physik. Chem., Abt. A 192. 1—55. Juli 1943. Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. für Chemie u. Darmstadt, Techn. Hochschule, Ed. Zintl-Inst. für organ. u. physikal. Chemie.)

BRAUER

R. Jagitsch, *Eine Bemerkung zu der Arbeit von K. E. Zimens: Oberflächenbestimmungen und Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase.* (Vgl. auch C. 1943. I. 1029.) Vf. wertet die Temp.-Koeff. des Emaniervermögens (EV), wie bereits früher ausführlich angegeben, im Gegensatz zu FLÜGGE u. ZIMENS (vgl. vorst. Ref.) nach der empir. Beziehung $A - A_0 = C \cdot e^{-Q/RT}$ aus u. setzt den temperaturabhängigen Anteil des EV direkt proportional der Selbstdiffusionskonstante. Die so erhaltenen Aktivierungswärmen stimmen bei einer Reihe von Verbb. ausgezeichnet mit den Temp.-Inkrementen der elektr. Leitfähigkeit überein. — Es wird erneut betont, daß bei exponentieller Temp.-Abhängigkeit des EV auf eine homogene Verteilung des Indicators (Mischkristallbildg.) geschlossen werden darf. (Z. physik. Chem. Abt. A 192. 56—59. Juli 1943. Göteborg, Chalmers Techn. Hochschule, Inst. für chem. Technologie.)

BRAUER

Georg-Maria Schwab und Elly Schwab-Agallidis, *Über Legierungen als Katalysatoren.* Ausführliche Mitt. der C. 1944. II. 722 ref. Arbeit. (Ber. dtsch. chem. Ges. 76. 1228—50. 1/12. 1943. Piräus, Griechenzl., Inst. für Chem. u. Landwirtschaft. „Nikolaos Kanellopoulos“, Abtlg. für anorgan., physikal. u. katalyt. Chem.)

REITZ

Georg-Maria Schwab und Günter Holz, *Elektronenkonzentration, Gitterauflockerung und Katalyse.* In Erweiterung der in der vorst. Mitt. bzw. C. 1944. II. 722 beschriebenen Verss. wird der Zusammenhang der katalyt. Wrkg. mit dem Zustandsdiagramm u. den Legierungseigg. nach der dort entwickelten Meth. an Mischkristallreihen von Ag mit Partnerelementen der 4., 5. u. 6. Periode des period. Systems (Cu, Zn, Ga; Pd, Cd, In, Sn, Sb; Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi), die mit Ag α -Mischkristalle bilden, untersucht. Von jedem Syst. werden mehrere Legierungen verschied. Zus. erschmolzen, die alle, wie röntgenograph. bestätigt wird, innerhalb der Homogenitätsgrenzen liegen, u. Aktivität u. Aktivierungswärme (AW.) der Ameisensäuredehydrierung gemessen. Es ergibt sich der eindeutige Zusammenhang, daß alle Elemente, die rechts von der Ag-Gruppe stehen, die AW. am Ag erhöhen, während Pd, Pt u. Au sie erniedrigen (über Cu vgl. vorst. Ref.). Die Erhöhungen sind bes. groß bei den am weitesten rechts im Period. Syst. stehenden Elementen Sb, Pb u. Bi (AW. 30 kcal u. darüber gegenüber 17,6 bei reinem Ag jeden Ursprungs). Da die AW. am Au durch Spuren von Pb von 13,5 auf 24 kcal, durch Spuren von Tl dagegen nur auf 16,4 kcal erhöht wird, scheint hier eine allgemeinere Gesetzmäßigkeit vorzuliegen. Die Aktivitäten sämtlicher Katalysatoren stehen mit ihren jeweiligen AW. in einem schon früher betonten exponentiellen Zusammenhang. Ein allg. Zusammenhang mit der Gitterkonstanten besteht nicht, da die untersuchten Elemente das Ag-Gitter teils aufweiten, teils kontrahieren. Die Ag-Legierungen der 3 untersuchten Perioden bilden, wie teils von HUMEROTHÉRY, LEWIN u. REYNOLDS (C. 1936. II. 3985), teils in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, 3 in sich vergleichbare Legierungsreihen, in denen Sättigungskonz., F.-Erniedrigungen u. Gitterdimensionen in gesetzmäßiger Abhängigkeit von der Elektronenkonz. (El.-Konz.), d. h. dem Verhältnis Valenzelektronenzahl: Atomzahl elektron. Während aber F.-Erniedrigung u. Gitteraufweitung linear mit der El.-Konz. zunehmen, steigt die AW.-Erhöhung je Atom-% (die „atomare Inaktivierung“) in jeder Periode in 1. Näherung quadrat. mit ihr an. Dieser Unterschied dürfte darauf beruhen, daß hier nicht eine Bruttoeig. des Gitters, sondern eine Eig. der akt. Zentren gemessen wird, die durch wenige hochwertige Atome stärker beeinflußt werden müssen als durch viele minderwertige. Eine Erhöhung der AW. muß eine Erniedrigung der Adsorptionswärme des aktivierten Zustandes des Ameisensäuremol. u. damit eine Erniedrigung der Überschußenergie der akt. Zentren bedeuten, die ihrerseits wieder mit der Gitterenergie

symbat ist. Die Ergebnisse werden daher verständlich, wenn man annimmt, daß wenigstens in der Umgebung von Fremdatomen, die die El.-Konz. erhöhen, das Ag-Gitter aufgelockert ist. Ein experimentelles Anzeichen für diese Auflockerung ist die von Vf. beobachtete Tatsache, daß die Bruchdehnung bei allen Legierungen niedrig liegt, deren AW. hoch ist. Noch überzeugender ist der Vgl. mit Befunden von SEITH, wonach die aus der Diffusionsgeschwindigkeit erhaltliche Ablösungsarbeit der hier verwendeten Zuschlagatome im Ag tatsächlich mit steigender El.-Konz. abnimmt. — Über beobachtete Diskontinuitäten beim Überschreiten der Homogenitätsgrenze soll später berichtet werden. (Naturwiss. 31. 345—46 16/7. 1943. Piräus, Griechenl., Inst. für Chem. u. Landwirtschaft. „Nikolaos Kanello-poulos“, Abtlg. für anorgan., physikal. u. katalyt. Chem.)

REITZ

J. Arvid Hedvall und Gunnar Ekwall, *Die Geschwindigkeit der Trübung von Metallen unter dem Einfluß von Ultraschallwellen. Mit einer Beschreibung der Ultraschallapparatur.* Vf. untersucht den Einfl. von Ultraschallwellen auf die Rk. von Gasen mit Metalloberflächen. Untersucht wurden die Bldg. von CuJ auf blankem Cu-Blech in J₂-Dampf bei gewöhnlicher Temp. u. die Oxydation von Fe mit O₂ bei 300°. In beiden Fällen war ein deutlicher Einfl. auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen. So nimmt die Schichtdicke x von CuJ mit der Zeit t zu nach $x^2 = 0,29 t$ ohne bzw. $x^2 = 0,63 t$ mit Ultraschall. Im 2. Fall ist der Zusammenhang zwischen x u. t etwas komplizierter: $t = 0,004 (e^{31,2x} - 1)$ ohne bzw. $t = 0,004 (e^{28,0x} - 1)$ mit Ultraschall. Die Schichtdicken werden in beiden Fällen opt. gemessen. Die verwendete Ultraschallapp. (Verwendung eines Piezoquarzes) wird ausführlich von **Konstantin Dahr** beschrieben. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A. 18. Nr. 11. 1—25. 9/2. 1944. Göteborg.) FUCHS

W. S. Tucker, *Die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit durch die Verwendung von geschlossenen Resonatoren und des Hitzdrahtmikrophons.* Vf. verwendet einen Doppel-HELMHOLTZ-Resonator zur Best. der Schallgeschwindigkeit (v). Sowohl Temp. als auch die Resonanzeinstellung werden mittels eines Hitzdrahtes in der Resonanzbrücke bestimmt. Die Brauchbarkeit der Meth. wird zunächst an Hand von v-Messungen an trockener Luft (I) zwischen 19 u. 104°, an CO₂ (II) bei 18,6° u. H₂ (III) bei 16° geprüft. Die Resonanzfrequenz f_r betrug bei I 202—233, bei II 158 u. bei III 796,5 Hz. Das Verhältnis v/f_r betrug bei I—III im Mittel 1,692. Die Meth. wird sodann auf Gasgemische angewendet. Untersucht wurden mit W.-Dampf gesätt. Luft (Partialdruck des W. 1,65—27,14 cm Hg) zwischen 19 u. 73,5°, mit Ac.-Dampf bei 17,2° gesätt. Luft und mit Acetondampf bei 16,5° gesätt. Luft. Aus den gemessenen v-Werten werden die Verhältnisse der spezif. Wärmen berechnet; Einzeldaten s. Original. (London, Edinburgh Dublin philos. Mag. J. Sci. [7.] 34. 217—35. April 1943.) FUCHS

A₁. Aufbau der Materie.

R. Daudel, *Anwendung der künstlichen Radioaktivität zur Molekülbestimmung und zum Studium chemischer Phänomene.* Kurze Inhaltsangabe eines Vortrags. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 41. 42—43. Jan./Febr. 1944.) REITZ

M. Goldhaber, *Kernspaltung durch Höhenstrahlen.* Eine Nebelkammeraufnahme von SNHA (C. 1:44. II. 1033, auf der vier Spuren von einer O-Kern-Zertrümmerung durch neutrale Höhenstrahlenteilchen zu sehen sind, wird vom Vf. erneut dahin diskutiert, daß zwei neue Teilchen entgegengesetzter Ladung neben den beiden Bruchstücken des O-Kerns auftreten. Die Teilchen haben nach ihrer Ionisation zu urteilen doppelte Elektronenladung u. eine M. von beträchtlich mehr als der zweifachen Elektronenmasse. Sie sind instabil, zerfallen in Elektronenpaare, von denen beide entweder positiv oder negativ geladen sind u. in diametral entgegengesetzter Richtung ausgesandt werden. In den sogenannten Sternen auf Photoplatten treten vielleicht derartige Teilchen auf. (Nature [London] 153. 221—22. 19/2. 1944.) KOLHÖRSTER

Harold Spencer Jones, *Metalle in den Sternen.* Zusammenfassender Überblick über die spektroskop. Forschung in der Astrophysik. (J. Inst. Metals 70. 175—96. Mai 1944.) ERBE

Joseph Janin, *Über die laboratoriumsmäßige Anregung der grünen Linie des Nords.* Vf. untersucht das Entladungsspektr. in Stickstoff, der eine sehr geringe Menge Sauerstoff enthält. Außer den Banden des ersten u. zweiten positiven Syst. des Stickstoffs wird die verbotene Linie des Sauerstoffs ¹D₂ — ¹S₀ λ = 5577 Å beobachtet. Sie erscheint mit einer ziemlich großen Intensität in der Mitte einer diffusen Bande, die sich von 5567—5583 Å erstreckt. Diese Bande wird einem drei- oder mehratomigen Mol. zugeschrieben, über dessen Natur nur gesagt wird, daß es ein Stickstoffoxyd, N₂ oder O₂ sein kann. Die verbotene O I-Linie ³P₂ — ¹S₀ wurde bislang auf den Aufnahmen

nicht gefunden, da sie von der sehr intensiven N_2 -Bande $\lambda = 2977 \text{ \AA}$ verdeckt wird. Die Existenz wird allerdings in Zweifel gezogen. (J. Physique Radium [8.] 5. Suppl. 14. April 1944.)

A. Ja. Driwing, A. W. Mironow, W. M. Morosow und I. A. Chwostikow, *Erforschung der optischen und physikalischen Eigenschaften der natürlichen Nebel*. Es werden Beobachtungsangaben über die Polarisation des durch den Nebel unter verschied. Winkeln zerstreuten Lichts u. über die Absorption des Lichtes in natürlichem Nebel angeführt. Diese Ergebnisse stimmen mit den theoret. Daten nicht überein. Zur Erklärung dieser Abweichung zwischen Beobachtung u. Theorie wird eine Hypothese über das Vorhandensein von „submikroskopischen“ Tropfen im Nebel vorgeschlagen. (Известия Академии Наук СССР. Серия Географическая и Геофизическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géogr. géophysique] 1943. 70—82. Inst. f. theoret. Geographie, Akad. d. Wissenschaften d. UdSSR.)

TROFIMOW

R. de Malleman, P. Gabiano und F. Guillaume, *Absolutmessung der magnetischen Drehung (Verdet Konstante) von Wasser*, Mit der Apparatur, die bereits früher (Ann. Phys. 1933. 68) beschrieben ist, werden Präzisionsmessungen der magnet. Drehung von W. u. deren Wellenlängenabhängigkeit durchgeführt. Mit einer 6 m langen Meßzelle u. mit einem von 28 Amp. erzeugten Magnetfeld kann die Drehung mit einer Genauigkeit von 10_{00} angegeben werden. Es ergibt sich für 20° die Drehung A in cm, die spezif. Drehung $[A]$ u. die mol. Drehung $[A]_M$

$\lambda \mu$	A cm	$[A]$	$[A]_M$
578	$3,971 \cdot 10^{-6}$	$3,978 \cdot 10^{-6}$	$71,68 \cdot 10^{-6}$
546	4,488	4,496	81,01
492	5,670	5,680	102,35
436	7,394	7,407	133,47

Die Angaben stimmen mit den bisher als beste geltenden von ROGER u. WATSON (Proc. Roy Soc. 58. [1895] 234) mit weniger als 10_{00} Abweichung überein. (J. Physique Radium [8.] 5. 41—44. März 1944. Nancy, Inst. für Physik.)

BORCHERT

O. Kratky, *Bemerkungen zur kurzen Originalmitteilung: „Ein Filter-Differenz-Verfahren zur Erzielung monochromatischer Röntgendiagramme“ von O. Kratky*. (Vgl. C. 1944. I. 1362.) Kurze Berichtigung zu der l. c. zitierten Arbeit des Verfassers. (Naturwiss. 31. 442. 10/9. 1943. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für physikal. Chemie u. Elektrochemie.)

GOTTFRIED

Hans Mahl und Iwan N. Stranski, *Zur Frage der Blockstruktur von Cadmium-einkristallen*. An Hand von elektronenmikr. Abdruckaufnahmen der Oberfläche von aus der Schmelze gezüchteten u. aus dem Dampf weitergewachsenen Cd-Einkristallen wird gezeigt, daß die dabei auftretende Blockstruktur als eine Wachstumsstörung im Sinne von SIMEKAL zu deuten ist, u. zwar als eine indirekte Folge der Ausscheidung von Schmelzbeimengungen. Der prim. Vorgang ist dabei die Beimengungsausscheidung längs einer Basisschichtberandung. Die Schichtung erscheint als Folge dieser Ausscheidung, indem der über die Ausscheidung hinweg wachsende Krystall seine Koizidenz mit der wieder erreichten Krystallunterlage im allg. verliert. (Z. Metallkunde 35. 147—51. Juli 1943. Berlin, Forsch.-Inst. d. AEG u. Breslau, Univ.)

KLEVER

W. Kistler, *Untersuchung über die rasche Deformation von Aluminium*. Von Al-Tuben, die nach dem „Kaltspritzverfahren“ hergestellt wurden, wurden die innerkrystallinen Vorgänge röntgenograph. untersucht u. die Festigkeitseigg. bestimmt. Ergebnisse: Feinkrystalline anisotrope Textur, Krystallitgröße $20-40 \mu$, [112]-Richtung der Krystallite bevorzugt parallel zur Tubenachse, [110]-Ebene parallel zur Tangentialebene an die Tubenwand gelegen; innere Reibung relativ zur krit. Schubspannung gering, Verfestigungsparameter viermal kleiner als derjenige, der bei stat. Zugvers. an Al gemessen wird. Die bei der raschen Deformation auftretende starke Erwärmung ist die Ursache für die bes. plast. Eigenschaften. (Helv. physica Acta 16. 418—9. 20/10. 1943. Zürich, E. T. H.)

FUCHS

R. Fichter, *Eigenstressungen in Aluminiumlegierungen*. Die rechner. Behandlung des „Abdrehverfahrens“ zur Best. der Eigenstressungen in Metallen (hier speziell in der aus Al + Cu + Mg bestehende Legierung Avional) ergibt den Spannungsverlauf als Funktion des Radius in einem Zylinder. Die experimentelle Unters. des Zusammenhangs zwischen innerer Spannung u. Temp. vor dem Abschrecken ergab ein Spannungsmaximum bei etwa 430° . Prüft man bei verschied. Temp. des Abschreckwassers, so nehmen die Spannungen mit steigender Temp. ab. Einzelheiten werden nicht mitgeteilt. (Helv. physica Acta 16. 422—23. 20/10. 1943. Neuhausen.)

FUCHS

Hermann Kästner, *Wechselwirkung von Aushärtung und Verformung bei einer Aluminium-Kupfer-Magnesium-Legierung*. (Vgl. C. 1944. II. 397.) Es wurde der Einfl.

einer Reckung auf die Festigkeitseigg. einer Al-Cu-Mg-Sonderlegierung mit niedrigem Cu- u. erhöhtem Si-Gehalt wird vorausgegangen oder nachfolgender Kalt- bzw. Warmauslagerung eingehend untersucht. — Die gegenseitige Beeinflussung der sich überlagernden Vorgänge führte zu der Anschauung, daß Kaltverformung u. Kalt-aushärtung im Gitter artverwandte Änderungen u. Wirkungen hervorrufen. Es wurde versucht, die beobachteten Erscheinungen auf der Grundlage der bis jetzt vorliegenden Erkenntnisse über den Mechanismus der Verfestigung durch Aushärtung u. Verformung zu deuten. (Z. Metallkunde 36. 49—62. März 1944.) SCHAAL

A. T. Little, G. V. Raynor und W. Hume-Rothery, *Die Zusammensetzung der Magnesium-Mangan-Zink-Aluminium-Legierungen bei 0—5% Magnesium, 0—2% Mangan und 0—1% Zink*. IV. *Das Zustandsschaubild unterhalb 400 C.* Die Struktur der Al-reichen Mg-Mn-Zn-Al-Legierungen ist in dem (528)-Bereich bei Temp. unterhalb 400° untersucht worden. Um diese Strukturen zu erfassen war es notwendig, die Legierungen mit höheren Geh. von lösl. Elementen zu untersuchen. Ein Teil des tern. Syst. Mg-Zn-Al ist eingehend aufgestellt worden. Die $\alpha/\alpha + \text{T}$ -Phasengrenze ist von der Form $[\text{Mg}] \cdot [\text{Zn}] = \text{K}$, wobei die Konstante K die Gleichung $\frac{d \log K}{d \Theta} = \frac{Q}{Q - \Theta^2}$ erfüllt, Θ ist die absol. Temperatur. Diese Beziehungen erlauben die Phasengrenze bei verschied. Temp., ausgenommen bei niedrigem Zn-Geh., zu berechnen. Verss. mit Legierungen mit 20 u. 60% Al zeigen, daß Legierungen vom $(\alpha + \text{MgZn}_3)$ -Typ gebildet werden, wenn der Al-Geh. niedriger ist. Bei hohen Al-Geh. bildet sich unter n. Glühbedingungen die MgZn_3 -Phase nicht. In dem bin. Syst. Al-Zn spaltet sich die feste Lsg. des α -Mischkristalls in 2 flächenzentrierte kub. Strukturen verschied. Zusammensetzung. Graph. u. rechner. Methoden zur Best. der Phasengrenzen im quatern. Syst. werden aufgeführt. (J. Inst. Metals 69. 467—84. Nov. 1943.) SCHAAL

K. W. Andrews und W. Hume-Rothery, *Die Zusammensetzung der Silber-Magnesiumlegierungen im Bereich von 0—40 Atomprozent Magnesium*. Das Zustandsschaubild des Syst. Ag-Mg ist in dem Bereich von 0—40 At.-% Mg untersucht worden. Die α -Liquidus- u. -Soliduslinien sind genau bestimmt worden u. die $\alpha/\alpha + \beta'$ - u. $\alpha + \beta'/\beta'$ -Grenzen bei Temp. über 300°. Einige Anhaltspunkte für das Vorhandensein einer Überstruktur in der α -Phase bei 25 At.-% Mg in langsam abgekühlten Legierungen oder in bei niederen Temp. geglühten Legierungen konnten beobachtet werden. Die eutekt. Zus. $\alpha + \beta' \rightleftharpoons \text{Liq.}$ liegt bei $33,4 \pm 0,2$ At.-% Mg u. steht in einem genauen Verhältnis von 2 Atomen Ag zu 1 Atom Mg in Übereinstimmung mit der Hypothese von STOCKDALE von ganzzahligen Verhältnissen. (J. Inst. Metals 69. 485—93. Nov. 1943.) SCHAAL

A. J. Cook und F. W. Jones, *Die spröde Phase des Systems Eisen-Chrom*. Grenzen der σ -Phase. In den reinen bin. Legierungen ist die α -Phase bei Temp. über 820° stabil. Bei Temp. unterhalb derselben entsteht die σ -Phase bei 50% Cr. Bei 600° bildet sich die σ -Phase häufig in Legierungen, welche zwischen 26 u. 71% Cr enthalten, also einem Zusammensetzungsereich, der viel größer ist als von früheren Beobachtern angegeben wurde. Die Legierungen sind reine σ -Phasen zwischen 44 u. 50% Cr. In dem Temp.-Bereich von 770—820° scheint sich eine Hysterese in gewissen Legierungen auszubilden, die etwas weniger als 50% Cr enthalten. Die Endstruktur dieser Legierungen verändert sich nur wenig von der inneren Struktur bei sehr langen Zeiten, wenn innerhalb dieses Temp.-Bereiches gegläht wird. (Iron and Steel 17. 85—85. 21/10. 1943.) SCHAAL

Erich Scheil und Gerhard Beinacher, *Elastizitätsmodul und Dämpfung irreversibler Eisen-Nickel-Legierungen*. Die γ/α -Umwandlung einiger irreversibler Eisen-Nickel-Legierungen mit 10—29% Ni wird durch gleichzeitige Messung des Elastizitätsmoduls u. der Dämpfung untersucht. Die Abhängigkeit vom Ni-Geh. zeigt eine doppelte Vorzeichenumkehr der durch die Umwandlung hervorgerufenen Änderung des Elastizitätsmoduls. Bei reinem Eisen u. Legierungen mit einigen Prozent Ni, sowie bei solchen mit 15—29% Ni findet der Übergang vom γ - zum α -Zustand unter Erniedrigung, bei Legierungen mit etwa 10—15% Ni unter Erhöhung des Elastizitätsmoduls statt. Mit zunehmenden Ni-Geh. wird sowohl der Elastizitätsmodul des α - wie der des γ -Eisens erniedrigt. Durch die γ/α -Umwandlung erfolgt eine Erhöhung der Dämpfung des α -Mischkristalls, die nicht ihm selbst eigen ist, sondern eine Begleiterscheinung des Umwandlungsvorganges darstellt, was aus dem Auftreten einer Erholung der α -Mischkristalle hervorgeht. Die Dämpfungserhöhung durch die α/γ -Umwandlung entspricht derjenigen durch eine plast. Verformung. Beide sind wahrscheinlich durch die bei diesen Vorgängen auftretenden Gitterstörungen bedingt. (Z. Metallkunde 36. 63—69. März 1944.) SCHAAL

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

K.-H. Hellwege, *Zur Ausmessung atomarer Strahlungsquellen in Krystallen. II. Berechnung der Absorptionsverteilung für Dipolstrahlung und Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten.* (I. vgl. C. 1942. II. 2236.) Die l. c. mitgeteilten qualitativen Überlegungen über die Polarisation der linienhaften Absorption von Krystallen mit Ionen der seltenen Erden werden nun quantitativ durchgeführt. Die einzelnen atomaren Dipole werden in bezug auf ihre Absorption als voneinander unabhängig u. in bezug auf ihre Strahlungsfelder als HERTZsche Dipole vorausgesetzt. Ferner wird die Absorption so schwach angenommen, daß die einfallende Lichtwelle für alle D'pole einer Schär noch prakt. dieselbe Amplitude hat. Mit Hilfe der Rechnungen lassen sich die Übergangswahrscheinlichkeiten als richtungsunabhängige Größen experimentell bestimmen. Dazu sind bei opt. zweiachsigen Krystallen 3, bei opt. einachsigen Krystallen 2 Messungen u. bei opt. isotropen Körpern 1 Messung nötig. Ferner erhält man so experimentelle Aussagen über die durch 2 Winkel definierte Richtung der absorbierenden Dipole im Krystall. Die Überlegungen werden experimentell an dem opt. einachsigen hexagonalen Krystall $Nd_2Zn_3(NO_3)_{12} \cdot 24 H_2O$ geprüft (Messungen mit linear polarisiertem u. mit unpolarisiertem Licht an den Liniengruppen D, D' u. E bei 80° absol.) u. daraus die Übergangswahrscheinlichkeiten u. die Struktur der Dipolscharen bestimmt. (Z. Physik 121. 588—603. 24/8. 1943. Göttingen, Univ., 2. Physikal. Inst.)

FUCHS

A. van Itterbeek und Joz. Spaepen, *Messungen über die Dielektrizitätskonstante von einigen nichtpolaren Gasen (H_2 , D_2 , He, O_2 und Luft) und von CO zwischen gewöhnlicher Temperatur und 20° absol.* Mit der C. 1943. II. 546 beschriebenen Meth. wurde die DE. mehrerer Gase bei verschied. Temp. u. Drucken gemessen. Für die unter Verwendung des 2. Virialkoeff. B berechnete Mol.-Polarisation P wurde für die in () genannten Temp. erhalten: CO_2 7,46 (287,7° absol.), O_2 4,04 (292,6), 4,02 (89,9), H_2 1,98 (292,2), 1,96 (90,35), 2,01 (20,3), D_2 2,02 (293,3), 1,99 (90,2), He 0,55 (293,3), 0,59 (90,2), 0,51 (20,38). Ein Einfl. des Druckes p auf P wurde für diese Gase nicht beobachtet, dagegen nimmt P von CO mit fallendem p etwas zu (z. B. bei 90° absol.: 5,52 bei 760 mm Hg, 5,61 bei 510, 5,63 bei 207, wobei beim letztgenannten Druck die P-Werte aber von 5,46—5,76 streuen). Das Dipolmoment von CO berechnet sich zu 0,11, die Polarisierbarkeit zu $1,88 \cdot 10^{-24}$. Für B von D_2 wurde aus den DE.-Messungen der Wert $-12,2$ berechnet. (Physica 10. 173—83. März 1943. Leuven (Belgien), Naturkundig. Labor.)

FUCHS

Hans Vollmar, *Über die Grenzen der Anwendbarkeit der Immersionsmethode für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten bei großoberflächigen festen Stoffen.* Mit der von KNOKE (vgl. C. 1937. II. 2870) verwendeten App. wurde die DE. ϵ von Kieselgel verschied. Herkunft (I) u. von Bleicherde (II) nach der Immersionsmeth. bestimmt. Die bin. Vergleichsflüssigkeitgemische bestanden aus Bzl., n-Heptan u. Cyclohexan als Bestandteilen niedriger DE. u. aus Chlorbenzol, Nitrobenzol, Dichloräthan u. Aceton als Bestandteilen hoher DE. Im Gegensatz zu den Messungen an anderen pulverförmigen Substanzen (z. B. NaCl, $CuSO_4$, Seesand) konnten so für I u. II keine eindeutigen ϵ -Werte erhalten werden. Der erhaltene ϵ -Wert ist z. B. davon abhängig, ob zuerst die Komponente mit niedriger oder hoher DE. zugegeben wird. Für I wurden so Werte erhalten, die zwischen 3,5 u. 9,2 liegen. Die Immersionsmeth. ist hier also völlig unbrauchbar. Die Ursache liegt darin, daß an I u. II Adsorptions-, Verdrängungs- u. Quellvorgänge stattfinden, die den gemessenen ϵ -Wert je nach der Wahl der Meßfl., der Reihenfolge der Zugabe, der Beobachtungszeit usw. in verschied. Weise beeinflussen. Dieses negative Ergebnis kann aber umgekehrt dazu dienen, solche Vorgänge an festen Systemen zu studieren. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50. 150—52. Juni/Juli 1944. Wien, Univ., I. Chem. Labor.)

FUCHS

G. Malmföw, *Der Einfluß der Polarisation auf die elektrische Durchschlagsfestigkeit und deren Abhängigkeit von der Temperatur.* Vf. bestimmte die elektr. Durchschlagsfestigkeit F von Glimmer (I) u. KBr (II) für Gleich- u. Wechselstrom (bis 4000 Hz). Die für I bei Gleichstrom erhaltenen F-Werte sind durch Polarisationserscheinungen beeinflußt, u. zwar sind diese Werte wesentlich größer als die für Wechselstrom gefundenen. Ab 50 Hz aufwärts ist F unabhängig von der Frequenz. F von II ist zwischen 220 u. 300° absol. für 50 Hz unabhängig von der Temperatur. Die Polarisationserscheinungen werden auf die Anwesenheit von Ionen (Verunreinigungen) zurückgeführt. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. B. 30. Nr. 1. 1—8. 1/II. 1943.)

FUCHS

H. G. MacPherson, *Der Verbrauch der positiven Bogenlampenkohle.* Der Verbrauch der positiven Kohle eines in Luft brennenden elektr. Lichtbogens rührt teils von Oxydation, teils von Verdampfung her. Die Oxydation findet vorzugsweise an den Seiten

der Kohle statt u. führt zu einer Verjüngung, die $\frac{1}{2}$ bis $\frac{5}{8}$ des ursprünglichen Durchmessers beträgt. Der Krater kommt fast ausschließlich durch Verdampfung zustande. Diese ist abhängig vom C-Dampfdruck an der Krateroberfläche u. der Diffusion. Letztere wurde berechnet auf Grund der Annahme, daß sie gleich der bei der Verdampfung eines fl. Tropfens vom selben Durchmesser wie der Krater ist. Die absoluten Werte der Verbrauchsgeschwindigkeit sind in Übereinstimmung mit der Hypothese, daß die Oberflächentemp. des Kraters der positiven Kohle bei oder nahe bei der Sublimationstemp. der Kohle liegt. (J. Soc. Motion Picture Engr. 38. 235—39. März 1942. Fostoria, Ohio, Nat. Carbon Co.)

KURT MEYER

I. Je. Tamm und W. L. Ginsburg, *Theorie der elektromagnetischen Prozesse in geschichteten Kernen*. Vff. betrachten das Verh. im elektromagnet. Feld eines Kernes, der aus parallelen, durch dielektr. Zwischenschichten voneinander getrennten Eisenblechen besteht. Die Maße des Kernes sind im Vgl. zur Wellenlänge als klein zu betrachten. Es werden Gleichungen u. Grenzbedingungen für das mittlere Feld im Kern u. außerhalb desselben festgelegt. Es wird die mittlere Induktion des magnet. Feldes im ellipsoidalen schichtigen Kern, die Selbstinduktion u. der Widerstand der Wicklung mit schichtigem Kern u. desgleichen die im letzteren entwickelte Wärme berechnet. (Известия Академии Наук СССР. Серия Физическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. physique] 7. 30—51. 1943. Physikal. Inst. der Akad. f. Wissenschaften.)

A. TROFIMOW

Denise Bézier, *Elektrochemische Studie über die Ausfällung von Ferrihydroxyd*. Der p_H -Wert von Lsgg. von $Fe(ClO_4)_3 + HClO_4$ bei Zugabe von Lauge wird im Gebiet zwischen $n/10$ u. $n/10\,000$ potentiometr. ermittelt. Der p_H -Wert der totalen Ausfällung von $Fe(OH)_3$ wird zu 3,7 ermittelt. Das Löslichkeitsprod. $[Fe^{+++}] \cdot [OH^-]^3$ wird zu ca. 10^{-37} berechnet im Einklang mit Bestimmungen anderer Autoren. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5.] 10. 329—34. Juli/Aug. 1943. Laboratoire de Chimie analytique de l'Ecole de Physique et Chimie industrielles.)

K. SCHAEFER

E. F. Orlemann und I. M. Kolthoff, *Die Reduktion von Jodat und Bromat in saurer Lösung an der Quecksilbertropfenelektrode*. Die Red. von Bromat u. analog Jodat vollzieht sich in saurer Lsg. nach der Bruttogleichung: $BrO_3^- + 6H^+ + 6e = Br^- + 3H_2O$. Die Wellenhöhe ist daher auch von der Konz. der Wasserstoffionen abhängig. In verd. Lsgg. starker Säuren werden zwei Wellen erhalten, u. zwar dann, wenn die H^+ -Konz. kleiner ist als die 2,0fache Jodat- bzw. 2,3fache Bromatkonzentration. Der Diffusionsstrom der ersten Welle ist einer Wasserstoffwelle bei derselben H^+ -Konz. gleich. In gepufferten Lsgg. mit einem p_H zwischen 1 u. 5,5 wird die Beziehung $\pi = 0,06 - 0,12 p_H + 0,12 \log(i_a - i)$ für Jodat gefunden. Die Bromatwelle mit einem p_H zwischen 1 u. 3 wird dargestellt durch $\pi = -0,113 - 0,27 p_H + 0,158 \log(i_a - i)/i$. Das Halbwellenpotential ist von der Tropfzeit abhängig, nicht dagegen von der Bromat- bzw. Jodatkonzentration. Als bestimmender Schritt bei der Bromat- u. Jodat-Red. wird die Anlagerung eines Elektrons an das $HBrO_3$ - bzw. HJO_3 -Mol angesehen. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1044—52. 8/5. 1942. Minneapolis.)

I. SCHÜTZA

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

André Fournier, *Thermodynamik in flüssigen Phasen*. Es wird berichtet über die Ergebnisse von Thermodynamikmessungen in Fl. (LUDWIG-SORET-Effekt), die mit Hilfe einer dem CLUSTRUS-DICKELschen Trennrohr analogen Anordnung erhalten worden waren. Zur Unters. kamen neben Gemischen von *Isoamylalkohol* mit *tert. Amylalkohol* bzw. *Athylacetat* wss. Lsgg. von *Aceton*, *Saccharose*, *Glycerin*, *KOH*, *LiOH*, *KCl*, *NaCl*, *ZnSO₄* u. *KNO₃*. Die Ergebnisse werden an Hand kinet. u. hydrodynam. Überlegungen diskutiert. (J. Physique Radium [8.] 5. 45—48. März 1944. Sorbonne, Laboratoire de Physique.)

K. SCHÄFER

Max Hottinger, *Die Änderung der durch Leitung und Strömung bedingten Wärmeübergangszahl zwischen warmer Luft und kalten Flächen bei Kondenswasserniederschlag einerseits und Wasserverdunstung andere seits*. Es wird eine Zusammenstellung der Formeln zur Berechnung des Wärmeüberganges durch Leitung u. Strömung gegeben. Es zeigt sich, daß sich die Übergangszahlen bei W.-Kondensation erhöhen, bei W.-Verdunstung verkleinern. Zum Schluß werden einige Anwendungen an prakt. Beispielen gezeigt (Wärmeübergang aus einem Raum von 20° bei verschied. Feuchtgraden der Luft an eine lotrechte Fläche bzw. an ein waagrechtes Rohr mit verschied. Oberflächentemp.; Luftkühlung in einem Trockenkühler; unmittelbare Luftkühlung an Eis.) (Schweiz. techn. Z. 1944. 337—42. 22/6. 1944. Zürich, Eidg. Techn. Hochschule.)

KLEVER

F. Michaud, *Die freie Energie von Reaktionen zwischen gelösten Stoffen*. Der Einfl. eines Lösungsm. auf die freie Energie einer Rk. zwischen gelösten Stoffen wird unter Verwendung der DUHEM-MARGULESSchen Beziehung untersucht, wobei sich die folgende Regel ergibt: Ein Lösungsm. begünstigt eine Rk., ist ohne Wrkg. auf dieselbe oder strebt sie umzukehren, je nachdem ob der Teildruck des Lösungsm. vor der Rk. (wenn es die Ausgangsstoffe enthält) höher, gleich oder niedriger ist als nach der Rk. (wenn es die Reaktionsprodd. enthält). In einfachen Fällen (z. B. Aufhebung oder Eintritt einer Solvatation bei Gültigkeit des RAOULTSchen Gesetzes) läßt sich die Änderung der freien Energie numer. berechnen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 41. 1—5. Jan./Febr. 1944.) REITZ

W. A. Roth, *Die Bildungs- und Lösungswärmen der Halogenwasserstoffe*. Die Bildungswärme von HBr wird neu bestimmt, wobei das bei der Umsetzung von $N_2H_4 \cdot 2HCl$, aq mit $2Cl_2$ zu N_2 u. $6HCl$, aq erhaltene Resultat von 153,7 kcal u. das entsprechende $N_2H_4 \cdot 2HCl$, aq + $4Br = N_2 + 2HCl$, aq + $4HBr$, aq + 107,2 kcal benutzt wird. Der neue Wert liegt näher bei dem klass. Wert von BERTHELOT als frühere Bestimmungen des Vf.; deren Fehler wird auf ein analyt. Versehen zurückgeführt. Eine weitere Diskussion ergibt als wahrscheinlichste Weite der Verbrennungswärmen von HBr + 7,84 kcal; von HJ — 6,09 kcal. Weiter wird darauf hingewiesen, daß die Lösungswärme von HCl, HBr u. HJ nicht die früher behauptete Abnahme bei zunehmender Verdünnung zeigen. Aus der neu ermittelten Lösungswärme des $AgNO_3$ von — 5,59 kcal, der Fällungswärme mit HCl u. der Bildungswärme von HCl folgt die Bildungswärme des festen $AgNO_3$ zu 28,85 kcal. Für die spezif. Wärme der Lsgg. von $AgNO_3$ werden Interpolationsformeln angegeben. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50. 107—10. April/Mai 1944.) K. SCHÄFER

W. A. Roth, *Beitrag zur Thermochemie des Hydrazins*. Es wird darauf hingewiesen, daß die Umsetzungen von $N_2H_4 \cdot 2HCl$ mit Cl_2 u. Br bequemer als Verbrennungen zu Werten der Bildungswärme des $N_2H_4 \cdot 2HCl$ führen. Aus den erhaltenen Zahlenwerten einer früheren Arbeit (vorst. Ref.) folgt für die Bildungswärme von $N_2H_4 \cdot 2HCl \cdot 1262H_2O$ ein Wert von 83,2 kcal bzw. von 82,7 kcal, wenn mit Brom umgesetzt wird. Als Lösungswärme des festen Salzes ergeben sich — 6,06 kcal bei einer Verd. von 1000 Mol H_2O . Für die spezif. Wärme der Lsgg. von $N_2H_4 \cdot 2HCl$ wird eine Interpolationsformel angegeben. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50. 111—12. April/Mai 1944. Freiburg i. Br., Thermochem. Forschungsstelle, Medizin. Univ. Klinik.) K. SCHÄFER

A₁. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

Raphael Ed. Liesegang, *Scheinoptik bei Capillarerscheinungen*. III. (I. vgl. C. 1943. II. 806.) Durch zungenförmig ausgeschnittene Enden von Filtrierpapieren lassen sich beim Eintauchen in W. u. Auftragen verschied. Farbstofflsgg. in Tropfenform Strömungen u. Capillarerscheinungen feststellen. Von wasserlös. Farbstoffen wurden verwendet: *Malachitgrün*, *Fuchsin S*, *Trypanrot*, *Trypanblau*. Auch seitliche W.-Zuflüsse wurden angebracht u. die Erscheinungen untersucht. Vf. bespricht die einzelnen Versuchsanordnungen u. Ergebnisse. Zum Verständnis der entstehenden Bilder weist Vf. auf das im Sinne von HÜTTIG vorhandene „Erinnerungsvermögen“ hin. (Kolloid-Z. 107. 128—29. Mai 1944. Bad Homburg v. d. H., Inst. für Kolloid-u. Bäderforschung.) BOYE

Kenneth Tomlinson, *Kontaktwinkel und ihre Anwendungen*. Es werden zunächst besprochen die Adhäsions- u. Benetzungsarbeit sowie die Hysteresis. Die Anwendungen werden erwähnt im Hinblick auf die Flotation von Mineralien u. auf das Benetzen, weiter auf das Wasserdichtmachen von Geweben. Schließlich wird noch das Vork. der Kontaktwinkel in der Natur besprochen. (Paint Manufact. 14. 103—5. April 1944.) BOYE

A. Mareelin, *Die Zwischenfilme. Die drei Bereiche der Schmierung*. Es wurde ein von den üblichen Typen abweichendes Friktiometer konstruiert; damit wurden beim Schmierfilm drei verschied. Zustände ermittelt. Ein durch den App. selbsttätig aufgenommenes Friktiogramm läßt erkennen, daß z. B. bei einem Mineralöl mittlerer Zähigkeit das Reibungsmoment ständig wächst u. einen Maximalwert erreicht, wenn die Rotationsgeschwindigkeit des App. durch das Maximum geht. Die Schmierung ist dann ausschließlich von hydrodynam. Charakter. Bei abnehmender Geschwindigkeit des App. nimmt die Reibung wieder ab u. erreicht einen kleinsten Wert. Die Bereiche vor der hydrodynam. Reibung u. nach ihr stellen die Schmierung durch einen fl. Film geringster Dicke dar. Dieser Film wird sofort nach dem Anfahren des App. gebildet u. erst kurz vor dem Anhalten zerstört. Im ersten Bereich der Diagramme werden die Schichtfilme festgestellt. Sie sind vergänglich, u. es genügen kleine Unterschiede in der Geschwindig-

keit, um den Reibungskoeff. von einem höheren zu einem niederen Niveau springen zu lassen. Die Dicke eines solchen Schichtfilms in einem Explosionsmotor wurde zu etwa 3μ ermittelt. Im zweiten Bereich, dem stabilen fl. Film, gelangt man zu Dickenwerten von $1,5-0,1 \mu$. Zur Messung ist der „Mikrofilmmesser“ konstruiert worden. Der 3. Bereich, die hydrodynam. Reibung, wird durch die Viscosität des Schmiermittels bestimmt. Die zähesten Schmiermittel ergeben die größten Dicken des fl. dünnsten Filmes. Die Dicke nimmt ab mit der Viscosität, wenn die Temp. ansteigt. Die Schmiermittel können bei genügend hoher Temp. als homogene Fl. freier Moll. angesehen werden. Die Eigg. bei niederen Temp. hängen ab von der Bldg. von „Molekülmotiven“, d. h. von der Bldg. von hochgradigen Polymeren, die durch die Steigerung der Temp. oder des Druckes dissoziiert werden. Von diesem Gesichtspunkt werden drei Klassen von Schmiermitteln unterschieden: A. Die Moll. bleiben bei niedriger Temp. frei (Bzn., Petroleum). Der hydrodynam. Mechanismus funktioniert erst bei hoher Geschwindigkeit, der fl. Minimalfilm bildet sich nicht. B. Die Moll. bilden bei niedriger Temp. freie unabhängige „Motive“, der fl. Minimalfilm bildet sich gleich nach dem Start. (Schmiermittel.) C. Die Moll. bilden bei geringer Temp. gebundene „Molekülmotive“ (verd. Lsgg. von Stoffen, die in konz. Lsg. Gele bilden, wie Bentonit), der hydrodynam. Mechanismus erscheint bei geringer Geschwindigkeit, fl. Minimalfilm ist nicht vorhanden. Weiter wird dann festgestellt, daß der Viscositätskoeff. eines Schmiermittels bei einer bestimmten Temp. keine unveränderliche Größe darstellt. Versuchsanordnung ist gegeben. Es wird auf die Anwendung der drei Bereiche eingegangen, u. die Verhältnisse bei Wellenlagern, Kolben u. Zahnrädern werden dargelegt. (Kolloid-Z. 106. 140—50. Febr. 1944. Frankreich, Paris, Centre National de la Recherche Scientifique.) BOYE

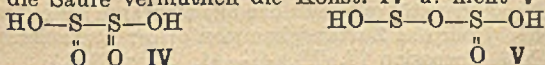
Peter Brauer und F. Horst Müller, *Über Gasadsorption an Kupferoxydul und dessen elektrische Eigenschaften*. Es wird die W.-Menge gemessen, die von Cu_2O (I) bei bestimmter Änderung des W.-Dampfdruckes aufgenommen oder abgegeben wird. I wurde aus Cu durch Glühen in Luft bei etwa 950° als grobkristalline Platte gewonnen. Nach Pulverisierung hatte das Präp. A eine spezif. Oberfläche von 160 u. Präp. B eine solche von 820 qem/g I . A diente nur zu orientierenden Versuchen. Aus den Ergebnissen wird erkannt, daß die aufgenommene oder abgegebene W.-Menge größenordnungsmäßig einer den Krystall bedeckenden monomol. Schicht entspricht oder auch etwas darunter bleibt. Die Ergebnisse deuten tatsächlich auf das Vorhandensein einer gewöhnlichen Adsorption hin. Der große u. eigentümliche Einfl. auf die elektr. Eigg. ist also nicht die Folge einer bes. großen u. das gesamte Vol. betreffenden W.-Aufnahme des Krystalls, sondern besteht in einer eigentümlichen elektr. Rk. des Krystalls auf eine n. Adsorption. Im Mittel kommt etwa gerade ein W.-Mol. auf eine in der Oberfläche liegende Fläche des Elementarwürfels. Bei n. Temp. würde also die Adsorption von 10^4 W.-Moll. etwa ein positives Loch in seiner Wrkg. kompensieren. (Kolloid-Z. 107. 129—31. Mai 1944. München, T. H., Inst. f. Physik, u. Leipzig, Univ., Inst. f. Physik.) BOYE

B. Anorganische Chemie.

Margot Goehring, *Über zwei isomere Formen der Sulfoxylsäure*. Derivv. der Sulfoxylsäure (I) wie die Ester S(OR)_2 , Amide $\text{S(NH}_2)_2$ u. die Schwefel(II)-halogenide reagieren in wss. Lsg. mit Schwefliger Säure oder Thioschwefelsäure unter Bldg. von Tri- bzw. Pentathionsäure. Unter Annahme einer symm. Form der I, des Schwefel(II)-hydroxyds, S(OH)_2 (Ia), als gemeinsames Zwischenprod. dieser Rkk. lassen sich die Umsetzungen nach den Gleichungen $\text{S(OH)}_2 + 2 \text{HSO}_3' \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6'' + 2 \text{H}_2\text{O}$ u. $\text{S(OH)}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3'' + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{S}_6\text{O}_{11}'' + 2 \text{H}_2\text{O}$ formulieren. Die andere Gruppe von Derivv., wie *Rongalit* (II) u. *Kobaltsulfoxyalat*, CoSO_2 , (III) reagiert jedoch anders. Mit SO_3'' u. HSO_3' gibt II zwar Trithionat, mit H_2SO_3 dagegen Hyposulfit, während mit $\text{S}_2\text{O}_3''$ in saurer Lsg. $\text{S}_2\text{H}_2\text{SO}_3$ u. nur wenig $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, in alkal. Lsg. aber H_2S neben SO_3'' entsteht. Die bei den letzteren Rkk. intermediär anzunehmende I kann zu Thioschwefliger Säure aufgeschwefelt werden. Im Gegensatz zu Ia reagiert die I aus II mit $\text{S}_2\text{O}_6''$ u. $\text{S}_6\text{O}_{11}''$ unter Bldg. von H_2SO_3 u. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Während sich H_2S mit Ia leicht umsetzt, wirkt er auf II nicht ein. Der I aus II kommt daher eine isomere Struktur, z. B.

$\text{H-S} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ (Ib), zu, die als Sulfinsäureform der I bezeichnet wird. Diese unsymm.

Form ähnelt in mancher Hinsicht im Verh. dem Bisulfition. III liefert mit $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nicht $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ wie ein Deriv. von Ia, sondern CoS ; offenbar leitet sich III also auch von der Form Ib ab. Da aus *Dithioniger Säure*, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, sehr leicht Derivv. von Ib entstehen, hat die Säure vermutlich die Konst. IV u. nicht V



(Naturwiss. 32. 42. Jan. 1944, Halle (Saale), Univ., Chem. Inst., Anorgan. Abt.) ERBE

H. Stamm und K. D. Wiebusch, *Zur Kenntnis des bei der Verbrennung von Schwefel entstehenden niederen Oxyds*. Das bei Verbrennung von S mit O_2 unter niedrigem Druck entstehende Polyschwefeloxyd vermag aus in Ameisensäure gelöstem HJ Jcd in einer Menge frei zu machen, die den bei der alkal. Hydrolyse gebildeten Mengen an Sulfid, Sulfid u. Thiosulfat in der Weise entspricht, daß eine oxydierende Wrkg. des Gesamtsauerstoffs des Polyschwefeloxyds auf HJ angenommen werden muß. Die Verb. verhält sich hierbei also genau so wie die thioschweflige Säure u. die symm. Sulf. oxylsäure (vgl. vorst. Ref.). (Naturwiss. 32. 42—43. Jan. 1944. Halle (Saale), Univ., Chem. Inst., Anorgan. Abt.)

ERBE

Erich Rabald, *Über die Hemmung der Selbstentzündlichkeit von gelbem Phosphor*. Die von STRAUB gemachte Beobachtung, daß bei Eintauchen in eine CuSO_4 -Lsg. der gelbe Phosphor die Fähigkeit zur Selbstentzündung verliert, wurde bestätigt. Eine 1%ige CuSO_4 -Lsg., die 5 Min. einwirkt, verhindert bereits die Selbstentzündung. Besser als reine CuSO_4 -Lsg. wirkt das tiefblau gefärbte Ammoniakkomplexsalz. Andere Metallsalze wie die Chloride, Nitrate u. Sulfate von Cd, Mg, Al, Zn u. Pb zeigen diese Hemmwirkung nicht, die Salze des Hg, Ag u. Au zeigen dagegen wahrscheinlich dieselben Eigg. wie das CuSO_4 . Die Ursache dieser Hemmwirkung steht noch nicht fest, wahrscheinlich findet anfangs eine dichte Belegung der Oberfläche mit Phosphid statt, was sich durch eine gleichmäßige Schwarzbraunfärbung zeigt. Dann wird der Belag durchbrochen, u. die Probe wird mit einem Mantel von schwerflüssigen sauren Substanzen überdeckt; an einzelnen mit Phosphid bedeckten Stellen erfolgt die weitere Oxydation. (Chemie 57. 11. 8/1. 1944. Mannheim.)

I. SCHÜTZA

Alfred Stock, *Die Chemie des Bors*. Kurzer Überblick, bes. auf Grund der Arbeiten des Vf. u. seiner Mitarbeiter. (Suomen Kemistilehti 16. Abt. A. 75—77. 31/10. 1943. Berlin-Dahlem. [Orig.: dtsh.])

ERBE

Adolf Ackermann, *Die Bildung organischer Substanz beim Lösen von Eisen*. Beim Lösen von Eisen, das C in Form von Eisencarbid gebunden enthält (weißes Roheisen), in stickstofffreien Säuren unter ungehindertem Zutritt von Luft bildet sich unter H_2 u. K.W-stoffentwicklung gegen Ende der Rk. ein weißer Nd., der im wesentlichen aus $2 \text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ besteht, daneben aber etwa 3,5% organ. Substanz enthält. Diese enthält neben O u. H auch C u. N im Verhältnis 1,8:0,5. Vf. macht wahrscheinlich, daß es sich bei dieser Substanz um eine Eiweißverb. handelt, deren C-Geh. aus dem Eisencarbid u. deren N-Geh. aus dem Luftstickstoff stammt. (Kolloid-Z. 106. 150—52. Febr. 1944.)

M. SCHENK

N. T. Belaiew, *Über die Struktur und äußere Form einer würfelförmigen Eisenprobe nach rhythmischer Oxydation*. Vf. berichtet über Entstehungsgeschichte, Auffindung u. Gestalt einer Probe von Eisenoxyd, die zufällig durch Oxydation bei rhythm. Erhitzen u. Abkühlen eines kleinen Eisenwürfels entstanden ist. Der Oxydkörper besitzt die Form eines dreidimensionalen Malteserkreuzes; er setzt sich aus 6 an der Spitze zusammenhängenden vierseitigen Pyramiden vom Winkel $\sim 76^\circ$ zusammen. Jede Oxydpyramide ist, gleich einer ägypt., stufenförmig aus etwa 27 aufeinanderfolgenden, etwa 0,4 mm dicken Schichten zusammengesetzt. Die Zahl der Stufen entspricht der Zahl der Erhitzungen. Plausible Annahmen über die Entstehungsrart lassen sich durch Verss. an Eisenwürfeln mit rhythm. Oxydation bestätigen. — Die Oxydschichten bestehen aus Fe_2O_3 mit einer D. nahe bei 5,17. — Die Berechnung der Gewichtszunahme während der rhythm. Oxydation aus den geometr. Daten des Gesamtkörpers erfolgt durch Summation über die diskreten Einzelstufen u. führt zu einer Parabelfunktion. — Es wird durch Messung der Gewichtsänderungen von Eisenkern u. Oxydpyramiden, sowie durch Analyse der Oxydschichten nachgewiesen, daß diese 15% mehr Fe enthalten, als der Zus. Fe_2O_3 entspricht. Auf Grund von Röntgenaufnahmen u. dem magnet. Verh. wird angenommen, daß dieser Überschuß an Fe nicht auf einen Geh. an Fe_3O_4 zurückzuführen, sondern elementar in den Oxydschichten enthalten ist. — Die Meth. der rhythm. Oxydation wird als bes. geeignet zur Unters. verschied. Probleme der Oberflächenoxydation bei Metallen empfohlen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 64. 200—24. 1941.)

BRAUER

N. T. Belaiew und D. Seferian, *Oxydation des Stahls durch thermische Wechsell-beanspruchung*. Stahlwürfel, die man mehrfach abwechselnd einer Erhitzung auf 850° u. einer Abkühlung auf gewöhnliche Temp. aussetzte, zeigen Reißbildg. u. Bildg. von Pyramidenstümpfen auf ihren Flächen, so daß ein einem Malteserkreuz ähnliches Gebilde entsteht. Diese Pyramidenstümpfe bestehen aus mehreren gleichdicken Schichten der verschied. Fe-Oxyde. Über das Zustandekommen dieser Erscheinung werden Vermutungen geäußert. (Mét. Corrosion 17. (18.) 41—44. März 1942.)

HENTSCHEL

P. Brasseur, *Die durch direkte Vereinigung von Phosphorsäureanhydrid und Eisen(III)-oxyd erhaltenen Phosphate*. Bei direktem Erhitzen von P_2O_5 mit Fe_2O_3 bis zu Temp., bei denen noch kein Schmelzen eintritt, entstehen folgende Verb.: $Fe(III)$ -Metaphosphat, $Fe(III)$ -Orthophosphat, $Fe(III)$ -Pyrophosphat u. ein bas. $Fe(III)$ -Phosphat. Die Bldg. dieser Verb. beim Erhitzen zeigt sich durch therm. Effekte an; die Verb. werden charakterisiert u. identifiziert durch ihr Röntgendiagramm, ihre magnet. Suszeptibilität u. ihr Reflexionsspektrum im Ultraviolett. Reaktionsmechanismus: amorphes Fe_2O_3 verbindet sich bei 300° mit P_2O_5 unter Bldg. von Metaphosphat, dieses reagiert mit überschüssigem Fe_2O_3 unter Bldg. von Orthophosphat. In dem Maße, wie sich letzteres bildet, reagiert es weiter entweder mit dem überschüssigen Metaphosphat bei 330° zu Pyrophosphat, oder mit überschüssigem Fe_2O_3 oberhalb 900° zu bas. Phosphat. Durch Fällung hergestellte Fe-Phosphate sind mit Ausnahme des Metaphosphats amorph. Gefälltes Orthophosphat geht oberhalb 485° in eine instabile kristalline Form über, die sich ihrerseits langsam in hexagonales Orthophosphat umwandelt. Dieses Orthophosphat reagiert bei 710° , wenn genügend P_2O_5 vorhanden ist, mit dem amorph gebliebenen überschüssigen Teil unter Bldg. von gut kristallisiertem Pyrophosphat. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5.] 10. 311. Juli/Aug. 1943.) ERNA HOFFMANN

John W. Eastes und Wayland M. Burgess, *Eine Untersuchung der Produkte, die bei der reduzierenden Einwirkung von Metallen auf Lösungen von Salzen in flüssigem Ammoniak entstehen*. VII. *Die Reduktion von komplexen Nickelcyaniden. Einwertiges Nickel*. (VI. vgl. C. 1942. I. 1590.) Die rote Farbe, die bei der Red. von wss. Lsgg. von Kaliumnickelcyanid $K_2Ni(CN)_4$ entsteht, ist der Bldg. der Verb. $K_2Ni(CN)_3$ zuzuschreiben. Vff. beschreiben in vorliegender Arbeit Gewinnung u. Eig. dieses $K_2Ni(CN)_3$, ferner das Auftreten einer Ni-Verb. der Zus. $K_4Ni(CN)_4$. — Ausgangsmaterialien: Metall. K oder Na, Kalium- oder Natriumnickelcyanid $Na_2Ni(CN)_4$ oder $K_2Ni(CN)_4$. — Darstellung von $K_2Ni(CN)_3$: Bei der Red. von überschüssigen $K_2Ni(CN)_4$ mit Na oder K in fl. NH_3 entsteht $K_2Ni(CN)_3$ als glänzende, rote, dichte Fällung. Nach geeignetem Waschen u. Trocknen stellt diese Verb. ein glänzendes rotes Prod. dar von amorphem Aussehen, wird an Luft im Verlauf einer Stunde gelb, löst sich in W. mit blutroter Farbe ohne Zersetzung. Diese Lsgg. wandeln sich jedoch an Luft langsam in gelbe Lsgg. um, wobei die Lsg. stärker alkal. wird u. $Ni(OH)_2$ ausfällt. Die gleiche Farbänderung von rot nach gelb erfolgt mit Oxydationsmitteln wie H_2O_2 oder Jodlösung. Im verschlossenen Gefäß werden wss. $K_2Ni(CN)_3$ -Lsgg. sehr langsam unter H_2 -Entw. entfärbt. Wss. $K_2Ni(CN)_3$ -Lsgg. reduzieren augenblicklich $AgNO_3$ - oder $AuCl_3$ -Lsgg. unter Abscheidung von Ag oder Au. Die gleiche Verb. mit einwertigem Ni entsteht aus wss. $K_2Ni(CN)_4$ -Lsgg. (etwa 20 cem gesätt. Lsg.) nach Zugabe von 5 cem K- oder Na-Amalgam. Die Mischung ist zu schütteln. Aus der roten Lsg. wird die Verb. abgeschieden, wenn die Lsg. langsam in 100 cem 95%igen A. einlaufen gelassen wird. — Darst. von $Me^I Ni(CN)_4$. Wird umgekehrt überschüssiges Alkalimetall zu dem $K_2Ni(CN)_4$ gegeben, so wird das Ganze zunächst blau von überschüssigem Alkalimetall, dann entwickelt sich H_2 u. zurück bleibt $K_2Ni(CN)_4$ als schmutzgelbe Fällung. Die erhaltene Verb. besitzt nach Waschen u. Trocknen die folgenden Eig.: Aus Lsgg. von fl. NH_3 schmutzig gelb, frei von NH_3 amorpher, kupferfarbener fester Körper, der an Luft oder O_2 sehr instabil ist u. augenblicklich schwarz wird. Leicht lösl. in W. unter H_2 -Entw. u. Bldg. einer tiefroten Lsg., die wieder $K_2Ni(CN)_3$ enthält. $Me^I Ni(CN)_4$ entsteht nicht bei der Umsetzung von $Me^I Ni(CN)_4$ mit Alkalimetall in fl. NH_3 . (J. Amer. chem. Soc. 64. 1187—89. 8/5. 1942. Cincinnati, Ohio, Univ., Abt. f. Chemie.) ERNA HOFFMANN

Ido Leden, *Eine potentiometrische Untersuchung der Komplexverbindungen zwischen Cadmium- und Cyanidionen*, Potentiometr. Unterss. bei 25° an einer Zelle der folgenden Zus.:

Au	Chinhydron 0,01 mol. $HClO_4$ 2,99 mol. $NaClO_4$	3 m $NaClO_4$	cca mol. $Cd(ClO_4)_2$ ccn mol. $NaCN$ (3—3 cca—ccn) mol. $NaClO_4$	$Cd(Hg)$.
----	---	---------------	---	------------

Die rechte Halbzelle wird durch Durchleiten von H_2 von O_2 befreit, die Konz. von $NaCN$ im rechten Teiler der Zelle entsprach einer Standardlsg. von 3 mol. $NaCN$ variierte von 0 bis 0,8 Mol/Liter, cca von 0,01 bis 0,007 Mol/Liter. In einer zweiten Versuchsreihe mit 0,3 mol. $NaCN$, 0,01 mol. $Cd(ClO_4)_2$ u. 2,67 mol. $NaClO_4$ als Standardlsg. variierte cca von 0 bis 0,04 Mol/l u. cca blieb konstant 0,01 Mol/l. Es können sich 4 Komplexverb. ausbilden: $CdCN^+(I)$, $Cd(CN)_2(II)$, $Cd(CN)_3^-(III)$ u. $Cd(CN)_4^{2-}(IV)$. Im Falle des Überschusses von $NaCN$ gibt sich vollständige Umwandlung der Cd-Ionen in $Cd(CN)_4^{2-}$ -Ionen, es trägt entsprechend den potentiometr. Titrationsmessungen die Komplexitätskonstante $\beta_4 = 7,6 \times 10^{18}$ (l/Mol)⁴. Nach entsprechender Korrektur ändert sich der Wert

dahin ab: $\beta_4 = (7 \pm 1) \times 10^{18}$ (1/Mol)⁴, die Komplexitätskonstanten für die anderen Cd-Komplexe betragen: $\beta_1 = (3,5 \pm 0,5) \cdot 10^5$ (1/Mol), $\beta_2 = (4 \pm 1) \times 10^{10}$ (1/Mol)² u. $\beta_3 = (1,8 \pm 0,3) \times 10^{15}$ (1/Mol)³. Vf. gibt zum Schluß noch eine Zahlentabelle über die Verteilung der Cd-Ionen auf die einzelnen Komplexe in Abhängigkeit von der Cyanidionkonz. wieder. (Svensk kem. Tidskr. 56. 31—36. Febr. 1944. Lund, Univ., Labor. f. Physikal. u. Anorgan. Chemie.)

ERNA HOFFMANN

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

J. J. Hermans, *Beiträge zur Theorie der Viscosität der Lösungen makromolekularer Substanzen. II. Versuch zu einer einfachen Theorie der Viscosität makromolekularer Lösungen in extremer Verdünnung auf Grund der veränderlichen Knäuelgestalt.* (I. vgl. P. H. HERMANS, Kolloid-Z. 103. [1943.] 210.) Die gelösten Makromoll. werden als biegsame Knäuel betrachtet, die beim Anlegen eines Geschwindigkeitsgefälles durch das Strömungsfeld deformiert werden. Gemäß den statist. Betrachtungen von KUHN läßt sich dann der Schubmodul χ berechnen, zu dem diese Molekülverzerrung Anlaß gibt. Zur Rückkehr in ihre wahrscheinlichere Gestalt brauchen die deformierten Moll. eine gewisse Relaxationszeit Θ . Das Prod. $\chi \cdot \Theta$ stellt den Viscositätsbeitrag der gelösten Moll. dar. Diese Theorie gibt eine quantitative Deutung der η/c -Werte der STAUDINGERschen Viscositätsbeziehung u. besitzt eine einfachere Gestalt als die hydrodynamische. Die Endformel enthält einen Faktor, der sich mit dem „Streckungsgrad“ der gekäuelten Moll. ändert. Der daraus berechnete Streckungsgrad erweist sich in allen Fällen als vernünftig. Die Formel dürfte umgekehrt eine Möglichkeit bieten, diesen Streckungsgrad in Abhängigkeit von dem Lösungsm. u. der Temp. zu verfolgen. In einer Nachschrift Stellungnahme zu der ähnlichen Theorie von F. H. MÜLLER. (Kolloid-Z. 106. 22—29. Jan. 1944. Utrecht, Inst. f. Celluloseforschung,)

HENTSCHEL

J. J. Hermans, *Beiträge zur Theorie der Viscosität der Lösungen makromolekularer Substanzen. III. Einige allgemeine Betrachtungen über die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität von Lösungen makromolekularer Substanzen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Es wird versucht, zu einigen quantitativen Ansätzen bezüglich des Vernetzungsgrades in Lsgg. makromolekularer Stoffe u. den dadurch bedingten Erscheinungen zu gelangen. Die Knotenpunkte (Haftpunkte) des von der gelösten Substanz gebildeten Netzes haben eine größere oder geringere mittlere Lebensdauer, je nachdem die Anzahl der Kettenglieder, die sich an den Knotenpunkten beteiligen, größer oder kleiner ist. Unter diesen Haftpunkten gibt es solche, die durch Zusammenwirken mehrerer Moll. zustande kommen. Ihre Anzahl ist stark konzentrationsabhängig u. ihre Lebensdauer groß (KrySTALLISATIONSZENTREN). Sie dürften in erheblichem Maße für den schnellen Anstieg der Viscosität mit der Konz. verantwortlich sein. Diese Ansichten werden auf verschied. experimentelle Befunde als Beispiele angewandt. (Kolloid-Z. 106. 95—98. Febr. 1944. Utrecht, Inst. für Celluloseforschung,)

HENTSCHEL

W. Jost, *Die Verbrennung von Äthylen und Acetylen.* Äthylen u. Acetylen wurden mit dem gleichen Vol. O₂ vermischt, im Knallgasbrenner verbrannt, u. dann die Spektren aufgenommen. Die Ergebnisse erlauben die Annahme, daß die Rk. in allen Fällen über OH-Radikale verläuft. (Naturwiss. 31. 392. 13/8. 1943. Leipzig.)

STUBBE

D. Pressman, L. Brewer und H. J. Lucas, *Die Hydratisierung ungesättigter Verbindungen. IX. Die Oxoniumkomplex-Konstante von Mesityloxyd.* (VIII. vgl. C. 1940. II. 2872.) Untersucht wurde die Verteilung von Mesityloxyd (I) zwischen CCl₄ u. W., sowie den wss. Lsgg. verschied. Säuren u. Salze. Die Verteilungskonstante (VK) des I für CCl₄ u. W. ergibt sich bei 25° zu 26,3, wenn die Konz. von I in CCl₄ innerhalb 0,0435 u. 0,1887 molar ist. VK steigt auf 29, wenn die I-Konz. auf 0,425 wächst. Der Aktivitätskoeff. (AK) von I in der wss. Phase ist proportional demjenigen in der CCl₄-Phase. Der Einfl. von Diacetonalkohol (II) auf VK wurde in wss. Lsg. ermittelt. Die Lsgg. waren 0,05—0,25 mol. an II. VK wird um 0,25% erniedrigt je 0,01 Mol von II/Liter. Weiter wurden die AK-Werte ermittelt von I in Lsgg. verschied. Konz. bei 25° von Na-Perchlorat (III), -Nitrat (IV) u. K-Nitrat. Die Nitrate erhöhen AK gleichstark, III hat geringeren Effekt. Der Aussalzungseffekt (AE) von III auf I ist bedeutend geringer als bei IV. Temp.-Zunahme verringert AE. AK für ein Gemisch aus III u. Perchlorsäure wird durch eine Gleichung festgelegt. AK für wss. Lsg. von 0,475 Mol IV u. 0,51 Mol III ergibt experimentell den Wert 1,15 u. errechnet 1,17. Die Berechnung der Oxoniumkomplex-Konstanten (OK) wird dargelegt. Sie ergibt bei 25° in wss. Lsg. für die Ionenstärke 1 den Wert 0,44 u. für Ionenstärke 2 den Wert 0,45. Die Aussalzungskoeffizienten (AsK) für verschied. Ionen ergeben additiven Charakter. Die AsK-Werte für die

H₃O⁺, ClO₄, NO₃- u. Na-Ionen sind bei 25°: 0,000, 0,001, 0,04 u. 0,057 für Ionenstärke 2, u. 0,000, 0,007, 0,06 u. 0,035 für Ionenstärke 1. Untersucht wird weiter die Veränderung von AK des Oxoniumions mit der Konz. des Hydroniumions in Abwesenheit von Salzen. Schließlich folgt noch eine therm. Untersuchung. Die scheinbare Bildungswärme des Oxoniumkomplexes aus dem Hydroniumion u. wss. I ist null. Die Wärme der Verteilung von I aus CCl₄ zur wss. Lsg. ist $2,19 \pm 0,15$ kcal für reines W., $0,79 \pm 0,15$ kcal für 1-n Lsg. von III u. $0,76 \pm 0,15$ kcal. für n. Lsg. von IV. Aus den Werten ergibt sich, daß sich die Überführungswärme eines Mol. von I aus der 1-n Salzlsg. in reines W. zu 1,4 kcal bestimmen läßt. I hatte Kp. 48—49° (39—40 Torr.), II hatte Kp. 71—72° (23—24 Torr.). Die VK-Werte wurden bei 25° ± 0,01 ermittelt. Die analyt. Best. von I wurde mit Br durchgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1117—22. 8/5. 1942. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., The Gates and Crellin Laborr. of Chem.)

BOYE

D. Pressman, L. Brewer und H. J. Lucas, *Die Hydratisierung von ungesättigten Verbindungen. X. Die Rolle des Oxoniumkomplexes bei der Hydratisierung von Mesityloxyd und der Dehydratisierung von Diacetonalkohol.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Es wurden die Hydratisierungsgeschwindigkeit von Mesityloxyd I, die Dehydratisierungsgeschwindigkeit von Diacetonalkohol (II) u. die Effekte der Konz. der H-Ionen sowie die Ionenstärke auf diese Rk. untersucht. Bei konstanter H⁺-Konz. nehmen die Konstanten der Geschwindigkeit ab mit abnehmender Ionenstärke. Im Hinblick auf die Konstante (K) des Gleichgewichtes zwischen I u. II wurde festgestellt, daß bei gegebenen Bedingungen K unabhängig ist von der Konz. der organ. Produkte. K nimmt ab, wenn die Ionenstärke zunimmt bei konstanten H-Ionenkonzentrationen. K von II wurde bestimmt zu 0,3 bei 25°. In dem stabilen Oxoniumkomplex des II ist das Proton wahrscheinlich koordiniert mit dem Carbonylsauerstoffatom. Die Aktivierungswärme wird nicht durch die Natur der Lsg. beeinflusst. Sie beträgt für die Hydratisierung von $112,8 \pm 0,15$ u. für die Dehydratisierung von II $20,4 \pm 0,3$ kcal. Die Hydratisierungswärme von I bei verschied. Ionenstärken wird zu $7,5 \pm 0,3$ kcal ermittelt. Aus den Vers. wird festgestellt, daß I u. sein Oxoniumsalz in verd. wss. sauren Lsgg. (HNO₃, HClO₄) bei 25° hydratisieren. II u. sein Oxoniumsalz dehydratisieren unter gleichen Verhältnissen. Jede Rk. ist erster Ordnung im Hinblick auf den reagierenden organ. Stoff u. auf die Konz. des Hydroniumions. Bei der Hydratisierungsrk. ist das I-Oxoniumsalz zu 34% in 2-n HClO₄, während bei der Dehydratisierung von II dieses zu 30% hydratisiert ist. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1122—28. 8/5. 1942.)

BOYE

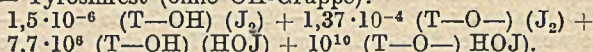
Einar J. Salmi und Eila Leino, *Zur alkalischen Verseifung der Ester der Glykol-, Milch- und α -Oxyisobuttersäure.* Für die alkal. Verseifung einer Reihe von Estern der genannten Säuren werden nach der Meth. von PALOMAA (vgl. SALMI, C. 1939. II. 3966) die folgenden Geschwindigkeitskonstanten in $\text{min}^{-1} \cdot \text{lt} \cdot \text{Mol}^{-1}$ erhalten:

Alkoholkomponente	Glykolsäureester		Milchsäureester		α -Oxy-Isobuttersäureester	
	k _{1s}	k _{2s}	k _{1s}	k _{2s}	k _{1s}	k _{2s}
CH ₃ —	60,0	115,1	60,3	109,3	13,2	24,9
CH ₂ ·CH ₂ —	33,5	60,5	29,6	54,5	3,95	7,76
CH ₃ ·(CH ₂) ₂ —	29,6	55,2	26,6	46,1	3,48	6,13
CH ₃ ·(CH ₂) ₃ —	27,6	50,7	23,0	41,1	2,79	5,19
(CH ₃) ₂ ·CH—	7,44	13,1	7,09	12,3	0,704	1,26
CH ₃ ·O·(CH ₂) ₂ —	74,4	143,0	68,2	125,1	14,7	28,2
CH ₃ ·CH ₂ ·O·(CH ₂) ₂ —	76,7	145,5	70,6	124,0	16,1	29,6
CH ₃ ·(CH ₂) ₂ ·O·(CH ₂) ₂ —	66,8	127,4	—	—	—	—
CH ₃ ·O·(CH ₂) ₃ —	41,0	76,6	40,5	68,3	7,80	15,9
CH ₃ ·O·(CH ₂) ₄ —	—	—	33,4	61,8	—	—
Cl·CH ₂ ·CH ₂ —	105,6	186,4	103,7	178,1	21,3	46,0
Cl·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ —	55,8	100,2	54,9	99,1	8,82	19,5
CH ₂ = CH·CH ₂ —	63,9	112,7	56,1	104,8	12,5	23,1

Während danach die Ester der Glykol- u. Milchsäure mit nahezu gleicher Geschwindigkeit verseift werden, ist die Rk. bei den Estern der α -Oxyisobuttersäure viel langsamer. In bezug auf Veränderungen der Konst. der Alkoholkomponente zeigen die Ester der 3 Säuren einen symptomatischen Gang. Bei der Best. der Verseifungsgeschwindigkeiten der Glykol- u. Milchsäureester ergaben sich zunächst experimentelle Schwierigkeiten, die auf die bei diesen Estern leicht eintretende Umesterung nach dem Schema $2 \text{HOCH}_2\text{COOR} =$

HOCH₂CO·OCH₂COOR + ROH zurückgeführt u. durch Verwendung reiner, frisch dest. Ester vermieden werden konnte. Diese Umesterungen sollen in einer späteren Arbeit ausführlicher untersucht werden. (Suomen Kemistilehti 17. B. 19—21. 1944 Turku, Finnl., Univ., Chem. Inst. [Orig.: dtseh.] REITZ

Choh Hao Li, *Kinetik und Mechanismus der Bildung von 2,6-Dijodtyrosin*. Die Geschwindigkeit der Bldg. von 2,6-Dijodtyrosin wurde untersucht in Acetat- u. Phosphatpufferlsg. bei 25°. Es wird gezeigt, daß die Rk. bimol. ist u. der Formulierung entspricht, wobei T = Tyrosinrest (ohne OH-Gruppe):

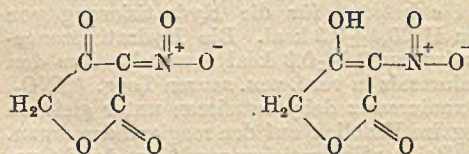


Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden bei p_H-Werten 5,23, 5,78, u. 6,02 ermittelt. Für bekannte H-Ionen- u. Jodkonz. wurde zur Errechnung der Geschwindigkeitskonstanten die Formel entwickelt:

$$K = 1/(J^-) [2,1 \cdot 10^{-5} + 1,63 \cdot 10^{-9}/(H^+) + 1/(J^-)^2 [3,23 \cdot 10^{-9}/(H^+) + 3,56 \cdot 10^{-16}/(H^+)^2]$$

Die errechneten Werte sind in guter Übereinstimmung mit den durch Verss. ermittelten. Ein Vers. der Jodierung von Tyrosin (I) in NaOH-Lsg. mit J-KJ unter gewissen Bedingungen ergab wider Erwarten eine nur 48%ige Jodierung des I. Es wird dies erklärt durch die Tatsache, daß sich aus dem Jodid- u. Hypojodit-Ion auch Jodat-Ion bildet, das auf I nicht einwirkt. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1147—52. 8/5. 1942. Calif., Berkeley, Univ., Inst. of Experimental Biology.) BOYE

W. D. Kumler, *Die Dissoziationskonstante, das Dipolmoment und die Struktur von α-Nitrotetronsäure*. Die Dissoziationskonstante p_{Ka} von α-Nitrotetronsäure wurde in W. bei 25° zu 1,68 u. das Dipolmoment μ in Dioxan ebenfalls bei 25° zu 6,10 bestimmt.



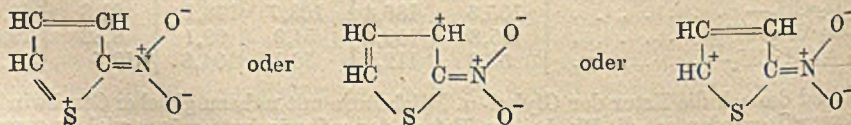
Auf Grund allg. Stabilitätsbetrachtungen kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die Enolform wahrscheinlicher als die Isonitroform ist (s. nebenst. Formeln). Sowohl der p_{Ka}- als auch der μ-Wert weisen darauf hin, daß in der Enolform eine starke Wasserstoffbindung vorliegt (J. Amer. chem. Soc. 64. 1948—50. Aug. 1942. San Francisco, Univ. of California College of Pharmacy.) FUCHS

W. D. Kumler und George M. Fohlen, *Das Dipolmoment und die Struktur von Harnstoff und Thioharnstoff*. In Dioxan als Lösungsm. wurden bei 25° die Dipolmomente μ von Harnstoff (I) u. Thioharnstoff (II) zu 4,56 bzw. 4,89 bestimmt. Assoziation liegt nicht vor. Aus den μ-Werten wird geschlossen, daß 20—30% von I u. II in der

Form H₂N⁺=C⁻(NH₂) bzw. H₂N⁺=C⁻(NH₂) vorliegen. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1944 bis 48. Aug. 1942. San Francisco, Univ. of California, College of Pharmacy.) FUCHS

I. F. Halverstadt und W. D. Kumler, *Die Dipolmomente von Cyclohexanol und Cyclohexanon in Dioxan*. Die Dipolmomente von Cyclohexanol u. Cyclohexanon wurden in Dioxan als Lösungsm. bei 25° bestimmt zu 1,82 bzw. 1,90. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1982. Aug. 1943. San Francisco, Univ. of California, College of Pharmacy.) FUCHS

P. F. Oesper, G. L. Lewis und C. P. Smyth, *Dipolmoment und Resonanz in heterocyclischen Molekülen, die Stickstoff und Schwefel enthalten*. In Bzl. als Lösungsm. wurden bei 25° folgende Dipolmomente μ gemessen: 2-Nitrothiophen (I) 4,12, 2-Methyl-4,5-diphenyloxazol (II) 1,7, Benzothiazol (III) 1,45, 2-Mercaptobenzothiazol (IV) 4,00, 2-Methylmercaptobenzothiazol (V) 1,42, 4-Methyl-2-mercaptobenzothiazol (VI) 4,00, 6-Methyl-2-mercaptobenzothiazol (VII) 4,30 u. N-Methylbenzothiazoläthion (VIII) 4,84. Der hohe μ-Wert von I wird durch das Vorliegen von bes. polaren Strukturen, z. B. nebenst. Art, erklärt:



Eine Berechnung von μ von II ist wegen der verschied. möglichen Resonanzstrukturen nicht durchführbar; wahrscheinlich ist das S-Atom positiv geladen. μ von III steht im Einklang mit dem von II. Die im Vgl. zu μ von V hohen μ-Werte von IV, VI u. VII zeigen, daß letztere Moll. vor allem in der Lactamform vorliegen, wobei das H eher

am N als am S sitzt. μ von VIII ist nur wenig größer als das berechnete. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1130—33. 8/5. 1942. Princeton, New Jersey, Univ., Frick Chem. Labor.)

FUCHS

M. L. Delwaille und F. François, *Beitrag zum Studium der Halogenderivate des Methans*. (Vgl. C. 1943, II. 1949.) CHCl_2Br konnte auf neue Weise durch Erhitzen von CH_4 mit einer methanol. LiBr -Lsg. im Bombenrohr auf 150° hergestellt werden. In seinem RAMAN-Spektr. ist die Linie mit der Wellenzahldifferenz 217 cm^{-1} nachzutragen. Die drei ersten Linien des Spektr. liegen sehr nahe bei denen des CFCl_2Br u. entsprechen den Eigenschwingungen des $-\text{CCl}_2\text{Br}$. — Bei der Herst. von CHFCl_2 wurde die Bldg. eines Dekahydrates beobachtet. Dem RAMAN-Spektr. der Verb. sind die Linien mit den Wellenzahldifferenzen 1067 u. 1248 cm^{-1} hinzuzufügen, von denen die erstere der C-F-Bindung angehört. Die symmetrischste Frequenz ist ein Dublett, da die Summe der Frequenzen 277 u. 458 sehr nahe bei $728-736$ liegt. Dieselbe Erscheinung wurde im Spektr. des CHFClBr beobachtet, nicht dagegen in den Spektren von CHFBr_2 , CHCl_2Br u. CHClBr_2 . — CH_2FBr konnte auf neuem Wege durch Umsetzung von Methylbromid mit AgF hergestellt werden. Mit Eiswasser bildete die Verb. ein kristallin. Hydrat. Das RAMAN-Spektr. des CH_2FBr enthält die erwarteten neuen Linien, von denen die mit der Wellenzahldifferenz 1050 der C-F-Bindung entspricht. Auch im Spektr. des CH_2FBr ist die symmetrischste Frequenz ein Dublett entsprechend $2 \times 314 \sim 624-641$. (Bull. Soc. chim. France, Mém. 10. [5.] 508—09. Nov./Dez. 1943.)

HEIMHOLD

Georg Karagunis und Pandora Nikolaidis, *Über das Verhalten von Antipoden an optisch aktiven Grenzflächen*. II. (Vgl. C. 1939. I. 4911.) Es werden die Geschwindigkeiten verglichen, mit denen die nach kräftigem Schütteln sich temporär bildenden Emulsionen der opt. akt. Antipoden mit den entsprechenden opt. -akt. Fl. wieder aufklären. Die Gleichheit der Oberflächen der reinen Antipoden wurde geprüft durch Schütteln der wss. Lsgg. mit einer opt. -inakt. W.-unlös. Fl., z. B. Benzol. Untersucht wurden: *d*- u. *l*-Leucin, *d*- u. *l*-Histidin, *d*- u. *l*-Weinsäureäthylester, *d*- u. *l*-Adrenalin, *d*- u. *l*-Pinen, als akt. Fl. oder wss. Lsgg. akt. Substanzen dienten: *l*-Amylalkohol, Traubenzucker, *d*- u. *l*-Pinen, Rohrzucker, *d*-Weinsäure, Tannin, Mannit, *d*- u. *l*-Weinsäureäthylester, Gelatine. Auf Grund der Tatsache, daß die Grenzflächenspannungen der Antipoden gegenüber einer opt. akt. Phase sich in ihren Werten unterscheiden, wurde versucht, eine Trennung von Antipodengemischen herbeizuführen. Versuchsordnung wird gegeben. Verwendet wurden Racemate von: *d,l*- α -Brompropionsäureäthylester, *d,l*-Camphen, *d,l*-Pinen u. *d,l*-Terpineol. Die opt. -akt. Fl. waren dieselben wie vorher. Es wurden schwache, jedoch reproduzierbare Drehungen festgestellt. Die Tatsache, daß keinerlei Rk. zwischen den Antipoden u. der akt. Lsg. stattgefunden hat u. daß beide Antipoden an verschied. Stellen der App. intakt wiedergefunden wurden, deutet darauf hin, daß die Drehungen auf einer Trennung der Antipoden durch ungleiche Abtrennungsgeschwindigkeiten von der akt. Oberfläche beruhen. Der opt. -akt. Oberfläche kommt die Rolle der Trennung zu, denn eine Zugabe von $0,1\%$ *Na-Oleat* zu der opt. -akt. Lsg. drückt die Trennung auf null herab. Durch diese Substanz wird infolge der viel wirksameren Capillaraktivität die Flüssigkeitsoberfläche durch deren starke Anhäufung blockiert u. zu einer opt. -inakt. gemacht, wodurch der Mechanismus der Trennung nicht zur Auswrgk. kommt. Die Verss. ergaben, daß die opt. -akt. Antipoden sich in verschied. Grade an den Flüssigkeitsoberflächen ansammeln u. dadurch verschied. Grenzflächenspannungen u. verschied. Emulgierungstendenzen der beiden Phasen bedingen. Es werden die pharmakolog. Unterschiede im Verh. von Antipoden, der verschied. Geruch u. Geschmack mancher Prodd. in Beziehung gesetzt zu den Emulgierungsverss.; sie sind z.T. bedingt durch die Unterschiede der Grenzflächenspannungen u. somit der Resorptionsgeschwindigkeiten der Antipoden gegenüber der aus opt. -akt. Material aufgebauten Zellwand. (Kolloid-Z. 106. 112—16. Febr. 1944. Griechenland, Athen, Univ., Physikal.-chem. Labor.)

BOYE

Paul Meunier, *Einwirkung saurer Tone auf aromatische Amine. Färbung und elektromerer Effekt*. Die bei der Adsorption gewisser aromat. Amine an saure Tone (Montmorillonit, Bentonit) auftretende Färbung wird auf Grund der mesomeren Strukturen der Amine gedeutet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 217. 449—51. 3.—29/11. 1943.)

EBBE

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Ion Gavät, *Anlagerung und Substitution des Chlors bei Olefinen*. Es wird die Rk. von Äthylen (I), Propylen (II) u. eines durch Überleiten von *n*-Butylalkohol bei 250° über auf Al_2O_3 niedergeschlagene H_3PO_4 dargestellten Gemisches von α - u. β -Butylen (III) mit Chlor bei verschied. Temp. (I: $12-65^\circ$; II: $40-115^\circ$; III: $105-115^\circ$) an verschied. Kontakten (Bimsstein, TiO_2 auf Bimsstein, Fe-haltiger Bauxit in Pulverform auf

Bimsstein u. Fe-haltiger Bauxit in Erbsengröße bei I, Bauxitkörner bei II u. III) untersucht. Mit Bimsstein entsteht aus I bei 12° 66% *Dichloräthan* (IV) neben höheren Chlorierungsprodd., deren Anteil mit steigender Temp. zunimmt; bei 20—45° entsteht 46% *1,1,2-Trichloräthan*. Mit beiden Bauxitkontakten wird zwischen 55 u. 65° IV in Ausbeuten von 90—95% erhalten, während bei niedrigeren Temp. der Anteil an höheren Chlorierungsprodd. beträchtlich ist. Der TiO₂-Katalysator wirkt nicht wesentlich anders als Bimsstein allein. Mit Bauxit werden aus II bei 100—115° 85—90%ige Ausbeuten an *Dichlorpropan* (V) erzielt. Der Anteil von *Allyl-* u. *Propenylchlorid* an den Reaktionsprodd. nimmt ebenso wie der der höheren Chlorierungsprodd. mit steigender Temp. ab; der letztere wird jedoch erst bei Temp. über 100° gering (40—50°: 44%; 95—97°: 21%; 100—105°: 5%). Mit einem Gemisch von I u. II werden bei 95—105° über Bauxit IV u. V in guter Ausbeute (90%) gefunden. Die Chlorierung des III-Gemisches führt bei 110—115° zu 70% *1,2-* u. *2,3-Dichlorbutan* neben 9% *2,2-Dichlorbutan* (VI) u. höheren Chlorierungsprodukten. Die Bldg. von VI wird durch HCl-Anlagerung an III u. weitere Chlorierung erklärt. (Ber. dtsh. chem. Ges. 76. 1115—18. 1943. Budapest, Techn. Hochsch., Chem. Analysen-Labor.)

ERBE

Kirrmann und Krämer, Untersuchungen über Allylhalogenide: 1,1,3-Trichlorpropan-1. Bei der Einw. von Na auf 1,1,2,3-Tetrachlorpropan konnten folgende Isomeren gebildet werden: CHCl₂·CH = CHCl (I), CHCl₂·CCl = CH₂ (II), CHCl = CCl·CH₂Cl (III), CCl₂ = CH·CH₂Cl (IV) u. aus IV durch Allylumlagerung CCl₂·CH = CH₂ (V). Das bei der Rk. gebildete Prod. siedete bei 131°, so daß die bereits bekannten Isomeren III (Kp. 142°) u. V (Kp. 115°) nicht vorliegen konnten. Die Rk. von Na-Acetat mit der erhaltenen Verb. lieferte ein Acetin, dessen Verseifung zu einem dichlorierten Alkohol (*Phenylurethan*, F. 52°) führte, der auch bei der direkten alkal. Hydrolyse entstand. Beim Vorliegen von I würde die Hydrolyse zu einem monochlorierten Aldehyd geführt haben. Bei der Einw. von HCl auf den dichlorierten Alkohol wurde das Rk.-Prod. zurückerhalten. Durch Unterss. des RAMANspektr. erwies sich die dargestellte Verb. als IV. (Bull. Soc. chim. France Mém. [5]. 11. 113. März/April 1944.)

POETSCH

Raymond Delaby und Jean Hubert, Über das β-Butylallylbromid (1-Bromhepten-2). Die Umsetzung von Vinylbutylcarbinol mit PBr₃ in Ggw. von Pyridin ergab neben dem trans-β-Butylallylbromid, C₄H₉-CH = CH-CH₂Br, (Kp.₁₃ 73—74°, D.₄ 1,191, D.₁₆ 1,170, n_D¹⁸ = 1,477) Gemische aus dieser Verb. u. dem sek. Bromid, C₄H₉-CHBr-CH = CH₂, das sich in reiner Form nicht isolieren ließ. Die Anwesenheit des sek. Bromids in den Gemischen wurde durch das Auftreten der für solche sek. Bromide charakterist. Frequenz 1637 im RAMAN-Spektr. entsprechender Fraktionen nachgewiesen. Vermutlich wird das sek. Bromid sehr leicht zum prim. Bromid isomerisiert, während das letztere beständig ist. Verss. zur Umwandlung des β-Butylallylbromids in die 3-Octensäure, C₈H₉-CH = CH-CH₂-COOH, über die Mg-Verb., die mit CO₂ behandelt wurde, ergaben keine Säure, sondern Gemische von KW-stoffen, wahrscheinlich Tetradecadienen. Eine anscheinend reine Verb., vermutlich das 5,9-Tetradecadien (Kp.₁₅ 111—114°, D.₄ 0,8157, n_D¹⁹ = 1,4475) konnte aus β-Butylallylbromid durch Einw. von Na hergestellt werden u. reagiert mit Br₂ unter Bldg. eines fl. Bromids. (Bull. Soc. chim. France, Mém. 10. [5.] 573—75. Nov./Dez. 1943. Paris, Fac. d. Pharmacie.)

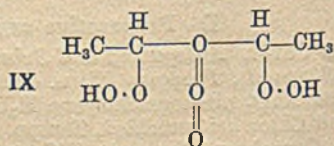
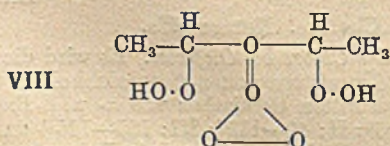
HEIMHOLD

F. L. Benton und T. E. Dillon, Ätherspaltung mit Borbromid. I. Einige gewöhnliche Äther. Die Spaltung der Äther mit BBr₃ verläuft nach dem Schema ROR' + BBr₃ = (RO)₂B + 3 R'Br unter Bldg. von Alkoholen u. Alkylbromiden. Phenylalkyläther geben Phenole u. Alkylbromide. Die Meth. wird zur präparativen Ätherspaltung empfohlen.

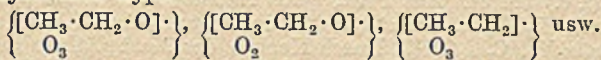
Versuche. Ausführung der Spaltung: BBr₃ zum Äther bei 0° im Molverhältnis 1 : 3, eventuell unter Verdünnung mit niedrigsiedendem PAe., zufügen, anschließend 40 Min. auf dem W.-Bad erwärmen. Nach Abdestillieren des Alkylbromids wird der zurückgebliebene Orthoborsäureester mit 10%ig. Natronlauge zerlegt. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1128—29. 8/5. 1942. Notre Dame, Ind., Univ.)

HÜTTEL

Rodolphe Viillard, Über die Peroxybildung aus Äthyläther. Vf. hat erneut die Peroxybldg. aus Ä. durch Einw. von ozonisierter Luft u. anschließende Dest. der



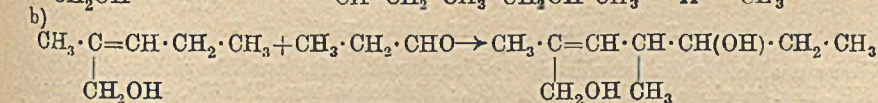
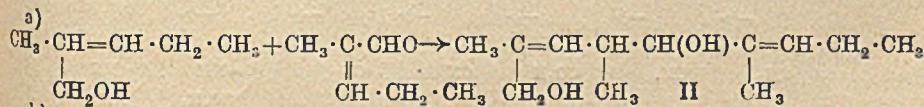
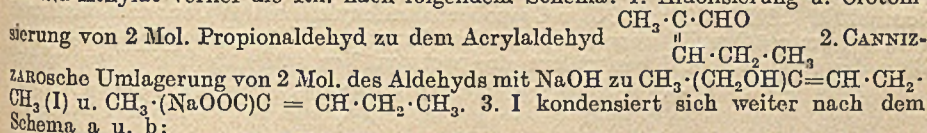
Oxydationsprodd. untersucht. Er erhielt dabei Fraktionen, deren Analysen auf Verb. der Zus. C₈H₁₂O₈, C₄H₁₈O₁₂ u. C₄H₂₂O₁₅ stimmten. Im Zusammenhang mit Unterr. über die Entzündung von Ä. durch Hochspannungsfunken (vgl. C. 1939. II. 3046) kommt Vf. zu dem Schluß, daß prim. aus Ä. u. O₂ bzw. O₃ Verb. entstehen, die der Zus. C₄H₁₀O₇ bzw. C₄H₁₀O₈ u. den Formeln IX bzw. VIII entsprechen. Diese Peroxyde erleiden dann im Verlauf der Aufarbeitung Zers., die die oben angeführten Verb., sowie CO₂, H₂O, H₂O₂, C₂H₅-OH, CH₃-CHO u. a. ergeben. Vermutlich wird bei der Entzündung von Ä. durch den elektr. Funken dem Oxydationsmechanismus unter dem Einfl. der Entladung ein Dissoziationsmechanismus überlagert, in dessen Verlauf Ozonide u. Peroxyde vom Typus



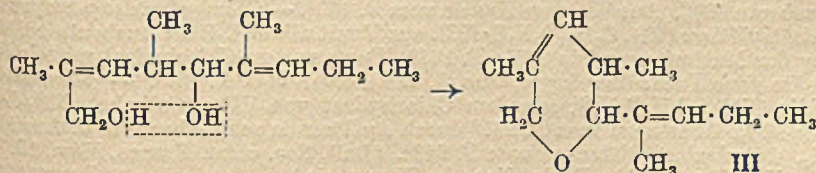
entstehen. Alles in allem handelt es sich wahrscheinlich bei der Peroxydbldg. aus Ä. um einen überaus komplexen Vorgang, der alle beschriebenen Prozesse u. Verb. einschließen kann. Auch die Entstehung bes. explosiver Zwischenprodd. ist hierbei verständlich. (Bull. Soc. chim. France, Mém. 10. [5.] 512—16. Nov./Dez. 1943. Paris, Inst. d. Chimie.)

HEIMHOLD

J. Ducasse, *Einwirkung von Propionaldehyd auf Natriumäthylat; Bildung eines Pyranskeletts*. Bei der Aldolisierung in alkal. Medium macht die Rk. beim gewünschten Aldol in den wenigsten Fällen Halt, sondern es bilden sich mehr oder weniger kondensierte, ölige harzartige Verbindungen. Vf. konnte bei der Einw. verschied. Na-Alkoholate auf Propionaldehyd feststellen, daß die gebildeten „Harze“ Isomerengemische sind, in denen ein *Diendiol* der Zus. C₁₂H₂₂O₂ den Hauptbestandteil bildet, der bei der Dehydratisierung in ein substituiertes Dihydropyran übergeht. Butyraldehyd schien sich ähnlich zu verhalten wie der Propionaldehyd. Bei der Einw. von Propionaldehyd auf Na-Äthylat verlief die Rk. nach folgendem Schema: 1. Aldolisierung u. Crotonisierung von 2 Mol. Propionaldehyd zu dem Acrylaldehyd



Die Rk. b ist im Verhältnis zur Rk. a nur gering. Das isolierte 4,6-Dimethyl-2-oxymethyl-5-oxynonadien-(2,7) (II) ließ sich unter W.-Abspaltung in das Dihydropyran III überführen:



(Bull. Soc. chim. France, Mém. [5.] 11. 101—02. März/April 1944.)

POETSCH

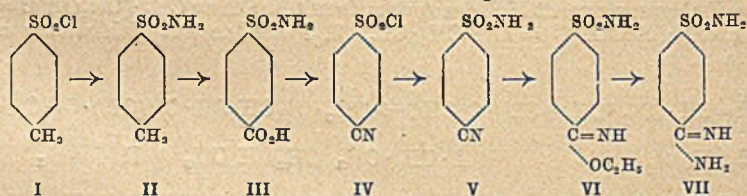
J. Colonge und P. Dumont, *Synthese und Cyclisierung von Artemisiaketon*. Durch Einw. von Dimethylvinylacetylchlorid auf Isobutylen wurde in geringer Ausbeute *Artemisiaketon*, H₂C=CH-C(CH₃)₂-CO-CH₂-C(CH₃)=CH₂, das durch seine physikal. Konstanten (Kp.₇₆₀ 182°, D.₁₄ = 0,882, n_D¹⁴ = 1,4699) u. durch das *Semicarbazon* (F. 96°) identifiziert wurde, neben einer erheblichen Menge eines isomeren Ketons erhalten, das der Cyclohexanreihe anzugehören schien. Nach den physikal. Konstanten u. nach seinem Oxydationsprod. (Dimethylmalonsäure) könnte dieses Keton das 1,4,4,4-Tetramethylcyclohexen-2-on-5 (Kp.₇₆₀ 200, D.₁₄ = 0,916, n_D¹⁷ = 1,4795) darstellen; es bildete ein *Semicarbazon* vom F. 230°. — Dimethyläthylacetylchlorid reagierte mit Isobutylen unter Bldg. von *Dihydroisartemisiaketon*, CH₃-CH₂-C(CH₃)₂-CO-CH=C(CH₃)₂ (Kp.₇₆₀ 180°, D.₁₅ = 0,856) in 57%ig. Ausbeute, das bei der Hydrierung in

das bereits von Ruzicka, Reichstein u. Pulver (C. 1936. II. 1897) synthet. hergestellte *Tetrahydroartemisiaketon* (Kp.₇₆₀ 178°, D.₄¹⁹ = 0,829, *Semicarbazon*, F. 139°) übergang. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5.] 11. 125—26. März/April 1944.) Poetsch

A. McGcokin, *Einige Dinitro-o-toluidine*. (Vgl. C. 1942. I. 605.) Nach einer modifizierten Meth. von Gibson (C. 1925. I. 1490) wurde *3,5-Dinitro-o-kresol* in guter Ausbeute hergestellt. Der *Methyläther* wurde quantitativ nach der Dimethylsulfat-K₂CO₃-Meth. erhalten u. mit Methylalkohol. Ammoniak in guter Ausbeute in *3,5-Dinitro-o-toluidin* übergeführt.

Versuche: *3,5-Dinitro-o-kresol*, C₇H₆O₅N₂. Durch Nitrierung von o-Kresol nach Gibson (l. c.) bei 5°. Aus PAe., gelbe Nadeln, F. 86°. *Methyläther*, C₈H₈O₅N₂. Aus vorigem mit K₂CO₃ u. Dimethylsulfat in Aceton. Aus PAe. Nadeln, F. 72°. — *3,5-Dinitro-o-toluidin*, C₇H₇O₄N₂. Durch Kochen des Methyläthers in CH₃OH u. wss. NH₃ am Rückfluß. Aus A. gelbe Prismen, F. 213°. *Acetylderiv.*, F. 204°. — *6-Nitroacet-o-toluidin*. Durch Acetylieren von 6-Nitro-o-toluidin. Aus A. Nadeln, F. 164°. Liefert bei der Nitrierung ein Gemisch von Dinitroacetoluididen, die bei der Hydrolyse mit H₂SO₄ ein Gemisch von 3,6- u. 5,6-Dinitro-o-toluidinen liefern. Nach Trennung mit wss. Aceton u. folgender Krystallisation aus A. *3,6-Dinitro-o-toluidin*, orange Prismen. F. 151° (*Acetylderiv.*, F. 208°) u. *5,6-Dinitro-o-toluidin*, gelbe Nadeln, F. 216° (*Acetylderiv.*, F. 180°). (J. Soc. chem. Ind. 60. 297. Nov. 1941. Liverpool, Univ.) Poetsch

R. Delaby und J. V. Harispe, *Über die Sulfamidamide*. I. *Allgemeines. p-Sulfamidobenzamidin und verwandte Verbindungen*. Um Verb. zu erhalten, in denen parasiticide mit bactericiden Eigg. verknüpft sind, haben Vff. Vers. zur Synth. von Substanzen unternommen, die im gleichen Mol. Amidin- u. Sulfamidreste aufweisen u. zunächst das p-Sulfamidobenzamidin aufgebaut. Zu diesem Zweck wurde p-Toluolsulfonylchlorid (I) in p-Toluolsulfonamid (II) übergeführt u. dieses zur p-Sulfamidobenzoesäure (III) oxydiert. III lieferte nach Remsen u. Mitarbeiter (Americ. Chem. Journal 18. [1896.] 150) mit PCl₅ p-Cyanobenzolsulfonylchlorid (IV), aus dem das Amid V u. der Iminoäther VI hergestellt werden konnten. VI reagierte mit NH₃ unter Bldg. des Amids VII. VII besitzt nur eine recht mäßige antibakterielle Wirksamkeit.



Versuche. *p-Toluolsulfamid (p-Tosylamid)* (II), aus Tosylchlorid mit sd. wss. NH₃-Lsg. in einer Ausbeute von 60%; Blättchen vom F. 137°. — *p-Sulfamidobenzoesäure* (III), aus II durch Oxydation mit sd. Chromschwefelsäure; Ausbeute 80%. Aus W. Plättchen oder Nadeln vom F. gegen 293°. — *p-Sulfamidobenzonitril* (V), aus III durch Erhitzen mit PCl₅ u. Umsetzung des gebildeten Chlorids (IV) mit wss. NH₃-Lsg.; Ausbeute 80%. Aus W. lange Nadeln vom F. 169°. — *Chlorhydrat des p-Sulfamidobenzimidäthers* (VI), C₉H₁₂O₃N₂S·HCl, aus V mit alkohol. HCl; Ausbeute bei Verwendung der Mutterlauge bis 95%, F. 174°. Der aus dem Chlorhydrat mittels NH₃ hergestellte *freie Imidoäther* kryst. aus A. als Pulver vom F. 157°. — *p-Sulfamidobenzamidin* (VII), C₇H₈O₂N₂S, aus dem Chlorhydrat von VI mit alkohol. NH₃-Lsg.; Ausbeute 92%. Blättchen vom F. 251° durch Auflösen in schwacher HCl u. Ausfällen mit NH₃. *Chlorhydrat*, Blättchen vom F. 242°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. 10. [5.] 580—84. Nov./Dez. 1943. Paris, Fac. de Pharmacie.) Heilmhold

Alexander Müller und Márta Batori, *Der Abbau der Bromderivate des Diisohomogenols (Bis-[propenylphenoläther]. IV.)*. (III, vgl. C. 1944. I. 857.) *Dibromdiisohomogenol* wird von CrO₃ bei W.-Badtemp. nicht angegriffen; dagegen entsteht aus *Monobromdiisohomogenol* (I) unter den gleichen Bedingungen eine bromhaltige Verb. (II), die das Bromderiv. des 1-Oxy-3'-oxidiisohomogenols ist, zu dem Diisohomogenol (III) von CrO₃ oxydiert wird. Das aus I erhaltene Prod. II ist offenbar das *Bromderiv. des 3,4,3',4'-Tetramethoxybenzhydroxycarbonsäure-(6)-lactons*, das auch aus III mit Permanganat entsteht (vgl. C. 1943. I. 948). Aus den sauren Fraktionen der Rk. wird *Brom-o-veratroylveratrumssäure* isoliert. II ist gegen Oxydationsmittel im Gegensatz zu dem bromfreien Lacton beständig. Die CrO₃-Oxydation von *Bromdehydrodiisohomogenol* führt zu keinen definierbaren Abbauprodukten. Aus *Dehydrodiisohomogenol* werden mit Permanganat die gleichen Prodd. erhalten wie aus III; mit CrO₃ entsteht neben etwas *Veratroyl*.

veratrumsäure (IV) das „2,3,6,7-Tetramethoxy-9-äthylanthron“ von HAWORTH u. MAVIN (vgl. J. chem. Soc. [London] 1931. 1363), dessen Struktur jedoch zweifelhaft ist, da die Verb. in geringer Ausbeute zu IV oxydiert werden kann; sie wird von Vff. als „rotes Oxydationsprod.“ bezeichnet.

Versuche: *Dibromdiisoeugenol*, C₃₀H₂₂O₄Br₂, aus Diisoeugenol mit Br₂ in Chlf., über das *Diacetat* (C₂₄H₂₆O₆Br₂, aus Eisessig Nadelchen, F. 156°), aus A. Plättchen, F. 171—172°. — *Dibromdiisohomogenol*, C₂₂H₂₆O₄Br₂, aus vorst. in Aceton mit K₂CO₃ u. CH₃J (10 Stdn.), aus Essigester-Pae. lange Nadeln, F. 126°, betändig gegen heiße alkoh. NaOH u. CrO₃ bei W.-Badtemperatur. — *Brom-3,4,3',4'-tetramethoxybenzhydrocarbonsäure-(6)-lacton*, C₁₈H₁₇O₆Br, 1. aus Bromdiisohomogenol mit CrO₃-Essigsäure, 2. aus dem bromfreien Lacton durch Bromierung in Eisessig (in Chlf. Oxydation zu IV), aus Eisessig kleine Nadelchen, F. 216—217°. Bei der Darst. nach I. als Nebenprod. *Brom-o-veratroylveratrumsäure*, C₁₈H₁₇O₇Br, aus A. keilförmige Krystalle, F. 190°. — *Bromdiisohomogenolbromid*, C₂₂H₂₆O₄Br₂, aus Diisohomogenolbromid (vgl. C. 1943. I. 947) mit Br₂ in Eisessig, aus A. Nadelchen, F. 116°. — *Bromdehydrodiisohomogenol*, C₂₂H₂₅O₄Br, aus vorst. mit methylalkoh. KOH (30 Min.), aus 80%ig. A., F. 129°. — Aus Dehydroisohomogenol mit Permanganat *3,4,3',4'-Tetramethoxybenzhydrocarbonsäure-(6)-lacton*, C₁₈H₁₆O₆, F. u. Misch-F. 185—187°, u. IV, C₁₈H₁₈O₇, F. 220—221°; mit CrO₃-Essigsäure (24 Stdn., Zimmertemp.) das „rote Oxydationsprod.“ C₂₀H₂₀O₈ (vgl. auch nachst. Ref.), aus Eisessig zinnoberrote lange Nadeln, F. 195°, ident. mit der nach HAWORTH u. MAVIN hergestellten Verb., ferner IV u. ein Prod. mit C 55,1; H 5,2, goldgelbe Büschelchen, F. 217°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 76. 1061—64. 6/10. 1943. Budapest, Univ., Organ. u. Pharmaceut.-chem. Inst.)

ERBE

Alexander Müller und Agnes Riehl, *Über die Oxydationsprodukte des Methanethols*. (Bis-[propenylphenoläther]. V.). (IV. vgl. vorst. Ref.) Bei der CrO₃-Oxydation von *Methanethol* (I) wird außer o-Anisoylanissäure (vgl. BAKER u. ENDERBY, C. 1941. I. 2376) ein Oxyketon (II) erhalten, das kein Analoges des bei der gleichen Oxydationsweise aus Diisohomogenol entstehenden 1-Oxy-3'-oxodiisohomogenols (vgl. C. 1943. I. 948) ist; denn es sind 2 C-Atome des ursprünglichen Gerüsts aboxydiert worden. Mit Mineralsäuren bildet II keine Carbeniumsalze, sondern es spaltet (wie auch mit Alkalien) W. ab unter Bldg. eines goldgelben, die Carbonylgruppe noch enthaltenden Anhydroderiv. (III) das dem um 2 CH₃O-Gruppen reicheren roten Oxydationsprod. (IV) des Dehydrodiisohomogenols (vgl. vorst. Ref.) entspricht. Beide Prodd. sind zu den entsprechenden o-Benzoylbenzoesäuren oxydierbar u. stehen dem 2-Methyl-1-phenylindenon-(3) (V) nahe, wie aus dem Vgl. der Absorptionsspektren in A. hervorgeht. Wahrscheinlich ist danach III ein 6,4'-Dimethoxy-2-methyl-1-phenylindenon-(3) u. IV das entsprechende 5,6,3',4'-Tetramethoxyderivat. II ist als 6,4'-Dimethoxyderiv. des 1- oder 2-Oxy-2-methyl-1-phenylhydrindenon-(3) zu formulieren, wobei die 1-Stellung der Oxygruppe die wahrscheinlichere ist. In Übereinstimmung mit BAKER u. ENDERBY ist daher für das I die Konst. des 6,4'-Dimethoxy-2-methyl-3-äthyl-1-phenylhydrindens anzunehmen.

Versuche: 6,4'-Dimethoxy-1-oxy-2-methyl-1-phenylhydrindenon-(3) (II), C₁₈H₁₈O₄, aus I mit CrO₃-Essigsäure, aus Essigester-A. lange Nadeln, F. 117°; nicht acetylierbar. *Semicarbazon*, C₁₉H₂₁O₃N₃, aus A.-Nadelchen, F. 135°. — 6,4'-Dimethoxy-2-methyl-1-phenylindenon-(3) (III), C₁₈H₁₆O₃, aus II mit 10%ig. alkoh. KOH oder mit konz. H₂SO₄ in Eisessig, aus A. goldgelbe Plättchen, F. 130—131°. *Phenylhydrazon*, C₂₄H₂₂O₂N₂, aus A. lange hellgelbe Nadeln, F. 141°. *Semicarbazon*, C₁₉H₁₉O₃N₃, aus A. hellgelbe Nadelchen, F. 182°. 1,2-Dibromid, C₁₈H₁₆O₃Br₂, lange Nadeln, F. 156—159°. Durch Oxydation von III mit CrO₃-Eisessig wird o-Anisoylanissäure, F. 210°, erhalten. — 5,6,3',4'-Tetramethoxy-2-methyl-1-phenylindenon-(3) (IV): *Hydrazon*, C₂₆H₂₂O₄N₂, lange gelbe Nadeln, F. 179°. *Phenylhydrazon*, C₂₆H₂₀O₄N₂, aus A. große, dicke orangerote Prismen, F. 168°. *Oxim*, C₂₀H₂₁O₅N aus Eisessig gelblich-rote Nadeln, F. 221°. *Dibromid*, aus Essigester-Pae. farblose Nadeln, F. 147—148° (nicht analysiert). Aus IV mit CrO₃-Essigsäure (2 Stdn.) 2,3,6,7-Tetramethoxyanthrachinon (aus Diamylphthalat lange goldgelbe Nadeln, F. 336°) u. *Veratroylveratrumsäure*, F. 221°. — 2-Methyl-1-phenylindenon-(3) (V), aus α-Methyl-β-oxy-β-phenylhydrozimtsäureäthylester in Eisessig mit konz. H₂SO₄ (30 Min., W.-Bad), aus Eisessig goldgelbe Nadeln, F. 91°. *Hydrazon*, C₁₈H₁₆N₂, goldgelbe Nadelchen, F. 117—120°. 1,2-Dibromid, aus Essigester-Pae. lange Nadeln, F. 149°. — *Metanethol* (I), aus p-Methoxy-α-methylzimtsäure mit Essigsäure-konz. H₂SO₄ (4 Stdn.), aus A. Nadeln, F. 131—132°, Ausbeute 52%; ident. mit dem aus Anethol hergestellten I. — *Diisohomogenol*, aus 3,4-Dimethoxy-α-methylzimtsäure mit konz. H₂SO₄+W. (2:3) (90 Min.), aus A., F. 104, Ausbeute 45%. (Ber. dtsh. chem. Ges. 76. 1119—23. 3/11. 1943.)

ERBE

Raymond Quelet, *Über den 2-Methoxy-5-chlormethylbenzaldehyd*. Vf. teilt zu der Mitt. von REICHERT u. HOSS (vgl. C. 1942. II. 2578) mit, daß die Darst. von 2-Methoxy-

5-chlormethylbenzaldehyd bereits 1938 Gegenstand eigener Unterss. gewesen ist. (Vgl. nachst. Referat.) (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5.] 11. 97. März/April 1944.)

POETSCH

Raymond Quelet, *Chlormethylierung von Ätheroxyden des Salicylaldehyds*. V. hatte früher (C. 1934 I. 2116) gezeigt, daß sich phenol. Ätheroxyde leicht durch kombinierte Einw. von Formaldehyd u. HCl chlormethylieren lassen. Durch schnelles Sättigen eines Gemisches von Salicylaldehydmethyläther, Formaldehyd u. gewöhnlicher Salzsäure mit gasförmiger HCl wurde in sehr guter Ausbeute *2-Methoxy-5-chlormethylbenzaldehyd*, C₉H₉O₂Cl, aus CCl₄ feine Nadeln, F. 82°, erhalten, der bei der Behandlung mit Hexamethylenetetramin in alkohol. Lsg. oder mit Cu-Nitrat in essigsaurer Lsg. *4-Methoxysophthalaldehyd* lieferte. Analog bildete der Salicylaldehydäthyläther *2-Äthoxy-5-chlormethylbenzaldehyd*, C₁₀H₁₁O₂Cl, aus Ä. Tafeln, F. 55,5°, die bei Behandlung mit Cu-Nitrat in *4-Äthoxysophthalaldehyd*, C₁₀H₁₀O₂, Nadeln vom F. 118°, übergingen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5.] 11. 97—98. März/April 1944.)

POETSCH

M. Mousseron und F. Winternitz, *Über einige schwefelhaltige Derivate von Mono- und Biscyclanen. Arylthiocyclane und -cyclanole. Cyclohexen-2-thiol*. Durch Einw. von KSH auf 2-Chlorcyclohexen in wss.-alkohol. Lsg. durch 6std. Erhitzen auf dem W.-Bad. Kp.₇₆₀ 155°. D.₂₅ = 0,953, n_D²⁵ = 1,46868. — *2-Methylmercaptocyclohexen*. Aus vorigem mit Na-Amid u. Methyljodid. Kp.₇₆₀ 160°. D.₂₅ = 0,960, n_D²⁵ = 1,46948. — *2-Cyclohexylthiocyclohexen*. Aus der Na-Verb. des Cyclohexanthiols mit 1,2-Dibromcyclohexan. Kp.₂₀ 198°. D.₂₅ = 1,035, n_D²⁵ = 1,54346. — *Bis-(cyclohexenyl-2)-sulfid*. Aus 2-Chlorcyclohexen mit Na-Sulfid. Kp.₁₆ 150°. D.₂₅ = 1,063, n_D²⁵ = 1,55122. — *1-Phenylthiocyclopenten-2*. Durch Einw. von Na-Thiophenolat auf 1,2-Dichlorcyclopentan. Kp.₁₄ 197°. D.₂₅ = 1,222. — *1-Phenylthiocyclohexen-2*. Analog mit 1,2-Dibromcyclohexan oder aus Na-Thiophenolat u. Chlorcyclohexen-2. Kp.₁₅ 191°. F. 57°. — *1-Phenylthiocyclopentan-2*. Aus Na-Thiophenolat u. Chlorcyclopentan-2. Kp.₁₅ 183°. D.₂₅ = 1,109, n_D²⁵ = 1,57396. — *1-Phenylthiocyclohexan-2*. Kp.₁₅ 200°, D.₂₅ = 1,133, n_D²⁵ = 1,58250. — *Cyclopentancarbothiolsäure*. Durch Einw. von Na-Thiophenolat auf 2-Chlorcyclohexanon. Kp.₁₅ 103°, F. 92—93°. (Vgl. MOUSSERON, C. 1944 II. 418.) (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5.] 11. 117—18. März/April 1944.)

POETSCH

M. Mousseron, *Einige alicyclische Aminoalkohole*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. GODCHOT u. MOUSSERON, C. 1933 I. 2543, 1933 II. 539) wurden durch Einw. von Alkyljodiden auf die sek. Amine weitere 2-Aminocyclohexanole hergestellt. — *2-Methyläthylaminocyclohexanol*, Kp.₁₅ 100°, D.₂₅ = 0,918, n_D²⁵ = 1,4645. — *2-Methyl-n-propylaminocyclohexanol*, Kp.₁₅ 125°, D.₂₅ = 0,915, n_D²⁵ = 1,4685. — *2-Methyl-n-butylaminocyclohexanol*, Kp.₁₅ 135°, D.₂₅ = 0,916, n_D²⁵ = 1,4686. — *2-Methyläthyl-amino-4-methylcyclohexanol*, Kp.₁₅ 115°, D.₂₅ = 0,918, n_D²⁵ = 1,4645. — *2-Dimethylaminocyclohexanol*, Kp.₁₅ 95°, D.₂₅ = 0,948, n_D²⁵ = 1,4650, [α]₅₄₆ = +41,2°, [α]₅₇₉ = +36,5°. — *2-Diäthylaminocyclohexanol*, Kp.₁₅ 105°, D.₂₅ = 0,920, n_D²⁵ = 1,4593, [α]₅₄₆ = -87,1°, [α]₅₇₉ = -77,1°. — *2-Cyclohexylmethylaminocyclohexanolchlorhydrat*, F. 190 bis 191°. — *2-(Cyclohexenyl-2')-aminocyclohexanol*, durch Einw. von 3-Chlorcyclohexen auf 2-Aminocyclohexanol bei 130°. *Chlorhydrat*, F. 157—158°. — *2-(2'-Aminoäthyl)-aminocyclohexanol*, aus 1,2-Epoxycyclohexan mit Äthylendiamin im Überschuß in alkohol. Lsg. bei 130°. Kp.₁₅ 165°, F. 53°. Bei Anwendung eines Überschusses von Epoxycyclohexan entstand *1,2-Bis-(2'-oxycyclohexylamino)-äthan*, F. 203—204°. Bei der Fraktionierung in Bzl. wurde ein Isomeres des vorigen vom F. 87—88° isoliert, wahrscheinlich die dl-Verb., während die Substanz vom F. 203° vermutlich die inakt. Verb. darstellt. Die letzten drei Amine lieferten mit SO₄Cu(OH)₂Cu Cu-Komplexverbindungen. — *2-(2'-Aminoäthyl)-aminocyclopentan-2*. Analog mit 1,2-Epoxycyclopentan. Kp. 160°, neben *1,2-Bis-(2'-oxycyclopentylamino)-äthan*, F. 170—171°. Keine Cu-Komplexsalzbildung. — *2-(2'-Oxycyclopentylamino)-cyclohexanol*. Aus 2-Aminocyclohexanol u. Epoxycyclopentan bei 130°, aus A. F. 104—105°. Keine Cu-Komplexsalzbildung. — *N-(2'-Oxycyclopentyl)-N'-(2'-oxycyclohexyl)-1,2-diaminoäthan*. Durch Erhitzen von Epoxycyclopentan mit 2-(2'-Aminoäthylamino)-cyclohexanol. F. 176 bis 176°. Leichte Komplexsalzbldg. mit Cu. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5.] 11. 122—23. März/April 1944.)

POETSCH

M. Mousseron und F. Winternitz, *Einwirkung von Natriumcyanessigsäureäthylester auf 1,2-Dibromcyclohexan*. Bei der Rk. wurde 1 Br-Atom durch den Cyanacetylrest ersetzt u. das andere unter HBr-Bldg. u. Bldg. einer Doppelbindung abgespalten. — Zu einer Lsg. von Na in absol. A. wurde Cyanessigester zugefügt, nach Erhitzen bis zum Sieden 1,2-Dibromcyclohexan zugegeben u. 6 Std. lang auf dem W.-Bad erhitzt. Das Gemisch wurde mit Ä. extrahiert, mit Na₂CO₃ zur Isolierung der sauren Prodd. gewaschen. Der Ä.-Rückstand enthielt die neutralen Produkte. Aus diesem

konnte *Di-(cyclohexenyl-2)-cyanessigsäureäthylester*, C₁₇H₂₉O₂N, F. 57°, u. *Cyclohexenyl-2-cyanessigsäureäthylester* (Kp.₁₅ 200°, D.₂₅ = 1,070, n_D²⁵ = 1,50492) isoliert werden. Aus den sauren Bestandteilen wurden nach Reinigung u. Krystallisation aus Bzl. geringe Mengen *Cyclohexenyl-2-cyanessigsäure* (F. 167—168°) erhalten, die bei der Decarboxylierung in *Cyclohexenyl-2-acetonitril* (Kp.₁₅ 97°, D.₂₅ = 0,974, n_D²⁵ = 1,47743) überging. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5.] 11. 120—21. März/April 1944.)

POETSCH

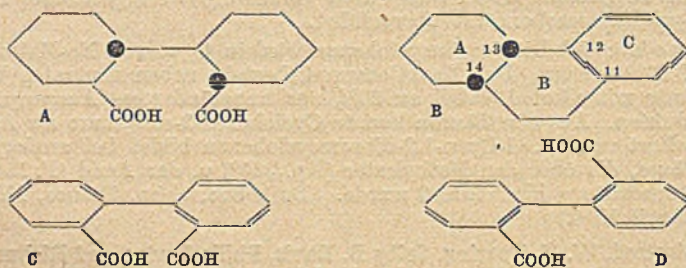
M. Mousseron und F. Winternitz, *Wirkung von Natriummalonsäureäthylester auf 1,2-Dithiocyanocyclohexan und 1-Cyan-1,2-dibromcyclohexan*. Während bei der Einw. von Na-Malonester auf *1,2-Dithiocyanocyclohexan*, wie in ähnlichen Fällen bei Halogenderiv., der Malonsäurerest in 2-Stellung gebunden wird u. der Thiocyanrest in 1-Stellung unter Bldg. einer Doppelbindung abgespalten wird, verläuft die Rk. beim 1-Cyan-1,2-dibromcyclohexan völlig anders. In diesem Falle wird an Stelle der Cyclohexen-essigsäure eine Cyclohexencarbonsäure erhalten. Diese Rk. kann in ähnlicher Weise erklärt werden, wie sie BISOHOFF (Ber. dtsch. chem. Ges. 21. [1888.] 1075) bei der Einw. von Na-Malonester auf das Dibromderiv. des Dinitrostilbens beobachtete: Abspaltung der beiden Br-Atome durch 2 Mol. Malonat u. Neubldg. der ursprünglichen Doppelbindung. Die beiden Malonsäurereste liefern einen Äthantetracarbonsäureester, der bei der Verseifung zur Tetracarbonsäure unter doppelter CO₂-Abspaltung Bernstein-säure bildet. In gleicher Weise wird durch Verseifung das regenerierte 1-Cyanocyclohexen in Cyclohexencarbonsäure übergeführt.

Versuche: 1,2-Dithiocyanocyclohexan wird in Ggw. von Na-Malonester in A. 8 Stdn. auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprod. besteht neben neutralen Verb. nach der Verseifung mit alkohol. KOH zu 50% aus unverändertem Ausgangsmaterial u. sauren Produkten. Aus den Säuren konnte Cyclohexen-2-essigsäure als Amid (F. 147 bis 148°) isoliert werden. 1-Cyan-1,2-dibromcyclohexan bildet bei analoger Behandlung eine Säure, die über den Methylester (Kp.₁₅ 85°) u. das Amid (F. 124—125°) als Cyclohexencarbonsäure identifiziert wurde. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5.] 11. 120. März/April 1944.)

POETSCH

R. P. Linstead, W. E. Doering, Selby B. Davis, Philip Levine und Richard R. Whetstone, *Die Stereochemie der katalytischen Hydrierung*. 1. *Die Stereochemie der Hydrierung aromatischer Ringe*. Es wird eine theoret. Behandlung der Ergebnisse von Hydrierungsvers. mit im mittleren Ring substituierten Phenanthrenen über einem Pt-Katalysator gegeben. Die Konfiguration der Ringverschmelzungen A B u. B C wird in üblicher Weise als cis oder trans bzgl. der Stellung der H-Atome in 13 u. 14 oder 11 u. 12 bezeichnet, die Konfiguration am Rückgrat des Mol., an der 12—13-Bindung, als syn oder anti. Die Stellung eines H-Atoms über der Mol.-Ebene wird durch einen Punkt bezeichnet; so ist z. B. die durch Formel A dargestellte Perhydrodiphensäure als trans-anti-trans-Verb. zu kennzeichnen. Im einzelnen wird die Perhydrierung folgender Verb. am ADAMS-Katalysator in Essigsäure untersucht: *Diphensäure* (I), (in A. u. Essigsäure), *Diphensäureester* (II), *Diphensäureanhydrid* (III), *cis-Hexahydrodiphensäure* (IV), *trans-Hexahydrodiphensäure* (V), *9-Phenanthrol* (VI), *cis-asymm.-Oktahydro-9-phenanthrol* (VII) (in A. u. Essigsäure), *cis-9-Ketooctahydrophenanthren* (VIII) (in A.) u. *9,10-Phenanthrenchinon* (IX). Die Prodd. aus allen Rkk. (mit Ausnahme der mit dem bereits trans-konfigurierten V) bestehen überwiegend (zu 75% oder mehr) aus cis- u. syn-Verb.; I liefert in beiden Lösungsmitteln kleine Mengen cis-syn-trans- u. cis-anticis-Perhydrosäure, II etwas anti-Verb.; die geringen Mengen der Stereoisomeren aus III, IV, VI, VII, VIII u. IX sind nicht in reinem Zustand erhalten worden. Die Ergebnisse werden unter Zugrundelegung von folgenden Hypothesen gedeutet: 1. Wenn ein oder mehrere aromat. Ringe während einer einzigen Adsorptionsperiode hydriert werden, addieren die H-Atome an eine Seite des Moleküls. Möglicherweise hängt die katalyt. Hydrierung großer aromat. Moll., die eben gebaut sind u. genügende Stabilität besitzen, weitgehend davon ab, ob sie während des Adsorptionsschrittes auf der Metalloberfläche einen Abschnitt vorfinden, der flach u. groß genug ist u. außerdem geeignete Abstände der Metallatome voneinander aufweist; ist die Adsorption dann erfolgt, dann geht in der Modellvorstellung die Anlagerung des H an das Mol. an dessen auf dem Kontakt liegende Unterseite vor sich, u. damit an der gleichen Seite der asymm. C-Atome. Die vielfach eintretende partielle Hydrierung bei mehrkernigen Verb. (z. B. entsteht aus I etwas cis-Hexahydrodiphensäure, aus VI das symm. Oktahydroderiv.) zeigt, daß auch Desorption des Mol. in einem intermediären Stadium der Hydrierung stattfinden kann; es muß also angenommen werden, daß wenigstens ein Teil des perhydrierten Materials im Verlaufe von zwei oder mehreren Adsorptionsperioden entsteht. Die dennoch fast ausschließliche cis- u. syn-Perhydrierung wird mit Hilfe eines bes. Effektes, der „Kataly-

satorhinderung“ gedeutet. Die Beobachtung, daß VII u. VIII in neutralem Medium (A.) überwiegend in cis- bzw. syn-Hydrierungsprodd. übergeführt werden u. aus VII in alkohol. wie in saurer Lsg. die gleichen Verbb. entstehen, ist im Widerspruch zu der von SKITA gemachten Verallgemeinerung, daß in saurer Lsg. vorwiegend cis-, in neutralen bzw. alkal. aber hauptsächlich trans-Hydrierung erfolgt. Im Zusammenhang mit der Tatsache, daß die Prodd. der SABATIER-Hydrierung vorwiegend trans-Verbb. sind, ist es von Interesse, daß bei der Hydrierung von IX über Ni bei 160° fast ausschließlich cis-syn-cis-hydriertes Material entsteht; daneben wird eine sehr kleine Menge des cis-syn-trans-Glykols gebildet. Die Verhältnisse bei I, das an Ni unter Umständen erhebliche Mengen anti-Perhydroverb. bilden kann, sind noch undurchsichtig. — 2. Bei der Hydrierung von partiell hydriertem Material (IV, V, VII u. VIII) erfolgt cis-syn-Perhydrierung. Zur Erklärung, weshalb die Stellung am C-Atom 13 die bei weiterer Hydrierung an 12 eingenommene Konfiguration bestimmt (vgl. Formelbild B), wird eine Katalysatorhinderung, d. h. eine ster. Hinderung zwischen Katalysator u. Substrat angenommen. Wenn der Ring A vom Katalysator fortgeneigt ist, erfolgt bevorzugte Adsorption u. damit syn-Hydrierung; ist der Ring jedoch auf den Katalysator hin geneigt, so wird infolge der Behinderung der Adsorption nur in geringem Ausmaße, wenn überhaupt, Hydrierung an 12 u. zwar unter Einnahme der Antikonfiguration eintreten. Auf diese Weise lassen sich auch andere, bekannte Rkk. deuten. — 3. Da I u. II in der gleichen Weise hydriert werden wie III u. die verwandten

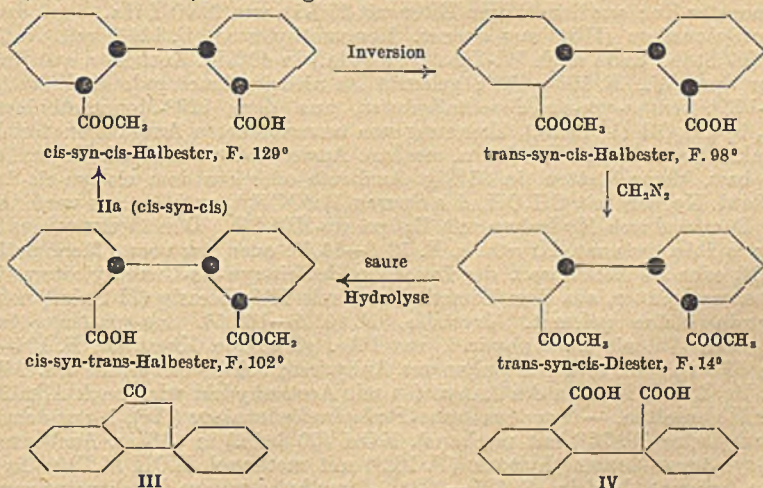


Phenanthrenderivv., muß angenommen werden, daß von den beiden möglichen räumlichen Grenzlagen C u. D der I, ohne ersichtlichen Grund für diese Bevorzugung, die erstere, pseudotricycl. bevorzugt an den Katalysator adsorbiert wird. Bei der Hydrierung von Diphenatanion in W. über Pt ist jedoch anti-Material zu erwarten, da in diesem Falle die Zickzackform D vorliegen muß; eine experimentelle Verwirklichung gelang noch nicht. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1985—91. 11/9. 1942. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Labor.)

ERBE

R. P. Linstead und W. E. Doering, *Die Stereochemie der katalytischen Hydrierung. 2. Die Darstellung der 6 inaktiven Perhydrodiphensäuren.* (1. vgl. vorst. Ref., vgl. auch C. 1939. II. 1482.) Die Hydrierung von Diphensäure (I) oder ihren Derivv. über Pt führt zu insgesamt 11 verschied., hydrierten Säuren, von denen 6 Perhydroverbb. (II), 3 Dekahydro- u. 2 Hexahydroverbb. sind. Die Verbb. II werden näher untersucht. Als Hauptprod. der Hydrierung am ADAMS-Katalysator entsteht eine Säure IIa vom F. 289° neben zwei Isomeren (IIb, F. 200°, u. IIc, F. 198°) u. einer Hexahydrosäure vom F. 242°, die selbst bei offenbar vollständiger H₂-Aufnahme noch gebildet wird. IIa ist ident. mit der früher (vgl. C. 1939. II. 1482) erhaltenen Säure vom F. 273°. Das gleiche Ergebnis wie in essigsäurem Medium wird auch bei Zusatz von 2% HCl sowie in alkohol. Lsg. erhalten; im letzteren Falle geht die Hydrierung lediglich langsamer vor sich. Auch bei der Hydrierung von Diphensäureanhydrid oder Diphensäuredimethylester wird IIa bzw. deren Dimethylester, F. 73°, erhalten. Über das gemischte Anhydrid mit Essigsäure wird das Anhydrid von IIa, F. 146°, dargestellt; mit CH₃ONa entsteht daraus der Monomethylester von IIa, F. 129°, der auch aus IIa erhalten wird. Bei der Behandlung des Anhydrids mit CH₃OH u. einer Spur Oleum entsteht ein Gemisch des sauren Esters, F. 129°, mit dem Dimethylester, F. 73°; die saure Hydrolyse der beiden Ester liefert IIa zurück. Der Dimethylester liefert mit alkohol. Kali jedoch eine auch aus IIa mit HCl bei 200° entstehende Perhydrosäure (IIc) vom F. 223° (i. c. F. 220°), deren Dimethylester (F. 57°) ohne Hydrolyse aus dem Dimethylester vom F. 73° beim Erhitzen mit NaOCH₃ entsteht. Aus dem Anhydrid der Säure IIc (F. 106°) wird der Monomethylester, F. 116°, erhalten. Erhitzen des Monomethylesters von IIa, F. 129°, mit NaOCH₃ führt zu einem Isomeren vom F. 98°, der bei Hydrolyse eine weitere Säure IIb vom F. 200° liefert; dagegen entsteht bei Behandlung des sauren Esters vom F. 129° mit sd. wss. Alkali nur IIa. Veresterung von IIb u. ihres Mono-

methylesters (F. 98°) liefert den Dimethylester vom F. 14°, dessen Hydrolyse zu II b u. deren (auf Grund der Nichtäquivalenz der beiden Carboxyle) isomeren anderen Monoester vom F. 102° führt. Da die 200°-Säure II b cis-syn-trans-Konfiguration besitzt (vgl. nachst. Ref.), wird folgendes Schema entwickelt:



Das Anhydrid von II b vom F. 104° wird beim Kochen mit Acetanhydrid nicht umgelagert. Im Gegensatz zu dem Halbester vom F. 98° wird der isomere Ester (F. 102°) bei der Hydrolyse mit alkohol. Alkali erwartungsgemäß invertiert, u. zwar zu II c. Darum nimmt II b hinsichtlich der Konfiguration eine Mittelstellung zwischen II a u. II c ein; die Hydrolyse der 73°- u. 57°-Diester erfolgt also unter doppelter Inversion im Hinblick auf die Konfiguration von II a. — Die Perhydrodiphensäuren der anti-Reihe werden ausgehend von II d erhalten. Die Trennung von II a, II b u. II d gelingt durch stufenweise Ausfällung („fraktioniertes Ansäuern“) aus der Lsg. in Na₂CO₃ mit verd. HCl; die Gesamtausbeute an II a beträgt etwa 57%, an II b 7%, an II d 10%. Die Reinigung von II d erfolgt über das Anhydrid, F. 100°. Die Hydrolyse des Monomethylesters von II d (F. 99°) mit Säure liefert II d, während mit alkohol. Kali eine isomere Säure (II e) vom F. 206° erhalten wird; die analoge Verseifung des Dimethylesters von II d (F. 44°) ergibt die bekannte (vgl. C. 1939. II. 1482, dort F. 244°) Säure (II f) vom F. 247°. Diese Verb. ist endgültige alkalistabile Form (trans-anti-trans) aller erhaltenen Antisäuren, von denen II e, analog II b bei der syn-Reihe, die Mittelstellung einnimmt. — Die von VOCKE (vgl. C. 1934. I. 1039) gefundene Säure vom F. 213° ist entweder unreine II e vom F. 223° oder aber eine Dekahydrodiphensäure gewesen, von denen eine vom F. 212° als Nebenprod. bei gewissen Hydrierungen erhalten wird. Die früher (vgl. C. 1939. II. 1482) als Perhydrodiphensäure angesprochene Verb. vom F. 203° kann dieser Reihe nicht angehören, da sie im Gegensatz zu allen Verbb. II kein Pyroketon liefert; demnach können auch die ungesätt. Ketone von MARVEL (vgl. C. 1936. D. 2360, 1938. I. 3915) kein Phenanthrenskelett besitzen; die von LEVITZ, PERLMAN u. BOGERT (vgl. C. 1943. II. 820) für diese Verbb. angenommene Spiranstruktur ist mit dem Verh. in besserer Übereinstimmung. Den beiden ungesätt. Ketonen von LINSTED u. WALPOLE (vgl. C. 1939. II. 1482) kommt daher die Konst. III zu; das stabilere Isomere (F. 51°) dürfte der cis-Konfiguration entsprechen. Die 203°-Säure ist dann *Dicyclohexyl-1,2'-dicarbonsäure* (IV). Die Säure von MARVEL u. WHITE (vgl. C. 1942. I. 870) vom F. 174° stellt eine dimorphe Modifikation von II b dar.

Versuche: *Diphensäure* (I) aus Phenanthren über das Chinon in etwa 20% ig. Ausbeute, aus W. (Norit) glänzende Platten, F. 232—233°. *Dimethylester*, F. 73—74°. *Monomethylester*, C₁₅H₁₂O₄, aus verd. A., F. 110—111°. — *cis-syn-cis-Perhydrodiphensäure* (II a), C₁₄H₂₂O₄, aus I in Essigsäure mit ADAMS-Katalysator unter H₂ (60 lb/Quadratzoll, 1—4 Tage), aus Eisessig, F. 287—289°. *Anhydrid*, aus II a u. Acetanhydrid nach dreimaliger Sublimation des gemischten Anhydrids bei 130°/2 mm, aus Ligroin Platten, F. 146—147°; daneben unlösliches, offenbar polymeres Anhydrid; Rohausbeute 72%. — *Dimethylester*, aus II a l. mit CH₃OH + Oleum (15% SO₃; 4 Tage kochen), 2. mit CH₂N₂ in Dioxan-Ä. (2 Tage, Zimmertemp.), aus verd. CH₃OH lange Nadeln, F. 73—74°; Ausbeute 85 bzw. 89%. *Monomethylester*, C₁₅H₂₄O₄, 1. als Nebenprod. der Darst. des Diesters nach 1. (2,5%); 2. aus dem Anhydrid mit NaOCH₃ in CH₃OH (3 Stdn., Zimmer-

temp.), 3. aus IIa mit 1 Äquivalent CH_2N_2 , aus Ligroin, F. 127—129°. Daraus mit CH_2N_2 der Diester. Beim Behandeln des Anhydrids mit $\text{CH}_3\text{OH} + 1$ Tropfen Oleum (15% SO_3 , 64 Stdn.) entsteht 50% Di- u. 30% Monoester. Hydrolyse des Diesters mit Eisessig-HCl (20 Stdn.) liefert etwa gleiche Mengen des Monoesters u. IIa, analog aus dem Monoester IIa; aus dem sauren Ester mit 20% ig. wss. NaOH IIa. — *cis-syn-trans-Perhydrodiphensäure* (IIb), aus obenst. Monomethylester (F. 129°) mit NaCO_3 in CH_3OH (17 Stdn., dann nach W.-Zusatz 57 Stdn.) in 46% ig. Ausbeute, aus Essigsäure mit einer Spur W., F. 199—200°; gelegentlich niedrigschmelzende Modifikation vom F. 173—175°. *trans-syn-cis-Monomethylester*, aus dem 129°-Monomethylester mit NaOCH_3 in CH_3OH (16 Stdn.), Trennung von unveränderten Ausgangsmaterial (44%) durch fraktionierte Kristallisation u. mechan. Auslesen der verschied. Kristalle (große Prismen bzw. kleine Platten in 33% ig. Ausbeute oder aus dem *cis-syn-cis*-Anhydrid durch 70std. Kochen mit CH_3OH , das Spuren $\text{Ba}(\text{OCH}_2)_2$ enthält, aus verd. A., F. 97 bis 99°. Daraus durch Hydrolyse mit Essigsäure-HCl IIb. *Dimethylester*, aus IIb mit CH_2N_2 , aus PAe. prismat. Kristalle, F. 12,5—14,5°, oder aus vorst. Monomethylester mit CH_2N_2 oder als Nebenprod. der Inversion des *cis-syn-cis*-Dimethylesters. *cis-syn-trans-Monomethylester*, aus dem Dimethylester mit HCl-Eisessig (11 Stdn.) neben IIb, aus Ligroin kleine prismat. Kristalle, F. 101,5—102,5°. *cis-syn-trans-Anhydrid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$, aus IIb mit Acetanhydrid, aus PAe. glänzende Kristalle, F. 104—104,5°, daneben öliges Prod., offenbar polymeres Anhydrid; beide liefern mit wss. Alkali IIb zurück. Bei 24std. Kochen des Anhydrids mit Acetanhydrid wird nach Alkalibehandlung nur IIb erhalten. — *trans-syn-trans-Perhydrodiphensäure* (IIc), 1. aus dem *cis-syn-cis*-Dimethylester (F. 73°) mit methanol. KOH (50 Stdn.) in 48% ig. Ausbeute, 2. aus dem *cis-syn-trans*-Monomethylester (F. 102°) mit methanol. KOH (4 Tage) in 36% ig. Ausbeute, prismat. Nadeln, F. 221—223°. *Dimethylester*, aus Leichtpetroleum opake Rosetten, F. 56—57,5°, liefert bei Hydrolyse mit HCl-Essigsäure (19 Stdn.) IIc. *Anhydrid*, aus Ligroin flache rhomb. Prismen, F. 105—106,5°; daraus mit CH_3OH (19 Stdn.) der *Monomethylester*, aus Ligroin Prismen, F. 115,5—117,5°, der bei saurer u. alkal. Hydrolyse IIc gibt. Mit CH_2N_2 aus dem Monomethylester der Dimethylester, F. 55,5—57°. Beim Kochen von *cis-syn-cis*-Dimethylester (F. 74°) mit NaOCH_3 in CH_3OH entsteht der *trans-syn-trans*-Dimethylester, F. 56—57,5°, neben etwas *cis-syn-trans*-Dimethylester, F. 8—11°. — *cis-anti-cis-Perhydrodiphensäure* (IId), aus den Prodd. der Hydrierung von I in alkohol. oder besser in essigsaurer Lsg. (Ausbeute 2,3 bzw. 4,8% an reiner IId) durch fraktionierte Ansäuerung der Lsg. in Na_2CO_3 mit verd. HCl, aus verd. Essigsäure kleine fiedrige Nadeln, später kleine prismat. Parallelepipede, F. 197 bis 198,5°, F.-Erniedrigung mit IIb. Aus den Prodd. der Hydrierung von I in alkohol. Lsg. eine *Hexahydrodiphensäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$, F. 241—242° (7,8%) (vgl. zweitnächst. Ref.) u. die *cis-syn-trans*-Säure IIb, F. 197—199°, (2,1%). Die Reinigung von IId erfolgt am besten über das dimorphe *Anhydrid*, leichte Nadeln vom F. 95—96° u. prismat. Nadeln vom F. 99—100°, mit 10% ig. wss. Alkali. *Monomethylester*, aus dem Anhydrid mit CH_3OH (48 Stdn.), aus PAe. Prismen, F. 97,5—99°. *Dimethylester*, aus IId oder dem Monoester mit CH_2N_2 , aus verd. A. prismat. Platten, F. 43—44,5°. Beide Ester liefern bei Hydrolyse mit HCl-Essigsäure IId. — *cis-anti-trans-Perhydrodiphensäure* (IIe), aus dem *cis-anti-cis*-Monomethylester mit methanol. KOH (150 Stdn.) in 60% ig. Ausbeute, aus Essigsäure Prismen oder Nadeln, F. 205,5—206,5°. *Anhydrid*, aus Ligroin Prismen, F. 91,5—93°; daraus mit 10% ig. wss. NaOH IIe. — *trans-anti-trans-Perhydrodiphensäure* (IIf) aus dem *cis-anti-cis*-Dimethylester mit methanol. KOH (4 Tage), F. 246—248°. *Dimethylester*, aus IIf mit CH_2N_2 , Prismen vom F. 84,5—86°. — Alle FF. korrigiert. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1991—2003. 11/9. 1942.)

ERBE

R. P. Linstead und W. E. Doering, *Die Stereochemie der katalytischen Hydrierung. 3. Optisch-aktive Perhydrodiphensäuren. Ein Beweis für die Konfiguration des Rückgrats.* (2. vgl. vorst. Ref.) Unter den 6 Perhydrodiphensäuren sind 4 opt.-akt. zu erwarten, von denen nur eine der *syn*-Reihe angehören kann, da die *cis-syn-cis*- u. die *trans-syn-trans*-Säure symm. gebaut sind. Eine endgültige Konfigurationszuordnung der beiden Reihen zu je 3 Säuren bzgl. der Stellung an der Diphenylbindung (dem Mol.-„Rückgrat“) ist also auf Grund der Auffindung von opt.-akt. Substanzen möglich. Der Monomethylester der Säure IIa kann in opt.-akt. Antipoden getrennt werden, die bei weiterer Methylierung oder bei Verseifung inaktiv. Material liefern. IIa gehört daher der *syn*-Reihe an. Andererseits gelingt eine Antipodentrennung von IId mit Hilfe von Cinchonidin; der aus der rechtsdrehenden IId bereitete Dimethylester unterliegt bei der Hydrolyse mit alkohol. Kali doppelter Inversion ohne Racemisierung zum linksdrehenden Enantiomorphen der Säure IIf, das mit dem direkt aus IIf gewonnenen rechtsdrehenden Antipoden rac. IIg, F. 247°, liefert. Eine opt. Spaltung von IIc gelingt nicht. Die Inversion der beiden opt.-akt. Monomethylester von IIa mit NaOCH_3 führt

zu den enantiomorphen Formen von IIb. Diese opt. Spaltungen im Zusammenhang mit den genet. Beziehungen der Säuren untereinander zeigen, daß IIa, IIb u. IIc der syn-, die anderen drei Säuren der anti-Reihe angehören müssen, wenn auch eine partielle asymm. Synth. analog IIb in der anti-Reihe vorerst aus Materialmangel nicht möglich war. Auf Grund ihrer Mittelstellung ist weiterhin die cis-syn-trans-Konfiguration von IIb u. die cis-anti-trans-Konfiguration von IIe sichergestellt.

Versuche (unter Mitarbeit von F. H. Slinger): *cis-syn-cis-Säure* (IIa), F. 289°: Opt. Spaltung der Alkaloidsalze gelingt nicht. *Rechtsdrehender (+)-Monomethylester* aus dem inakt. Ester über das *Cinchonidinsalz* (Nadeln, F. 172—174°, Ausbeute 33%), aus Ligroin Krystalle, F. 133,5—134,5°, $[\alpha]_D^{27} = +10,3 \pm 0,3^\circ$ (c = 1; 95%ig. A.). *Links-drehender (-)-Monomethylester*, aus Ligroin, F. 133,5—134,5°, $[\alpha]_D^{27} = -10,7 \pm 0,3^\circ$ (c = 1; 95%ig. A.) (*Cinchonidinsalz*, F. 186—188°, Ausbeute 45%); daraus mit Diazomethan der inakt. (Meso-)Dimethylester, F. u. Misch-F. 73—74°, mit HCl-Eisessig (20 Stdn.) IIa, F. u. Misch-F. 286—288,5°, opt.-inaktiv. — *cis-syn-trans-Säure* (IIb), F. 200°: Aus vorst. (-)-Monomethylester mit NaOCH₃ in CH₃OH unter W.-Zusatz nach 48, 72 u. 96 Stdn., nach weiteren 5 Tagen Trennung von IIa durch Extraktion mit sd. Bzn., aus verd. Essigsäure u. A. Nadeln der (+)-IIb, F. 170—174°, $[\alpha]_D^{29} = +75^\circ$ (c = 1; A.). Aus dem (+)-Monomethylester von IIa analog (-)-IIb, F. 171 bis 174°, $[\alpha]_D^{28} = -75^\circ$ (c = 1; 95%ig. A.). — *trans-syn-trans-Säure* (IIc), F. 223°: Opt. Spaltung der Alkaloidsalze gelingt nicht. Die Alkaloidsalze des Monomethylesters können nicht kryst. erhalten werden. — *cis-anti-cis-Säure* (IIId), F. 198°: Opt. Spaltung mit Cinchonidin liefert (+)-IIId, aus Essigsäure Prismen, F. 238,5—240,5°, $[\alpha]_D^{27} = +43 \pm 1^\circ$ (c = 1; 95%ig. A.) (*Cinchonidinsalz*, Nadeln, F. 194—200°), u. (-)-IIId, F. 239—241°, $[\alpha]_D^{28} = -45 \pm 1^\circ$ (c = 1; 95%ig. A.) (-)-Dimethylester, aus Leichtpetroleum große Prismen, F. 26—28°, $[\alpha]_D^{25} = +69 \pm 1^\circ$ (c = 1; 95%ig. A.). — *trans-anti-trans-Säure* (IIIf), F. 247°: Hydrolyse des vorst. (+)-Dimethylesters von IIId mit methanol. KOH (112 Stdn.) unter zeitweiligem Zusatz von etwas W. führt zu (-)-IIIf, F. 257—258,5°, $[\alpha]_D^{26} = -79,5 \pm 5^\circ$ (c = 1; 95%ig. A.). Aus inakt. IIIf über das Ephedrinsalz (+)-IIIf, F. 257,5—259°, $[\alpha]_D^{20} = +77,5^\circ$ (c = 1; A.). Aus den (+)- u. (-)-Säuren rac. IIIf, F. u. Misch-F. 245—247°. — Alle FF. korrigiert. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2003—06. 11/9. 1942.) ERBE

R. P. Linstead und Selby B. Davis, *Die Stereochemie der katalytischen Hydrierung. 4. Hexahydrodiphensäuren.* (3 vgl. vorst. Ref.). Die partielle Hydrierung von Diphensäure in Essigsäure über einem Pt-Katalysator liefert ein Gemisch von *cis-syn-cis-Perhydrodiphensäure* (IIa, vgl. zweitvorst. Ref.), F. 289°, einer *Hexahydrodiphensäure* (Ia) vom F. 242°, ident. mit der gleich schmelzenden Verb. von Vocke (vgl. C. 1934. I. 1039) u. unverändertem Ausgangsmaterial im Verhältnis von etwa 25:25:40%. Weitere Hydrierung von Ia liefert einheitlich IIa in 77%ig. Ausbeute. Ia bildet ein Mononitroderiv. vom F. 219° u. reagiert nicht mit KMnO₄, enthält also einen aromat. Ring. Mit Acetanhydrid entsteht aus Ia ein fl. Anhydrid, aus dem die Säure regeneriert werden kann. Beim einstd. Erhitzen von Ia auf den F. entsteht in reversibler Gleichgewichtsrk. eine isomere Säure Ib vom F. 221°, deren katalyt. Hydrierung zu *cis-syn-trans-Perhydrodiphensäure* (IIb) vom F. 200° (vgl. zweitvorst. Ref.) führt; daneben entsteht eine geringe Menge einer *Dekahydrodiphensäure* vom F. 212°, aber keine cis-anti-trans-Perhydrodiphensäure. Ib ist daher das *trans*-Isomere von Ia u. ident. mit der 220°-Säure von Vocke. Beim längeren Erhitzen des *trans*-Anhydrides mit nachfolgender Hydrolyse entsteht ein Gemisch von Ia u. Ib mit etwa 70% Ib.

Versuche: *cis-Hexahydrodiphensäure* (Ia), aus Diphensäure in Eisessig mit H₂ am ADAMS-Katalysator, bis 3 Mol. H₂ aufgenommen sind u. Trennung durch fraktioniertes Ansäuern der sd. Lsg. in 10%ig. Na₂CO₃ mit 10%ig. HCl., aus 80%ig. Essigsäure, F. 241—242°. *cis-Anhydrid*, aus Ia mit Acetanhydrid (5 Stdn.), ölig. *Mononitroderivat*, C₁₄H₁₅O₆N, aus Aceton-Bzl. unregelmäßige Prismen, F. 201—202°, aus W. Nadeln einer höher schmelzenden stabilen Form, F. 218—219°. Mit H₂ am ADAMS-Katalysator Red. zur Aminoverb., die nach Diazotierung mit β-Naphthol unter Orange-färbung u. schließlich Bildg. eines braunen Nd. kuppelt. Hydrierung von Ia am ADAMS-Katalysator liefert (77%) IIa, F. 286—288°. — *trans-Hexahydrodiphensäure* (Ib), C₁₄H₁₆O₄, aus Ia durch einstdg. Erhitzen auf 242 ± 3° in 87%ig. Ausbeute, Reinigung über das *Anhydrid*, C₁₄H₁₄O₃ (aus Bzl. Krystalle, F. 115—116°), das direkt aus dem Prod. der therm. Umlagerung von Ia mit Acetanhydrid erhalten wird, mit Alkali. F. von Ib 220—221,5°. *Mononitroderivat*, aus Aceton-Bzl. unregelmäßige Prismen, F. 218—219°, aus W. Nadeln einer höher schmelzenden Form, F. 224—225°, F.-Erniedrigung beider Formen mit denen der Nitroverb. aus Ia. Aus Ib bei Hydrierung am ADAMS-Katalysator (84%) IIb, F. 192—196°, neben einer ungesätt. Säure vom F. 210 bis 211,5° u. einer ungesätt. Säure vom F. 261—264° (Nadeln). Beim einstd. Erhitzen

des trans-Anhydrids auf $243 \pm 3^{\circ}$ wird unter geringfügiger Pyroketonbildung ein Gemisch von Ia u. Ib erhalten. — Alle FF. korrigiert. (J. Amer. chem. Soc. 64, 2006—09. 11/9. 1942.)

ERBE

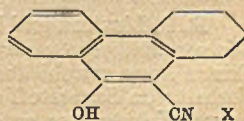
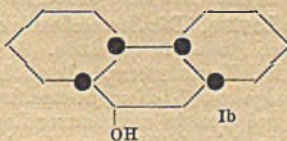
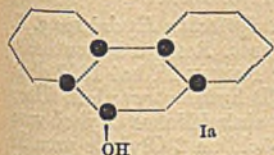
R. P. Linstead, Selby B. Davis und Richard R. Whetstone, *Die Stereochemie der katalytischen Hydrierung*. 5. Die Zuordnung der cis- und trans-Konfiguration. Die bisherigen Unters. haben noch keine eindeutige Klärung der Konfiguration der beiden Perhydrodiphensäuren vom F. 289 u. 198° (IIa bzw. IIb, vgl. drittvorst. Ref.) erbracht. In IIa ist die Konfiguration der Hexahydrodiphensäure vom F. 242° (Ia, vgl. vorst. Ref.) zweimal vorhanden. Der Ozonabbau von Ia in Essigsäure führt zu cis-Hexahydrophthalsäure (IIIa), deren cis-Konfiguration eindeutig aus der leichten Bldg. des Phenylimids folgt. Inversion ist unter den Rk.-Bedingungen nicht anzunehmen, da IIIa das instabilere Isomere ist. Demnach ist also IIa die cis-syn-cis-, die doppelt invertierte Säure IIc die trans-syn-trans-Verbindung. Da das 9-Ketoperhydrophenanthren vom F. 44° (IVa), das zu IIa in Beziehung steht (vgl. nachst. Ref.), bei der therm. oder durch Basen bewirkten Inversion ein Isomeres vom F. 57° (IVb; vgl. nachst. Ref., dort VIIIa bzw. b) liefert, aus dem durch Oxydation cis-syn-trans-Perhydrodiphensäure (IIb) erhalten wird, besteht in dieser Reihe eine völlige Analogie zu den Befunden von HÜCKEL mit dicycl. Verbindungen, u. die Umlagerung des Ketons entspricht der cis-trans-Umwandlung des α -Dekalons. — Bzgl. der Bldg. der anti-Verb. wird angenommen, daß von diesen die Säure IIc das prim. Hydrierungsprod. ist u. IIf daraus durch doppelte Inversion entsteht; IIc ist also die cis-anti-cis-; IIf die trans-anti-trans-Verbindung. Da IIf die beständige Endverb. der anti-Reihe ist u. aus dem 9-Ketoperhydrophenanthren vom F. 49° (vgl. C. 1939. II. 1481) entsteht, das gegen Hitze u. Alkali beständig ist u. daher eine trans-Verschmelzung der der Ketogruppen benachbarten Ringe besitzt, muß IIf wenigstens ein trans-Carbonyl, als Endglied tatsächlich aber 2 trans-Carbonyle enthalten; daher kommt dem 49°-Keton die gleiche Konfiguration zu, was auch daraus folgt, daß seine Muttersubstanz, ein olefin. Keton vom F. 89°, bei Ozonisierung eine δ -Ketosäure gibt, aus der trans-Hexahydrophthalsäure (IIIb) erhalten werden kann. Bei Behandlung des Stereoisomeren von 9-Keto-*asymm.-oktahydrophenanthren* (Va), das über IVa zu IIa in Beziehung steht, mit HNO₃ wird das Nitroderiv. von Ia, analog aus dem Isomeren von Va (Vb) das Nitroderiv. von Ib erhalten; demzufolge besitzt Va cis-, Vb trans-Konfiguration.

Versuche: *cis-Hexahydrophthalsäure* (IIIa) aus Ia durch Ozonolyse in Eisessig u. Trennung durch fraktioniertes Ansäuern, aus 80%ig. Essigsäure, F. 185—188°. *Dianilid*, C₂₀H₂₂O₂N₂ über das Chlorid, aus A. Nadeln, F. 237—238°. *Phenylimid*, aus CH₃OH flache Prismen, F. 131—132°. Beim Vers. der Oxydation von Ia mit rauchender + konz. HNO₃ wird nur die Nitroverb. vom F. 219—220° (vgl. vorst. Ref.) erhalten. Permanganatoxydation von Ia führt zu keinem Ergebnis. — *trans-2-Keto-1,1'-dicyclohexyl-2-carbonsäure*, aus *trans-1¹⁰-9-Ketododekahydrophenanthren* (F. 89°) durch Ozonisierung in Eisessig, gelbe Fl., *Oxim*, C₁₃H₂₁O₂N, aus A., F. 162—163°. Aus der Säure mit Acetanhydrid (5 Stdn.) ein *Lacton*, C₁₃H₁₆O₃, orangefarbenes Öl, das bei Oxydation mit Permanganat in bicarbonatalkal. Lsg. *trans-Hexahydrophthalsäure* (IIIb) liefert (aus W. Prismen, F. 227—229°; *Dianilid*, aus Eisessig Nadeln, F. 317 bis 318°). Nitrierung von *cis-9-Keto-*asymm.-oktahydrophenanthren** (Va) mit konz. u. rauchender HNO₃ liefert *cis-Nitrohexahydrodiphensäure*, F. 217—219° (vgl. vorst. Ref.) u. ein *Trinitroketon*, C₁₄H₁₃O₇N₃, aus Hexan Platten, F. 151,5—152°. Mit dem HNO₃-Gemisch in Essigsäure wird aus Va ein *Dinitroketon*, C₁₄H₁₄O₅N₂, erhalten, aus Bzl.-Hexan Nadeln, F. 95—96,5; daraus mit HNO₃ vorst. Trinitroketon. — Analog aus dem trans-Isomeren Vb (F. 95°) *trans-Nitrohexahydrodiphensäure*, F. 224—225° (vgl. vorst. Ref.) u. ein *Trinitroketon*, C₁₄H₁₃O₇N₃, aus Hexan Platten, F. 182,5—183,5°. (J. Amer. chem. Soc. 64, 2009—14. 11/9. 1942.)

ERBE

R. P. Linstead, Richard R. Whetstone und Philip Levine, *Die Stereochemie der katalytischen Hydrierung*. 6. Die Hydrierung von 9-Phenanthrol und verwandten Substanzen und die Identifizierung von drei der möglichen stereoisomeren Formen des Perhydrophenanthrenringes (5. vgl. vorst. Ref.). Bei der katalyt. Hydrierung von 9-Phenanthrol über Pt in Essigsäure wird eines der 16 theoret. möglichen inakt. Perhydrophenanthrole, ein *cis-syn-cis-Perhydro-9-phenanthrol* (Ia oder Ib) vom F. 111°, *symm.-Oktahydro-9-phenanthrol* (III) u. eine KW-stoff-Fraktion gebildet. III ist ident. mit dem aus 9-Phenanthrol über RANEY-Ni erhaltenen Produkt; seine Konst. wird durch Synth. aus *symm.-Oktahydrophenanthren* bewiesen. I liefert bei der Oxydation mit HNO₃ die *cis-syn-cis-Perhydrodiphensäure* vom F. 289° (IIa, vgl. viertvorst. Ref.). Im Zusammenhang mit der früher (vgl. zweitvorst. Ref.) gemachten Beobachtung, daß bei der Perhydrierung von cis- u. trans-Hexahydrodiphensäure die Konfiguration erhalten bleibt u. die Hydrierung in syn- u. cis-Stellung erfolgt, erhebt sich die Frage, ob das gleiche auch in der

tricycl. Reihe gilt. Die *cis*- u. *trans*-9-Keto-*asymm.*-oktahydrophenanthrene (IVa bzw. b, vgl. vorst. Ref., dort Va bzw. b) sind für eine solche Unters. geeignet. 2-Phenylcyclohexanol-1-essigester liefert bei Dehydratation u. darauffolgender Hydrolyse eine β,γ -ungesätt. Säure (V) vom F. 93°, aus der durch katalyt. Hydrierung fast ausschließlich *cis*-2-Phenylcyclohexan-1-essigsäure (VIa) vom F. 170° erhalten wird. Auch 2-Phenylcyclohexylidenessigsäure unterliegt unter den meisten Bedingungen der *cis*-Hydrierung; über Pd in benzol. Lsg. wird jedoch ein Gemisch von VIa u. einer isomeren (*trans*-) Säure (VIb) vom F. 114° erhalten. Aus VIb entsteht durch Cyclisierung mit H₂SO₄ IVb, F. 96°, aus VIa das (*cis*-)isomere IVa. Katalyt. Hydrierung von IVa u. IVb führt zu den epimeren 9-Oxy-*asymm.*-oktahydrophenanthrenen (VIIa, F. 116°, aus IVa, VIIc, F. 91° u. VIId, F. 101°, aus IVb; ein weiterer *cis*-Oktahydroalkohol [VIIb, F. 133°] wird aus den Prodd. der Perhydrierung von IVa erhalten). Die Perhydrierung der Ketone u. Alkohole kann wegen der Leichtigkeit der Red. der Keto- bzw. Oxygruppen nur über Pt in alkoh. Lsg. durchgeführt werden. Es wird aus IVa ein Gemisch von I, VIIa, VIIb u. einer Substanz vom F. 86° erhalten, die sich jedoch als zusammengesetzt (Peru. Oktahydroverb.) erweist. Bei der katalyt. Hydrierung von VIIa am ADAMS-Katalysator entstehen I u. die gleiche uneinheitliche Substanz vom F. 86°. Durch CrO₃-Oxydation von I bei Zimmertemp. wird ein 9-Ketoperhydrophenanthren vom F. 44° (VIIIa) erhalten, dem ebenfalls *cis-syn-cis*-Konfiguration zukommt, weil daraus mit H₂-Pt in A. I, mit HNO₃ IIa erhalten wird. Wird die Oxydation von I mit CrO₃-Essigsäure jedoch in der Wärme ausgeführt, so entsteht ein isomeres Keton (VIIb) vom F. 57°, aus dem mit H₂ ein Perhydroalkohol (Ic) vom F. 88–89°, mit HNO₃ IIb (vgl. viertvorst. Ref.) entsteht; VIIIb u. Ic müssen also *cis-syn-trans*-Konfiguration haben. VIIIa u. VIIIb stehen in enger Analogie zu den von HÜCKEL u. Mitarbeitern untersuchten α -Dekalonen (vgl. Liebigs Ann. Chem. 441. [1925.] 21; 502. [1933.] 99). Bei Einw. von Wärme, Alkalien u. in gewissem Umfange auch bei der Darst. der üblichen Carbonylderivv. unterliegt VIIIa der Inversion, u. zwar nur an einer Ringverschmelzung, d. h. also zur *trans-syn-cis*-Verb., deren Bldg. also über eine Enolisierung der Carbonylgruppe mit einem H-Atom vom benachbarten Brückenkopf erfolgen muß. Die Umwandlung I (bzw. VIIa) \rightarrow IIa durch Oxydation zeigt die Anwendbarkeit dieser Meth. zur Konfigurationsbestimmung, weil VIIIa trotz seiner konfigurativen Unbeständigkeit die entsprechende Säure liefert unter Bedingungen, bei denen reversible Enolisierung u. Inversion nicht in Betracht kommt. Das von MARVEL u. WHITE (vgl. C. 1942. I. 870) aus dem Perhydroalkohol vom F. 67 (IX) erhaltene Keton vom F. 57° ist offenbar ident. mit VIIIb; die Konfiguration von IX hingegen ist ungeklärt. — Bei der Darst. von VIa über 2-Phenylcyclohexylidenacyanessigester wird als Nebenprod. eine Verb. C₁₅H₁₃ON erhalten, die offenbar 1,2,3,4-Tetrahydro-10-cyan-9-phenanthrol (X) darstellt.



Versuche: Katalyt. Hydrierung von 9-Phenanthrol in Eisessig über ADAMS katalysator bis zur theoret. H₂-Aufnahme (188 Stdn.) liefert nach fraktionierter Destillation: 1. ein offenbar hochhydriertes Phenanthren, Kp.₃ 121°, D₄²⁰ 0,9587, n_D²⁰ = 1,5088; 2. *cis-syn-cis*-Perhydrophenanthrol (Ia oder Ib), C₁₄H₂₄O, aus Hexan Nadeln, F. 110,5–111° (daraus mit rauchender+konz. HNO₃ IIa) u. 3. *symm.*-Oktahydro-9-phenanthrol (III), C₁₄H₁₈O, aus Hexan Nadeln, F. 134,5–135°. III wird auch bei Hydrierung von 9-Phenanthrol in A. mit RANEY-Ni (120°, 123 at Anfangsdruck) erhalten, sowie aus *symm.*-Oktahydrophenanthren über das Na-Salz der 9-Sulfonsäure. — 2-Phenylcyclohexanol-1-essigester (aus 2-Phenylcyclohexanol mit Bromessigester in 80% ig. Ausbeute) mit P₂O₅ (3½ Stdn.) zu dem Ester (Kp.₃ 146–153°; Ausbeute 77%) der ungesätt. Säure V (aus Leichtpetroleum, F. 92–93°) dehydratisieren. Aus V durch katalyt. Hydrierung in Eisessig über Pd (18 Stdn., 1 at) *cis*-2-Phenylcyclohexanessigsäure (VIa), F. 168–170°. *trans*-2-Phenylcyclohexanessigsäure (VIb), C₁₄H₁₈O₂, aus 2-Phenylcyclohexylidenessigsäure (dargestellt aus 2-Phenylcyclohexanol-1-essigsäure mit n-Buttersäureanhydrid durch 1½-std. Kochen in 35% ig. Ausbeute) durch Hydrierung über Pd in Bzl. (4 Stdn.) neben (fast der doppelten Menge) VIa, aus Hexan dünne Platten, F. 113,5–114,5°, Ausbeute 33%. — Kondensation von 2-Phenylcyclohexanon u. Cyanessigester bei Ggw. von NH₄-Acetat u. Essigsäure in Bzl. (6 Stdn., 140–160°) liefert 2-Phenylcyclohexylidencyanessigester, C₁₇H₁₉O₂N, Kp.₄ 174°, (52%) u. 1,2,3,4-Tetrahydro-10-cyan-9-phenanthrol (X), C₁₅H₁₃ON, aus Bzl. feine Nadeln, F. 230–231°

Ausbeute 8%. X kann auch durch $1\frac{1}{4}$ -std. Erhitzen des ungesätt. Cyanessigestors auf 200—220° dargestellt werden. Gibt mit 5%ig. Na₂CO₃ ein unlösl. Na-Salz; keine Farbrk. mit FeCl₃. Benzolat von X, C₂₂H₁₇O₂N, aus Bzl.-Hexan Nadeln, F. 183—184°. Pikrat, C₂₇H₁₆O₈N₄, gelbe Krystalle, F. 185—190° (Zers.). aus dem ungesätt. Cyanester mit ADAMS-Katalysator in A. nach Hydrolyse VIa. — *cis-9-Keto- α -symm.-oktahydrophenanthren* (IVa), durch Cylisierung von VIa mit H₂SO₄ in 96%ig. Ausbeute, Kp., 162—163°. Daraus durch Hydrierung am ADAMS-Katalysator in 93%ig. Ausbeute *cis-Oktahydro-9-phenanthrol* (VIIa), C₁₄H₁₆O, aus Cyclohexan, F. 115—116°; λ_{\max} 266 u. 273 μ log ϵ = 2,54 (A.). Red. von IVa mit Na in A. liefert ebenfalls VIIa; bei Hydrierung über Pd in A. ein Prod. von Kp.₄₋₅ 121—122° (*cis- α -symm.* Oktahydrophenanthren ?). — *trans-9-Keto- α -symm.-oktahydrophenanthren* (IVb), aus VIb (aus den Mutterlaugen der Darst. von VIa) mit H₂SO₄, aus A., F. 95—96°. Ausbeute aus reiner VIb 74%. — *trans- α -symm.-Oktahydro-9-phenanthrole* (VIIc u. VIId), aus IVb im Verhältnis 2:1, aus Cyclohexan Nadeln von VIIc, F. 90—91°; VIId wollartige Fasern, F. 100—101°. — Hydrierung von VIIa in A. mit ADAMS-Katalysator liefert I u. einen KW-stoff, Kp.₄ 109—111°, wahrscheinlich ein Perhydrophenanthren. Durch Hydrierung von IVa wird neben I das epimere *cis- α -symm.-Oktahydro-9-phenanthrol* (VIIb) erhalten (Ausbeute etwa 2%), aus Hexan feine Nadeln, F. 132,5—133,5°; außerdem eine feste Substanz vom F. 85—87°, die aus I, VIIa u. VIIb besteht. Hydrierung von VIIa in A. über Pt führt zu I (47%) u. der Substanz von F. 85—87°. — *cis-syn-cis-9-Ketoperhydrophenanthren* (VIIIa), C₁₄H₂₂O, aus I mit CrO₃-Essigsäure (24 Stdn., Zimmertemp.), aus PAe. kurze Nadeln, F. 43—44°; Ausbeute 87%. Oxim, C₁₄H₂₃ON, F. 150—151°; die Verb. wird bei Krystallisation infolge Inversion unreiner. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, aus A. orangefarbene Platten, F. 236—238° (Zers.). Semicarbazon, aus A., F. 205—220°; wird beim Krystallisieren unreiner. Aus VIIIa mit konz. + rauchender HNO₃ (15 Min., Dampfbad), IIa, F. 275—280°. Katalyt. Hydrierung in A. über ADAMS-Katalysator liefert I. — *trans-syn-cis-9-Ketoperhydrophenanthren* (VIIIb), aus I mit CrO₃-Essigsäure (15 Min., Dampfbad, dann 24 Stdn. Zimmertemp.), aus PAe. Nadeln, F. 56,5—57,5. Durch Oxydation von I mit OPPENAUERS Reagens in Aceton-Bzl. (8 Stdn.) wird ein Gemisch von VIIIa u. VIIIb erhalten; daraus durch $1\frac{1}{2}$ -std. Erhitzen unter N₂ nahezu reines VIIIb. Die Inversion erfolgt auch beim $1\frac{1}{2}$ std. Erhitzen des Ketongemisches mit alkoh. NaOC₂H₅. Oxim von VIIIb, feine Nadeln, F. 224—225°; mit 5%ig. H₂SO₄ (6 Stdn.) wird daraus VIIIb zurückerhalten. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, aus A. rote Platten, F. 236—237° (Zers.), intensivere Farbe als beim Deriv. von VIIIa, aber keine F.-Erniedrigung. Aus VIIIb mit HNO₃ IIb, F. 196—198°. — *trans-syn-cis-Perhydro-9-phenanthrol* (Ic), aus VIIIb durch Hydrierung über ADAMS-Katalysator, aus A. Rosetten langer Prismen, F. 88—89°. — Alle FF. korrigiert. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2014—22. 11/9. 1942.) ERBE

R. P. Linstead und Philip Levine, *Die Stereochemie der katalytischen Hydrierung. 7. Die vollständige Hydrierung von Phenanthrenchinon*. (6. vgl. vorst. Ref.) Phenanthrenchinon kann sowohl über Pt bei Zimmertemp. als auch über RANEY-Ni bei 160° ohne Verlust von Sauerstoff zu *Perhydro-9,10-dioxyphenanthren* (I) hydriert werden. Über ADAMS-Katalysator entsteht bei 4 at in essigsaurer Lsg. ein einheitliches Glykol vom F. 174° (Ia); über RANEY-Ni in A. bei 170 at werden hauptsächlich 2 Glykole vom F. 174° (Ib) u. F. 155° (Ic) neben einer kleinen Menge eines vierten Isomeren vom F. 184° (Id) erhalten. Ia u. Ib sind untereinander nicht identisch. Die Oxydation dieser Verb. kann mit Pb-Tetraacetat, KJO₄, BECKMANNscher Mischung, CrO₃-Essigsäure u. Peressigsäure, nicht aber mit Permanganat, HNO₃ u. KOBr durchgeführt werden; bes. gute Ausbeuten werden dabei nicht erzielt. Ia, Ib u. Ic werden zu *cis-syn-cis-Perhydrodiphensäure*, F. 289° (IIa, vgl. 2. Mitt.), oxydiert, besitzen also die gleiche Skelettstruktur u. unterscheiden sich lediglich durch die Orientierung der OH-Gruppen; sie stellen demnach alle drei möglichen Glieder der *cis-syn-cis*-Reihe bei den Glykolen dar. Aus Id wird durch Oxydation mit CrO₃-Essigsäure die *cis-syn-trans-Perhydrodiphensäure*, F. 198—200° (IIb). An Pt findet also ausschließl. an Ni überwiegend *cis*-Hydrierung statt. Bei Hydrierung über RANEY-Ni bei niedrigerer Temp. (120°) entsteht ein unvollständig hydriertes Glykol, das offenbar mit dem *Dekahydro-9,10-dioxyphenanthren* von SKITA (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 58. [1925.] 2667) ident. ist. Die Dehydratation der Glykole über Al₂O₃ führt in schlechter Ausbeute zu Carbonylverb., von denen keine typ. Carbonylderiv. erhalten werden können.

Versuche: α -*cis-syn-cis-Perhydro-9,10-dioxyphenanthren* (Ia), C₁₄H₂₀O₂, aus Phenanthrenchinon (7,5 g) in Essigsäure über ADAMS-Katalysator (4 at, 5 Tage), aus Toluol Nadeln (2,3 g), F. 173,9—174,4°. *Dibenzolat*, C₂₂H₃₂O₄, aus Hexan, F. 153,5 bis 154°. — β -*cis-syn-cis-Perhydro-9,10-dioxyphenanthren* (Ib) (7,54 g), aus Phenanthrenchinon (26 g) in A. über RANEY-Ni (170 at, 160°, 36 Stdn.) aus Bzl., F. 173,9—174,4°, Misch.-F. mit Ia 142—150° (*Dibenzolat*, F. 115,5—116°); daneben (3,96 g) γ -*cis-syn-cis-*

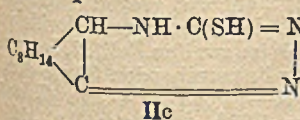
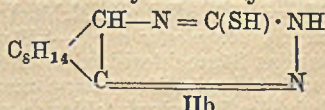
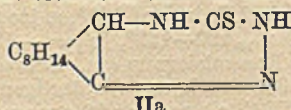
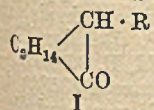
Perhydro-9,10-dioxyphenanthren (Ic), aus Bzl., F. 154,5—155° (*Dibenzoat*, F. 114,2 bis 116°, Misch-F. mit dem Dibenzoat von Ib 102—106°), u. (0,14 g) α -*cis-syn-trans-Perhydro-9,10-dioxyphenanthren* (Id), aus Bzl. lange Prismen, F. 184—184,5°. — Oxydation der Glykole: Ia mit Pb-Tetraacetat in Bzl. liefert IIa, F. 273—280°, Dimethylester, F. 69—71°. Aus Ib mit Pb-Tetraacetat in Bzl. oder mit KJO₄ in CH₃OH oder mit CrO₃-Essigsäure IIa. Aus Ic mit CrO₃-Essigsäure oder mit Peressigsäure (2 Monate, Zimmertemp.) IIa. Aus Id mit CrO₃-Essigsäure IIb, F. 197,5—199,5°, Anhydrid, F. 103—104°. — *symm.-Dekahydro-9,10-dioxyphenanthren*, aus Phenanthrenchinon mit H₂ über RANEY-Ni (120°), aus Hexan feine Nadeln, F. 135—136°. *Diacetat*, F. 160—161°. Dehydratationsverss. sind erfolglos. — Dehydration der Glykole I: Aus Ic mit geschmolzenem K-Bisulfat (4 Stdn., 150—160°) eine Verb. C₁₄H₂₂O (oder polymer), aus Essigester, F. 202—203°; reagiert nicht mit Br in CHCl₃. — Alle FF. korrigiert. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2022—26. 11/9. 1942.)

ERBBE

Raymond Delaby und Alice Billuart, *Über die Halogenderivate des 1,8-Cineols*. Bei der Chlorierung von *1,8-Cineol* in CCl₄ in Ggw. von wss. CaCO₃-Suspension im Lichte einer Osramlampe von 11 000 Lm entstanden außer höher chlorierten Prodd. 4 Monochlorverbb., deren Existenz vor allem durch ihre RAMAN-Spektren nachgewiesen wurde. In den Monochlorcineolen mit den Kpp.₅₀ 118—123° (D₂²¹ 1,052, n_D²¹ 1,063, n_D²¹ = 1,4795) u. 123—125° (D₂²¹ 1,066, n_D²¹ = 1,4809) liegen wahrscheinlich die *cis-trans*-Isomeren des *2-Chlorcineols* vor. Die beiden anderen Monochlororderivv. mit den Kpp.₅₀ 125—127° (D₂²¹ 1,067, n_D²¹ = 1,4826) u. 127—129° (D₂²¹ 1,069, n_D²¹ = 1,4832) dürften das 7- u. das 9- oder 10-*Chlorcineol* sein. Das Chlor im Chlorcineol vom Kp.₅₀ 118—123° konnte durch Behandlung mit K-Acetat, besser durch Einw. von Ag-Acetat in Eisessig gegen Acetoxyl ausgetauscht werden. Das entstandene unreine *Cineolylacetat* vom Kp.₁₀ 100—107° lieferte bei der alkal. Verseifung einen *Cineolalkohol* (*1,8-Oxydo-2-p-menthanol*), C₁₀H₁₈O₂, vom Kp.₉ 108—111°, der durch ein *Allophanat*, C₁₅H₂₂O₂N₂, vom F. 169° (Block) u. zwei *Phenylurethane*, C₁₇H₂₃O₃N, mit den FF. 140° u. 188° (Block) charakterisiert werden konnte. — Durch Bromierung mit Br₂ in sd. CCl₄ in Ggw. von wss. CaCO₃-Suspension am Sonnenlicht ließ sich in schlechter Ausbeute ein *cis- oder trans-2-Bromcineol* herstellen, das mit K-Acetat in Eisessig ein Gemisch von *Cineolylacetat* u. Δ^2 -Cineolen lieferte. Verss. zur Umsetzung der letzteren Verb. mit Perbenzoesäure blieben der geringen zur Verfügung stehenden Mengen wegen ohne Resultat. — Im Zusammenhang mit den zuletzt beschriebenen Verss. haben Vff. die Einw. von Perbenzoesäure auf kleine Mengen bekannter Substanzen untersucht u. auf diese Weise die folgenden Verbb. hergestellt. — *l- α -Pinenoxyd* vom Kp.₁₅ 73—74,5° aus *l- α -Pinen* ($[\alpha]_D = -37^{\circ}10'$). — *d- α -Pinenoxyd*, C₁₀H₁₆O, (Kp.₁₅ 73—76°, D₄¹⁷ 0,966, n_D¹⁷ = 1,4708) aus *d- α -Pinen* ($[\alpha]_D = +41^{\circ}46'$). — *Vinylbutylcarbinoloxyd*, C₇H₁₄O₂, (Kp.₁₀ 86—89°, D₄⁰ 0,968, D₂²¹ 0,951, n_D²¹ = 1,4388) aus Vinylbutylcarbinol. — *Vinylisobutylcarbinoloxyd*, C₇H₁₄O₂, (Kp.₂₀ 93—97°, D₄⁰ 0,968, D₂²¹ 0,952, n_D²¹ = 1,4392) aus *Vinylisobutylcarbinol* (*Allophanat*, F. 147,5° Block). — Die Hydrolyse der beiden zuletzt aufgeführten Oxyde in schwach salzsaurer Lsg. ergab *Butylglycerin*, C₇H₁₆O₃, (Kp.₁₀ 163—164,5°, F. 53,5°) bzw. *Isobutylglycerin*, C₇H₁₆O₃, (Kp.₁₆ 173—174°). (Bull. Soc. chim. France, Mém. 10. [5] 567—73. Nov./Dez. 1943. Paris, Fac. de Pharmacie.)

HEIMHOLD

John A. McRae und William H. Stevens, *4-Camphorylthiosemicarbazid und 4-Camphorylsemicarbazid*. *d-4-Camphorylthiosemicarbazid* (I, R=NH·CS·NH₂) wird aus Camphorylthiocarbimid mit Hydrazinhydrat erhalten; daneben bilden sich kleine Mengen *symm.-Dicamphorylthiocarbamid*. I zeigt in organ. Lösungsmitteln keine Neigung zur Gelbdg. u. besitzt in übrigen die Eig. eines typ. Semicarbazids. Einige Camphorylthiosemicarbazone von Carbonylverbb. werden hergestellt; diese kryst. im Gegensatz zu I schlecht u. bilden sich nur schwierig. Zur opt. Spaltung racem. Aldehyde oder Ketone scheint I nicht brauchbar zu sein. So werden mit α -Äthylhexaldehyd oder mit



3-Methylcyclohexanon keine Derivv. erhalten, die sich durch Krystallisationsbereitschaft auszeichnen, u. eine Umsetzung mit Benzoin wird überhaupt nicht erreicht. Durch Einw. von Säuren wird I in das *Anhydrid* übergeführt, für das die Formeln IIa,

u. b, c in Betracht kommen; bei Methylierung entsteht aus II ein *Methylderivat*, in dem die CH₃-Gruppe offenbar an einem S-Atom haftet. Unter Anwendung sehr milder Be-

dingungen liefert I mit Acetyl- oder Benzoylchlorid ein *Acetyl-* bzw. *Benzoylderivat*. Mit Arylhydrazinen wird eine Anzahl von Arylderiv. des I hergestellt, für die eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten der Stellung des Arylrestes in 1 oder 2 nicht erbracht wird. *4-Camphorylsemicarbazid* (III, Formel I, R=NH·CO·NH·NH₂) wird aus Camphorylisocyanat erhalten. Im Verh. schließt es sich eng an die Thioverb. an.

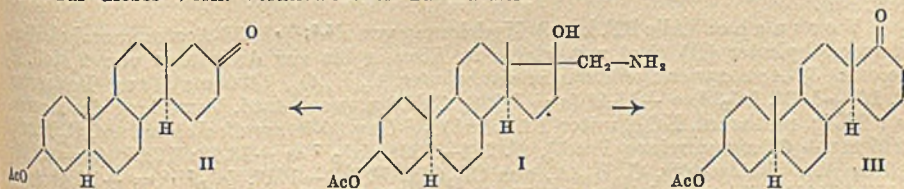
Versuche (alle FF. korr.): *d-4-Camphorylthiosemicarbazid*, C₁₁H₁₉ON₃S, aus einer mit A. angemachten, auf 0° gekühlten Paste von Camphorylthiocarbimid mit eiskalter wss. Hydrazinhydratlsg., aus Bzl. feine Nadeln, F. 168°, [α]_D=+17,34° (c=0,912; Chlf.); Ausbeute 80%. Mit ammoniakal. AgNO₃ Ag₂S-Bldg., mit alkoh. gelbem HgO HgS-Bldg. unter Entw. von N₂, mit Alkali u. Säure entsteht das Anhydrid, ebenso beim Vers. der Oximldg.; red. FEHLINGSche Lsg. unter N₂-Entwicklung. — *Camphorylthiosemicarbazid* (II), C₁₁H₁₇N₃S, aus A. sechseckige Platten, F. 239°, [α]_D=+281,5° (c=0,799; Chlf.). *Methylderivat* C₁₂H₁₉N₃S, aus II über die gelbe Ag-Verb. mit CH₃J in Ä. (10 Stdn.), Prismen, F. 107°, [α]_D=-57,4° (c=0,868; Chlf.). — *N-Anilinoformyl-N'-camphorylthioformylhydrazin* (Formel I, R=NH·CS·NH·NH·CONHC₆H₅), C₁₈H₂₄O₂N₃S, aus I u. Phenylisocyanat in Chlf. (24 Stdn., Zimmertemp.), aus Bzl., F. 139—143° (Zers.), [α]_D=-63,1° (c=0,817; Chlf.). — *1-Benzoyl-4-camphorylthiosemicarbazid* (Formel I, R=NH·CS·NH·NH·COC₆H₅), C₁₈H₂₃O₂N₃S, aus I mit C₆H₅COCl in Pyridin bei 0°, aus Aceton, F. 225°. — *Benzylidencamphorylthiosemicarbazon*, C₁₈H₂₃ON₃S, aus A. kleine Prismen, F. 215—216°, [α]_D=+68,6° (c=0,643; Chlf.). — *p-Nitrobenzylidencamphorylthiosemicarbazon*, C₁₈H₂₂O₃N₃S, aus Butanol gelbe Nadeln, F. 234°, [α]_D=+105,2° (c=0,982; Chlf.). — *m-Nitrobenzylidencamphorylthiosemicarbazon*, aus A. gelbe Platten, F. 140°. — *Anisylidencamphorylthiosemicarbazon*, C₁₈H₂₅O₂N₃S, aus A. Platten, F. 148—149°, [α]_D=+83,8° (c=0,889; Chlf.). — *3,4-Diäthoxybenzylidencamphorylthiosemicarbazon*, C₂₂H₃₁O₃N₃S, aus verd. A., F. 111—113°, [α]_D=+34,6° (c=0,843; Chlf.). — Keine Rk. von I mit Campherchinon; schlecht definierte Verb. mit Formaldehyd. — *1(?)-o-Tolyl-4-camphorylthiosemicarbazid*, C₁₈H₂₅ON₃S, aus A. Platten, F. 171°, [α]_D=+34,6° (c=0,820; Chlf.). — *1(?)-p-Tolyl-4-camphorylthiosemicarbazid*, aus A. prismat. Krystalle, F. 226°, [α]_D=+231,6° (c=0,938; Chlf.). — *1(?)-m-Nitrophenyl-4-camphorylthiosemicarbazid*, C₁₇H₂₃O₃N₃S, aus Essigsäure oder A. gelbe Nadeln, F. 204° (Zers.), [α]_D=+313,4° (c=2,934; Chlf.); zers. sich langsam beim Aufbewahren. — *1(?)-p-Bromphenyl-4-camphorylthiosemicarbazid*, C₁₇H₂₂ON₃BrS, aus A. Nadeln, F. 227° (Zers.), [α]_D=+15,2° (c=1,455; A.). — *1(?)-(2',3'-Dinitrophenyl)-4-camphorylthiosemicarbazid*, C₁₇H₂₁O₅N₅S, aus Butanol citronengelbe Prismen, F. 218°. — *1(?)-β-Naphthyl-4-camphorylthiosemicarbazid*, C₂₁H₂₅ON₃S, aus CH₂OH Platten, F. 191°, [α]_D=+51,1° (c=3,525; Chlf.). — *1,1-Diphenyl-4-camphorylthiosemicarbazid*, C₂₈H₂₇ON₃S, aus asymm.-Diphenylhydrazin u. Camphorylthiocarbimid in Ä., aus CH₂OH Platten, F. 223°, [α]_D=-26,9° (c=4,083; Chlf.). — *4-Camphorylsemicarbazid* (III), C₁₁H₁₉O₂N₃S, aus Camphorylisocyanat in A. mit wss. Hydrazinhydratlsg. bei 0°, aus W., F. 215°, [α]_D=-26,3° (c=2,205; A.); red. ammoniakal. AgNO₃-Lsg. u. wird von FEHLINGScher Lsg. zu Campher oxydiert. — *Camphorylsemicarbazid* (III), C₁₁H₁₇ON₃S, aus III durch mehrstd. Erhitzen mit verd. HCl, aus A. verfilzte feine Nadeln, sublimiert ohne zu schm. bei 325°, [α]_D=+115,4° (c=0,658; A.). — *m-Nitrobenzylidencamphorylsemicarbazon*, C₁₈H₂₂O₄N₃S, hellgelbe Nadeln, F. 178°. — *p-Nitrobenzylidencamphorylsemicarbazon*, aus A. gelbe Nadeln, F. 223°. — Derivv. mit anderen aromat. Aldehyden kristallisieren schlecht. (Canad. J. Res., Sect. B 22. 45—52. März 1944, Kingston, Ont., Queens Univ., Chem. Labor.)

ERBE

Gustave Vavon und Charles Rivière, *Stereochemie der Camphancarbonsäuren*. Die beiden isomeren *Camphancarbonsäuren*, deren Darst. früher (C. 1941. I. 630) beschrieben ist, werden näher untersucht. Die *linksdrehende Säure* schmilzt bei 76,5—77°, [α]_D²⁵=-45° (c=0,10 in Toluol). Erhitzt man sie 2 Stdn. auf 160°, so isomerisiert sie sich zu (+)-Säure. *Äthylester* der (-)-Säure, Kp.₁₈ 120—122°, [α]_D²⁵=-42,6°. Bei der Überführung ins Säurechlorid tritt teilweise Racemisierung ein. *Säureamid*, F. 96—97°. — Die *rechtsdrehende Säure* kann man außer durch unvollständigen Umsatz (35%) der Mg-Verb. des Pinenhydrochlorids mit CO₂ (l. c.) noch auf 2 anderen Wegen darstellen: 1. Isomerisierung durch 2—3 std. Erhitzen der Mg-Verb. des Pinenhydrochlorids vor oder nach dem Umsatz mit CO₂ (auf 130° im ersten, auf 160° im zweiten Fall), 2. Isomerisierung des Chlorids aus dem Gemisch der rechts- u. der linksdrehenden Säure durch Erhitzen auf 130°. Die so erhaltene Säure schmilzt bei 73—79°, [α]_D²⁵=+12°. *Chlorid*, Kp.₁₄ 116°, [α]_D²⁵=+18,15°. *Anhydrid*, F. 210—212°, [α]_D²⁵=+23°. *Äthylester*, Kp.₁₈ 120°, [α]_D²⁵=+18,15°. *Amid*, F. 95—98°, [α]_D²⁵=+5,7°. *Anilid*, F. 169—171°, [α]_D²⁵=+23°. Es handelt sich offenbar um ein Gemisch zweier isomerer Säuren, die durch frakt.

Krystallisation getrennt werden können. Aus Ameisensäure scheiden sich zuerst Nadeln ab, F. 75—76°, $[\alpha] = +7,4^\circ$ ($c = 0,10$ in Toluol), aus Toluol zuerst Prismen, F. 81°, $[\alpha] = +16,3^\circ$. Diese beiden Substanzen stellen die reinen Isomeren dar; sie lagern sich beim Erhitzen ineinander um, es entsteht ein Gemisch mit $[\alpha] = +12^\circ$. — Vff. ordnen der (—)-Säure die Konfiguration des Isoborneols zu. Die Existenz der beiden (+)-Säuren erklären sie durch ster. Behinderung der freien Drehbarkeit des COOH durch das H- am C-Atom 6. (Vgl. hierzu C. 1943. II. 2241.) (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 216. 251—52. 1/2. 22/2. 1943.) HÜTTEL

M. W. Goldberg und E. Wydler, *Über Steroide und Sexualhormone*. 85. *Über D-Homoandrosterivate, eine Gruppe stark wirksamer Androgene*. (84. vgl. C. 1943. II. 232.) Durch Umsetzung von 3 β -Acetoxy-17-oxy-17-aminomethylandrostan (I) mit HNO₂ werden 2 isomere Ketone erhalten, die als 3 β -Acetoxy-D-homoandrostanon-(17a) (III) bzw. -(17) (II) aufzufassen sind, da beide Verbb. über die entsprechenden Diketone durch WOLFF-KISNER-Red. in das gleiche D-Homoandrostan übergeführt werden. In Analogie zu den Verhältnissen beim D-Homööstron ist auch bei diesen Verbb. *trans*-Verknüpfung der Ringe C u. D anzunehmen, d. h. das C-Atom 13 besitzt die gleiche Konfiguration wie bei den natürlichen Steroiden. Das ist bemerkenswert, da bei der Bldg. von II die Rk. am Asymmetriezentrum 13 selbst stattfinden dürfte, dessen Bindung mit C₁₇ wohl nach C₂₀ verlagert wird. Diese Ergebnisse stützen den von SHOPPEE u. PRINS (vgl. C. 1943. I. 1673) postulierten Zweiwegmechanismus für die Semipinakolindesaminierung von Verbb. des Typus I u. bei der Hydratisierung der 3fachen Bindung von 17-Oxy-17-äthynyl-Verbb.; im Gegensatz zu der ersteren Rk. (I \rightarrow II u. III) ist bei den Äthynylverbb. bisher allerdings nur ein Reaktionstypus beobachtet worden (analog III); die Bldg. von II legt jedoch nahe, daß auch bei der Umlagerung der Äthynylverbb. Körper mit der natürlichen Konfiguration an C₁₃ entstehen. Ausgehend von III werden die 17a-epimeren 3 β ,17a-Diole dargestellt. Die Konfigurationszuordnung geschieht in Analogie zu den Verhältnissen bei der Androstanreihe auf Grund der verschied. physiolog. Wirksamkeit; danach ist die stärker wirksame Verb. das 17a α -Oxyderivat. Ausgehend vom 17a α -Acetat des D-Homodihydrotestosterons wird nach Bromierung u. anschließender HBr-Abspaltung eine Verb. C₂₂H₃₂O₃ erhalten, die möglicherweise ein D-Homotestosteronacetat darstellt; die Bldg. einer 4¹-Verb. ist jedoch noch nicht mit Sicherheit auszuschließen. Die physiolog. Wirksamkeit der D-Homoverbb. im Hahnenkammtest u. im Test nach TSCORP entspricht vollkommen derjenigen der Verbb. der natürlichen Steroidreihe. Dagegen sind die, wahrscheinlich hinsichtlich der Verknüpfung der Ringe C u. D ebenfalls *trans*-konfigurierten Derivv. der Neopregnanreihe (untersucht wurden Neoprogesteron u. Neoallopregnanolon) androgen völlig inakt.; offenbar ist die zusätzliche CH₃-Gruppe in 17a für dieses Verh. verantwortlich zu machen.



Versuche: (Alle FF. korr.) *trans*-Dehydroandrosteroncyanhydrin-3-monoacetat, aus *trans*-Dehydroandrosteronacetat in A. mit KCN u. Eisessig bei 0°, Zers. bei 220°. — 3 β -Acetoxy-17-oxy-17-aminomethylandrostan (I), C₂₂H₃₇O₃N, aus vorst. mit H₂-PtO₂ in Eisessig, aus Essigester Blättchen, F. 234—236°. Aus der essigsäuren Lsg. von (18 g) mit wss. NaNO₂-Lsg. unter Kühlung (24 Stdn., 0°) 6,5 g 3 β -Acetoxy-17a-keto-D-homoandrostan (III), F. 120—122°, u. nach Chromatographie 800 mg 3 β -Acetoxy-17-keto-D-homoandrostan (II), C₂₂H₃₄O₃, aus Hexan u. nach Sublimation, F. 102—104°; Semi-carbazon, C₂₃H₃₇O₃N₃, aus A. Nadelchen, F. 251—253° (Zers.). — 3 β -Oxy-17-keto-D-homoandrostan, C₂₀H₃₂O₂, aus II mit methanol. KOH (1 1/2 Stdn.), F. 170—172°, $[\alpha]_D = -29^\circ$ ($c = 2$; Dioxan). — 3,17a-Diketo-D-homoandrostan, C₂₀H₃₀O₂, aus III über das Oxyketon (F. 193—195°) mit CrO₃-Eisessig (2 Tage, Zimmertemp.), über Al₂O₃ mit PzI., aus Essigester Blättchen, F. 183—185°, $[\alpha]_D = -27^\circ$ ($c = 1,16$; Dioxan). — 3,17-Diketo-D-homoandrostan, aus der 3 β -Oxy-17-ketoverb., über Al₂O₃, aus Essigester-Hexan, F. 168—170°, $[\alpha]_D = -32^\circ$ ($c = 1,17$; Dioxan), F.-Erniedrigung mit vorst. um 8°. — D-Homoandrostan, C₂₀H₂₈, aus beiden Diketonen nach WOLFF-KISNER, über Al₂O₃ mit PAe., aus Aceton-CH₃OH, feine Nadelchen, F. 85—87°, $[\alpha]_D = -2,7^\circ$ ($c = 2,05$; Dioxan). — 3 β -Acetoxy-17a-benzyloxy-D-homoandrostan, aus III (6,3 g) mit

H₂-PtO₂ in Eisessig, nach Benzoylierung des rohen Hydrierungsgemisches über Al₂O₃ mit Bzn.-Bzl. (1:1) u. Bzl.-Ä. (1:1), aus Essigester-Hexan, F. 201—202°, [α]_D = +17,6° (c = 1,08; Dioxan), Ausbeute 2,9 g; aus einem früheren Bzn.-Bzl.-Eluat u. aus den Mutterlaugen nach erneuter Chromatographie mit Pae.-Bzl. (1:1) *β*-Acetoxy-17 β -benzoxy-D-homoandrostan, C₂₈H₄₀O₄, derbe Nadeln, F. 139—142°, [α]_D = -10,7° (c = 1,44; Dioxan), Ausbeute 1,4 g. — *β*-Oxy-17 β -benzoxy-D-homoandrostan, C₂₇H₃₈O₃, aus vorst. mit methanol. KHCO₃ (3 Stdn., Wasserbad), aus Essigester-Hexan, F. 154—155°, [α]_D = -50,7° (c = 1,42; Dioxan). — *β*-Oxy-17 α -benzoxy-D-homoandrostan, F. 230—233°, [α]_D = +59° (c = 1,09; Dioxan). — *β*-17 α -Dioxy-D-homoandrostan, C₂₆H₃₆O₂, aus dem Acetatbenzoat oder dem 17 α -Benzoat mit 5% ig. KOH in 96% ig. CH₃OH (6 Stdn.), über Al₂O₃ mit Ä., aus Essigester-Hexan, F. 217—218°, [α]_D = +26° (c = 1,09; Dioxan). — *β*-17 β -Dioxy-D-homoandrostan, F. 219—220°, [α]_D = -16° (c = 0,873; Dioxan), Misch-F. der beiden Epimeren 210°. — *3-Keto-17 β -benzoxy-D-homoandrostan* (= *D-Homodihydrotestosteron-17 β -benzoat*), C₂₇H₃₆O₃, aus der *β*-Oxy-Verb. mit CrO₃-Eisessig (2 Tage, 15°), über Al₂O₃ mit Bzn.-Bzl. (1:1), aus Hexan, Pentan u. verd. Aceton, F. 132—133°, [α]_D = -35,5° (c = 1,26; Dioxan). — *3-Keto-17 α -benzoxy-D-homoandrostan*, F. 194—195°, [α]_D = +28° (c = 1,0; Dioxan). — *3-Keto-17 α -acetoxy-D-homoandrostan* (= *D-Homodihydrotestosteron-17 α -acetal*), C₂₂H₂₄O₃, aus der 17 α -Oxy-Verb. mit Acetanhydrid-Pyridin (5 Stdn.), über Al₂O₃ mit Bzl., aus Essigester-Hexan u. Hexan Nadeln, F. 194—195°, [α]_D = +9,8° (c = 0,97; Dioxan). — *2-Brom-3-keto-17 α -acetoxy-D-homoandrostan*, C₂₂H₂₃O₃Br, aus vorst. mit Brom in Eisessig bei Ggw. von etwas konz. wss. HBr, aus Essigester feine Nadelchen, F. 214—215°, [α]_D = +21° (c = 0,86; Dioxan). *Pyridiniumverb.*, aus Bzl.-Pae., F. 280° (Zers.). — *Verb.* C₂₂H₃₂O₃, aus der Pyridiniumverb. durch therm. Spaltung bei 11 mm über freier Flamme, über Al₂O₃ mit Bzn.-Bzl. (1:1), Bzl. u. Bzl.-Ä. (1:1) u. nach erneuter Chromatographie dieser Eluate mit Bzl. u. Bzl.-Ä., aus verd. Aceton u. nach Hochvakuumsublimation, F. 158,5—160°, [α]_D = +80,3° (c = 0,827; Dioxan), λ_{max} = 240 mμ, log ε = 4,2. (Helv. chim. Acta 26. 1142—55. 15/6. 1943. Zürich, Eidg. Techn. Hochschule, Organ.-chem. Labor.)

ERBE

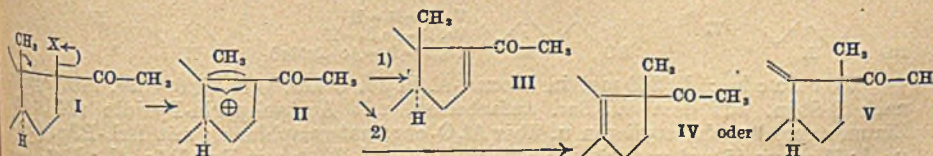
Pl. A. Plattner und J. Pataki, *Über Steroide und Sexualhormone*. 86. *Über die Hydrierungsprodukte der Δ^{5,6,20,22}-β-Oxynorcholadiensäure*. (85. vgl. vorst. Ref.) Bei der Hydrierung der genannten Säure (I) oder ihrer Derivv. werden stets schwierig trennbare Gemische von 2 Isomeren erhalten. Das dabei meistens in größerer Menge entstehende Isomere besitzt am C₂₀ die Konfiguration der bekannten „natürlichen“ Verbindungen. Auch die mit RANEY-Ni bewerkstelligte partielle Hydrierung von I in der Seitenkette zeigt ähnliche Verhältnisse. Die Verb., welche am C₂₀ eine vom Cholesterin abweichende Konfiguration besitzen, werden als 20-Isoverbb. bezeichnet. Auf Regelmäßigkeiten in den Drehungsunterschieden zwischen den Verb. der n. u. der Isoreihe wird hingewiesen.

Versuche: (Alle FF. korr.) Hydrierung von Δ^{5,6,20,22}-β-Acetoxy-norcholadiensäuremethylester (II) (1 g) mit Platin in Eisessig bis zur Aufnahme von 2 Moll. H₂ liefert: *β*-Acetoxy-norcholadiensäuremethylester, C₂₆H₄₂O₄, (480 mg), aus Essigester, F. 161—163°, [α]_D¹⁶ = +11,6° (c = 1,788; Chlf.) u. (nach 4std. Verseifung des Acetats mit 2% ig. methanol. KOH unter Rückfluß) *β*-Oxy-20-isonorcholadiensäure, C₂₅H₃₈O₃, (215 mg + 63 mg unreines Prod.), F. 264—265°, [α]_D¹⁷ = +18,2°; 17,9° (c = 0,862; 1,079; A.). *Methylester*, C₂₄H₄₀O₃, aus CH₃OH, F. 169—171°, [α]_D^{15,5} = +16,4° (c = 1,217; Chlf.). *Acetylmethylester*, C₂₆H₄₂O₄, aus CH₃OH, F. 135—137°, [α]_D^{15,5} = +8,2° (c = 1,486; Chlf.). — *β*-Oxynorcholadiensäure (III) aus dem Acetylmethylester mit 2% ig. methanol. KOH (4 Stdn.), aus Essigester, F. 225—226°, [α]_D^{14,5} = +22,9° (c = 0,742; A.). *Methylester*, C₂₄H₄₀O₃, F. 157—158°, [α]_D¹⁵ = +19,1° (c = 1,409; Chlf.). — Hydrierung von I (328 mg) in Feinsprit mit RANEY-Ni bei Ggw. von NaOH (20 Stdn., Aufnahme von etwas mehr als 1 Mol. H₂) liefert: Δ^{5,6}-β-Oxy-20-isonorcholadiensäure, C₂₅H₃₈O₃, F. 263—264° (aus Aceton), [α]_D^{16,8} = -44,7° (c = 0,458; A.), Ausbeute 63 mg, u. Δ^{5,6}-β-Oxynorcholadiensäure (IV), C₂₅H₃₆O₃, aus Aceton, F. 244,5—245°, [α]_D¹⁶ = -41,2° (c = 0,741; A.), Ausbeute 168 mg. *Methylester*, F. 143—145° (aus CH₃OH), [α]_D¹⁶ = -42,5° (c = 0,873; Chlf.). *Acetylmethylester*, aus CH₃OH, F. 132—134°. — Hydrierung von Δ^{20,22}-β-Acetoxy-norcholadiensäuremethylester (V) mit PtO₂ in Eisessig liefert den Cholsäureester, F. 157—160° (s. oben); das gleiche Prod. entsteht mit PtO₂ in A., F. 161—163°. Die Hydrierung von V mit vorhydriertem RANEY-Ni in Feinsprit bei Ggw. von KOH liefert ein Gemisch des Acetylmethylesters vom F. 161 bis 163° mit der 20-Isoverbindung. — Darst. von III durch Abbau: (Δ^{5,6}-β-Oxynorcholensäure)-dimethylcarbinol, C₂₆H₄₄O₂, aus Δ^{5,6}-β-Acetoxycholensäuremethylester (VI) in Bzl. u. CH₃MgBr in Ä. (2 Stdn.) u. anschließende Verseifung mit methanol. KOH, aus Essigester, F. 181,5—182,5°, [α]_D = 34,4° (A.). — (Δ^{5,6}-β-Acetoxy-norcholensäure)-

dimethylcarbinol, C₂₈H₄₆O₃, aus vorst. mit Acetanhydrid-Pyridin (16 Stdn., Zimmer-temp.), aus CH₃OH u. Essigester, F. 165,5—166,5°, $[\alpha]_D^{15,7} = -41,6^\circ$ (c = 1,292; Chlf.). — (*3β-Acetoxy norallocholanyl*)-*dimethylcarbinol*, C₂₈H₄₈O₃, aus vorst. mit H₂-PtO₂, Nadeln, aus Eisessig, F. 151—154°, nach Hochvakuumsublimation, F. 161—162°, $[\alpha]_D^{14} = +5,6^\circ$ (c = 3,145; Chlf.). — *3β-Acetoxy norallocholansäuremethylester*, C₂₈H₄₂O₄, aus vorst. mit CrO₃-Eisessig (Zusatz bei 80° in 1 $\frac{1}{4}$ Stde., dann noch 4 Stdn. bei 80°) u. durch anschließende Veresterung mit CH₂N₂ u. Acetylierung des Methylesters mit Acetanhydrid-Pyridin, aus Essigester Krystalle, F. 162,5—163°, $[\alpha]_D^{14,5} = +11,9^\circ$ (c = 1,072; Chlf.). Daraus mit methanol. KOH (4 Stdn.) III u. deren Methylester, ident. mit den durch Hydrierung von II erhaltenen Verbindungen. — Darst. von IV durch Abbau: $\Delta^{5,6}$; 20,22-*3β-Acetoxy-24,24-diphenylcholadien*, C₃₈H₄₈O₂, aus VI in Bzl. mit 5fachem Überschuß C₆H₅MgBr in Ä. u. darauffolgende Verseifung u. Reacetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin, nach Hochvakuumsublimation, F. 172—173°. — $\Delta^{5,6}$ -*3β-Acetoxy morcholensäuremethylester*, C₂₈H₄₀O₄, aus einem Prod., das neben vorst. noch das Carbinol enthält, mit Brom in CCl₄ (nach 5 Min. Eisessigzusatz) u. Oxydation nach Verjagen des CCl₄ mit CrO₃-Eisessig (Zusatz innerhalb 1 Stde., dann noch 5 Stdn. bei 47°), nach Behandeln mit Zn-Staub u. Eisessig (1/2 Stde., Wasserbad) u. Veresterung, über Al₂O₃ mit Bzl. u. Bzl.-Ä. (4:1), aus A., F. 133,5—135°, $[\alpha]_D^{22} = -45,7^\circ$ (c = 2,935; Chlf.). Daraus mit methanol. KOH IV, aus Aceton, F. 245—246°, u. deren Methylester, ident. mit den aus I erhaltenen Verbindungen. (Helv. chim. Acta 26. 1241—52. 15/6. 1943.)

ERBE

C. W. Shoppee und D. A. Prins, *Die Umlagerung von 17-Oxy-20-ketosteroiden*. III. (II. vgl. C. 1943. I. 1676.) Das durch Entfernung des 17-ständigen Substituenten X aus dem Syst. I entstehende mesomere Kation II kann sich grundsätzlich auf zwei verschied. Weisen depolarisieren: 1. durch Protonenabspaltung aus der Methylengruppe C₁₆ unter Bldg. eines Δ^{16} -ungesätt. Deriv. (III) u. 2. unter einer WAGNERSchen oder „Retropinakolin“-Umlagerung, d. h. Verlagerung der positiven Ladung von C₁₇ nach C₁₃ unter gleichzeitiger Wanderung der an C₁₃ haftenden CH₃-Gruppe, worauf anschließend an einer geeigneten Stelle (C₁₄ oder C₁₂) ein Proton austritt u. ein Stoff vom Typus IV oder V entsteht. Welchen dieser beiden Wege die Depolarisation von mesomeren Kationen wie II nimmt, läßt sich noch nicht voraussagen. *3(β),17(α)-Di-acetoxy-pregnen-(5)-on-(20)* wird bei Destillation mit oder ohne Zn bei 210—240° (10 mm) oder beim Kochen mit Zn in Toluol oder Xylol nicht verändert. Auch in einem Medium hoher DE. (Pyridin-Formamid) wird die Verb. fast unverändert zurückerhalten; in untergeordnetem Ausmaße entsteht unter modifizierter Ammonolyse der 3-ständigen Acetoxygruppe das 17-Monoacetat. Dagegen erfolgt beim Destillieren des *3-Acetat-17-benzoats* (VI) Abspaltung des Benzoats u. Bldg. des $\Delta^{5,16}$ -Pregnadienderiv. (VII) nach der Rk. 1. des obigen Schemas. Als Nebenrk. wird unter Abspaltung beider Acyloxygruppen ein dreifach ungesätt. Keton (VIII) erhalten, dessen 3., im Ring A gelegene Doppelbindung nicht mit Sicherheit lokalisiert werden kann; die Überführung in Allopregnanon-(20) stellt jedoch sicher, daß es sich um ein *Pregnatrienon-(20)* handelt. Die Schwierigkeit, mit der die 17-ständige Acyloxygruppe abgespalten wird, legt die Vermutung nahe, daß offenbare W.-Abspaltungen aus 17-Oxyverb., wie z. B. die Überführung von *3(β)-Acetoxy-17(α)-oxy-pregnen-(5)-on-(20)* (IX) in VII durch Behandeln mit POCl₃ in Pyridin, stets über Zwischenstufen wie des 17-Chlorids, 17-Chlorophosphats oder dgl. erfolgen; denn solche Verb. sind leicht in ein mesomeres Kation II überführbar, das sich dann nach Schema 1. depolarisiert. VII wird auch aus der Äthynylverb. X über das Pregnadienderiv. XI, allerdings in schlechter Ausbeute, erhalten. Eine Umwandlung von IX in das 17-Bromid mit dem Ziel, die Abspaltung eines 17-ständigen Halogensubstituenten zu untersuchen, gelang nicht. Als Beispiel für eine nach dem Schema 2. erfolgte Depolarisation des Kations II wird die Überführung von 17,20-Oxidopregnen-(4)-on-(3) durch Eisessig bei Zimmertemp. in einen zweifach ungesätt. Ketoalkohol (vgl. Ruzicka, GOLDBERG u. HARDEGGER, C. 1943. I. 1277) aufgefaßt.

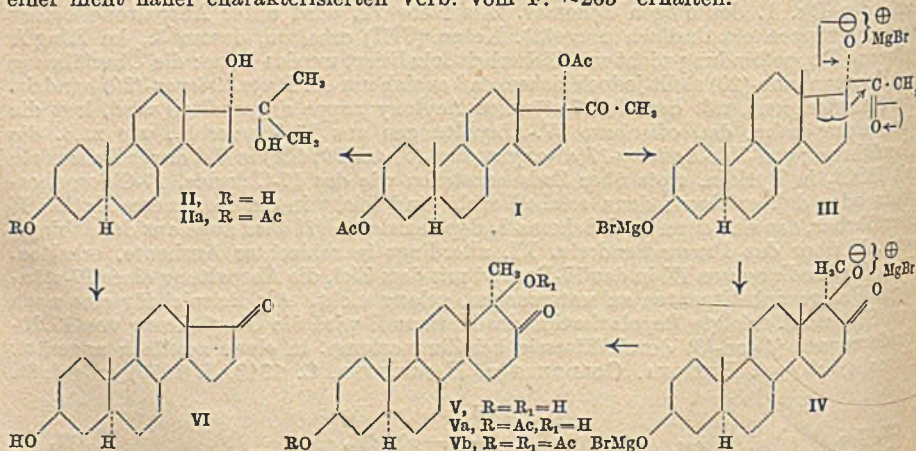


Versuche: (Alle FF. kor. [KOFLE-Block]). *3(β)-Acetoxy-pregnadien-(5,16)-on-(20)* (VII): 1. Aus VI (750 mg) bei 220—300° (Steigerung in 1 $\frac{1}{2}$ Stdn.) u. 10 mm, über Al₂O₃ mit Bzl. u. Bzl.-Ä. (9:1 u. 7:3), aus CH₃OH hexagonale Platten, F. u.

Misch.-F. 174°, $[\alpha]_D^{12} = -29,1 \pm 4^0$ ($c = 0,619$; Aceton), Ausbeute 100 mg; daneben (mit Bzl.-PAe. eluiert) Verb. C₂₁H₂₈O (VIII), aus CH₃OH prismat. Nadeln (17 mg), F. 142—143° nach Erweichen bei 138°, $[\alpha]_D^{13} = -106 \pm 3^0$ ($c = 0,850$; Aceton). 2. Aus IX (50 mg) mit POCl₃ in Pyridin (3 Stdn., 100°), über Al₂O₃ mit Bzl.-Pentan (1:6—1:1), aus CH₃OH Nadeln (11 mg) von VII, F. 173—175°. 3. Aus XI a) nach NIEUWLAND mit HgO in Eisessig-Acetanhydrid u. Borfluorid-Äther-Komplex (24 Stdn., Zimmertemp.), über Al₂O₃ mit Bzl.-Ä. (9:1), aus CH₃OH schlanke Prismen, F. 173 bis 174°, Ausbeute 15%; b) nach STAVELY mit HgCl₂ in W. u. Bzl. unter Zusatz von Anilin (6 Stdn., 60°), über Al₂O₃ mit Bzl., aus CH₃OH lange Prismen, F. 173—175°; Ausbeute 8%. — *Allopregnanon*-(20), C₂₁H₃₄O, 1. aus VIII mit H₂-PtO₂ in Eisessig, über Al₂O₃ mit Bzl.-PAe. (1:20 u. 1:4), aus CH₃OH hexagonale Plättchen, nach Sublimation Nadeln, F. 125—129°, Misch.-F. mit dem nach 2. hergestellten Prod. 124—128°, 2,4-Dinitrophenylhydrazon, aus Bzn. lange, zugespitzte, flache Nadeln, F. 222—224°; 2. aus Allopregnanon-(3,20) mit Zn-Spänen u. A. unter ständlicher Zugabe von wss.-alkohol. HCl am Rückfluß, über Al₂O₃ mit Bzl.-PAe. (1:9), aus CH₃OH hexagonale Plättchen, F. 128—130°. — 3(β)-Acetoxypregnadien-(5,16)-in-(20) (XI), C₂₃H₃₀O₂, aus 3(β)-Acetoxy-17(α)-oxypregnen-(5)-in-(20) (X) mit POCl₃ in Pyridin (3 Stdn., 130°), aus Aceton hexagonale Prismen, F. 175—177°, F.-Erniedrigung mit X um 25°, $[\alpha]_D^{15} = -59,9 \pm 3^0$ ($c = 0,719$; Dioxan). — 3(β),17(α)-Dioxypregnen-(5)-on-(20)-monoacetal-(17), C₂₃H₃₄O₄, aus dem Diacetat mit Pyridin-Formamid (15 Stdn., Anilindampfbad), über Al₂O₃ mit Ä., F. 215—217°, neben dem als Hauptmenge mit Bzl.-PAe. eluierten unveränderten Ausgangsmaterial. — Beim Vers. der Bromierung von IX mit PBr₃ in Pyridin-Bzl. (24 Stdn., Zimmertemp., 1 Stde. 40°) werden die 17a-epimeren 3(β)-Acetoxy-17a-oxy-17a-methyl-D-homoandrostren-(5)-one-(17), F. 172—174 (β) bzw. 278—280° (α) erhalten. (Helv. chim. Acta 26. 1004—16. 3/5. 1943. Basel, Univ., Pharm. Anst.)

ERBE

C. W. Shoppee und D. A. Prins, *Die Umlagerung von 17-Oxy-20-Ketosteroiden*. IV. *Die Umsetzung von 3(β),17(α)-Diacetoxypregnanon-(20) mit Methylmagnesiumbromid*. (III. vgl. vorst. Ref.) Für die Zugehörigkeit von Verb. wie das 3(β),17(α)-Diacetoxypregnanon-(20) (I) zur Allopregnanreihe wurde früher nur ein indirekter Beweis geliefert (vgl. C. 1943. I. 1673); dieser Zusammenhang wird nunmehr endgültig bewiesen, indem aus den Prodd. der Umsetzung von I mit C₆H₅MgBr nach Acetylierung eine Verb. isoliert wird, die als 3(β)-Acetoxy-17(α),20-dioxy-20-methylallopregnan (IIa) aufzufassen ist, da sie bei CrO₃-Oxydation nach Verseifung des neutralen Oxydationsprod. in guter Ausbeute trans (t)-Androsteron (VI) liefert. Allerdings entsteht bei der Rk. von I mit dem GRIGNARD-Reagens als Hauptprod. das unter Umlagerung über III u. IV entstandene D-Homoandrostendioxyketon V. Weiter wird eine kleine Menge einer nicht näher charakterisierten Verb. vom F. ~265° erhalten.



Versuche: I (250 mg) in Dioxan-Ä. in sd. äther. C₆H₅MgBr-Lsg. eintropfen; nach 3 Stdn. auf dem W.-Bad aufarbeiten, mit Acetanhydrid-Pyridin (24 Stdn., Zimmertemp.) nachacetylieren u. über Al₂O₃ chromatographieren; mit Bzl.-PAe. (1:2 u. 1:1) etwas (5 mg) unverändertes I, C₂₅H₃₈O₅, F. 229°; mit Bzl.-PAe. (1:1) u. Bzl. 3(β)-Acetoxy-17a(β)-oxy-17a-methyl-D-homoandrostanon-(17) (Va) (insgesamt 52 mg), F. u. Misch.-F. 159—160°, $[\alpha]_D^{18} = -33 \pm 3^0$ ($c = 0,918$; Aceton) (Diacetat Vb, F. u. Misch.-F. 222°) [vgl. C. 1943. I. 1676]; mit Bzl. + (10—35%) Ä. 3(β)-Acetoxy-17(α),20-

dioxy-20-methylallopregnan (IIa), C₂₄H₄₀O₄ (10 mg), aus Ä.-Pentan kleine Würfel, F. 168—170°. Daraus mit CrO₃-Eisessig (20 Stdn., Zimmertemp.), über Al₂O₃ mit Bzl.-PAe. (1 : 1) u. Bzl., aus Ä.-Pentan VI, F. u. Misch.-F. 174—176°, [α]_D¹⁸ = +88 ± 3° (c = 0,693; CH₃OH). Aus den Mutterlauge des bei der Chromatographie zurückgewonnenen I mit CrO₃-Eisessig u. nachfolgende Verseifung das „*Dioxyketon Xb*“ von RŮZICKA, GÄTZI u. REICHSTEIN (vgl. C. 1939. II. 3701), F. u. Misch.-F. 270—275° (Helv. chim. Acta 26. 2089—95. 15/10. 1943. Basel, Univ., Pharmazent. Anstalt.)

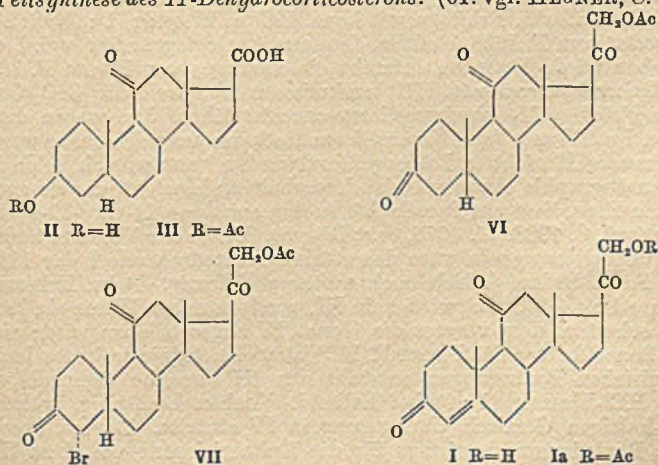
ERBE

Ch. Meystre und K. Miescher, *Über Steroide*. 36. Mitt. *Zur Darstellung von Saccharid-derivaten der Steroide*. Zugleich 4. Mitt. *über Saccharide des Desoxycorticosterons*. (35. bzw. 3. vgl. C. 1944. II. 1065.) Mit Hilfe der l. c. entwickelten experimentellen Meth. werden dargestellt: Das *17-Maltosid des Östradiols* (Löslichkeit in W. bei 20° 0,1⁰/₀₀, bei 95° 0,5⁰/₀₀), das *Maltosid des Testosterons* (in W. unbeschränkt lösl.), das *Glucosid u. Maltosid des Δ^{5,6}; 20,22-3,21-Dioxynorcholadiensäurelactons* (Löslichkeit des ersteren bei beiden Temp. < 0,02⁰/₀₀, des zweiten 0,2⁰/₀₀ bzw. 1⁰/₀₀). Bei der Bestrahlung wss. Lsgg. von *Desoxycorticosteronglucosid* mit Sonnen- oder UV-Licht entsteht eine Verb. von gleicher analyt. Zus., aber abweichendem F.; auch das Acetat ist von dem des Ausgangsstoffes verschieden.

Versuche (alle FF. kor.) : *17-β-Maltosid des Östradiols*, C₃₀H₄₈O₁₂, aus dem Heptaacetat (vgl. l. c.) mit methanol. Ba(OCH₃)₂ (20 Stdn. bei tiefer Temp.), aus 50%ig. CH₃OH Plättchenbüschel eines Monohydrates, F. 272—282° (Zers.), [α]_D²⁰ = +52 ± 4° (c = 1,07; CH₃OH). Aufspaltung mit verd. HCl (3 Stdn., W.-Bad) liefert Oestradiol. — *β-Maltosidheptaacetat des Testosterons*, C₄₅H₈₂O₁₉, aus Testosteron in Bzl. mit Acetobrommaltose bei Ggw. von Ag₂CO₃ u. Nachacetylierung des Prod., aus A. + etwas W. Nadeln, F. 175—180°, [α]_D¹⁹ = +74 ± 4° (c = 0,961; CH₃OH); in Ä. leicht löslich. — *β-Maltosid des Testosterons*, C₃₁H₄₈O₁₂, aus CH₃OH-Aceton, F. 250—255° (Zers.), [α]_D¹⁹ = +73 ± 4° (c = 0,992; CH₃OH). Aufspaltung mit verd. HCl liefert Testosteron. — *Saccharide des Δ^{5,6}; 20,22-3,21-Dioxynorcholadiensäurelactons*: Das l. c. hergestellte *β-d-Glucosidtetraacetat* ist dimorph (aus Ä.-Isopopylätber, F. 177—180° u. 192—202°). *β-d-Glucosid*, C₂₈H₄₂O₈, aus Methanol-Aceton Kristalle eines Monohydrats, F. 258—272° (Zers.), [α]_D¹⁹ = -50 ± 4° (c = 0,552; CH₃OH); LEGAL-Probe positiv. *β-Maltosidheptaacetat*, C₄₅H₈₆O₂₀, über Al₂O₃, aus A., F. 179—181°, [α]_D¹⁸ = +27 ± 4° (c = 1,012; CH₃OH), daneben eine Substanz von gleicher analyt. Zus., F. 262—274°, [α]_D²¹ = +26 ± 4° (c = 1,020; Chlf.); LEGAL-Probe bei beiden negativ. *β-Maltosid*, C₃₅H₅₂O₁₃, aus CH₃OH-Aceton Kristalle eines Monohydrats, F. 260—264°, [α]_D²⁰ = +9 ± 4° (c = 0,990; CH₃OH); LEGAL-Probe positiv. Aufspaltung mit verd. HCl liefert Δ^{5,6}; 20,22-3,21-Dioxynorcholadiensäurelacton. — Belichtung einer Lsg. von Desoxycorticosteronglucosid in W. mit Sonnenlicht (2 Wochen) liefert ein gallertartiges hygroskop. Prod. C₂₇H₄₀O₈ (aus CH₃OH-W.), F. 234—240°, [α]_D¹⁸ = +54 ± 4° (c = 1,019; CH₃OH). *Acetat*, C₃₅H₄₈O₁₂, aus A., F. 145—150°, [α]_D²⁵ = +54 ± 4° (c = 1,000; CH₃OH). Beim Vers. der Aufspaltung mit verd. HCl wird die Hauptmenge des Belichtungsprod. unverändert zurückerhalten. (Helv. chim. Acta 27. 1153—60. 1944. Basel, Ciba, Wissenschaftl. Labor., Pharm. Abtlg.)

ERBE

A. Lardon und T. Reichstein, *Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe*. 62. *Teilsynthese des 11-Dehydrocorticosterons*. (61. vgl. HEGNER, C. 1943. II.



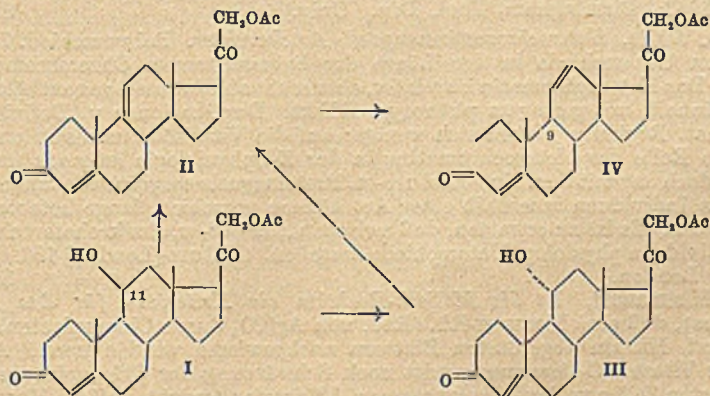
524.) Zur Teilsynth. des bisher nur aus Nebennieren isolierten *11-Dehydrocorticosterons* (I) wird von der aus ihrem Methylester oder dessen Acetat bereiteten *3 β -Oxy-11-keto- Δ^1 iocholansäure* (II) ausgegangen. Die bei dieser Verseifung denkbare Isomerisierung in 9 (wegen der Nachbarschaft der 11-ständigen Ketogruppe) kann ausgeschlossen werden, weil das *Acetat* von II (III) bei der Veresterung mit CH₂N₂ das ursprüngliche Methylesteracetat zurückliefert. III wird über das Säurechlorid, das acetylierte Diazoketon (IV) u. das freie Oxydiazoketon in *Pregnandiol-(3 β ,21)-dion-(11,20)-monoacetat-(21)* (V) verwandelt. Das entsprechende Diacetat kann auch aus IV durch Erwärmen mit Eisessig erhalten werden. V wird mit CrO₃ zum *Pregnanol-(21)-trion-(3,11,20)-acetat* (VI) oxydiert; das aus VI dargestellte *Bromketon* (VII) liefert beim Verkochen mit Pyridin *Dehydrocorticosteronacetat* (Ia), aus dem I durch Verseifung erhalten werden kann.

Versuche: (Alle FF. korrr., [KOFLE-Block].) *3 β -Oxy-11-keto- Δ^1 iocholansäure* (II), aus dem Methylester (F. 170—174°) mit methanol. KOH (3 Stdn. u. nochmalige 3std. Verseifung des noch unveränderten Anteiles), F. 204—207°. — *3 β -Acetoxy-11-keto- Δ^1 iocholansäure* (III), C₂₅H₃₂O₅, aus vorst. mit Eisessig-Acetanhydrid (1 Stde., Ölbad), nach Zerstörung von Anhydriden durch $\frac{1}{4}$ std. Kochen mit W. aus Ä.-PAe. Nadeln, F. 110—112° (Hydrat?), nach Hochvakuumsublimation eine Modifikation vom F. 173—176°, daraus aus Ä.-PAe. Nadeln, F. 112° u. (nach Wiedererstarren) 173—176°. — *3 β -Acetoxy-11-keto- Δ^1 iocholansäuremethylester*, aus III mit CH₂N₂ in Ä., F. u. Misch.-F. 129—131° (vgl. C. 1943. II. 826). — *21-Diazopregnanol-(3 β)-dion-(11,20)-acetat* (IV), aus III über das Chlorid (mit SOCl₂, $\frac{1}{2}$ Stde. bei 0°, 16 Stdn. bei 18°) mit CH₂N₂ in Ä. (2 Stdn., 0°, 16 Stdn., 18°). — *21-Diazopregnanol-(3 β)-dion-(11,20)*, aus rohem IV mit methanol. KOH (8 Stdn., 20°); Verseifung mit K₂CO₃ in wss. CH₃OH verläuft nicht quantitativ (16 Stdn., 20°). — *Pregnandiol-(3 β ,21)-dion-(11,20)-monoacetat-(21)* (V), C₂₅H₃₄O₅, aus dem rohen Diazoketon mit Eisessig ($\frac{1}{2}$ Stde., 95—100°), über Al₂O₃ mit Bzl.-Ä. (1:19—1:1) u. Ä., aus Ä.-PAe. Blättchen, F. 178—181°; red. bei Zimmertemp. alkal. Ag-Diammin-Lösung. — *Pregnandiol-(3 β ,21)-dion-(11,20)-diacetat*, C₂₅H₃₆O₆, aus vorst. mit Acetanhydrid-Pyridin (16 Stdn., 20°, 1 Stde. 80°) oder aus IV mit Eisessig; wird bei Chromatographie leichter eluiert als V; aus Ä.-PAe. zu Blättchen vereinigte Nadeln, F. 169—171°; red. bei Zimmertemp. alkal. Ag-Diamminlsg. stark. — *Pregnanol-(21)-trion-(3,11,20)-acetat* (VI), C₂₅H₃₂O₅, aus V mit CrO₃-Eisessig (16 Stdn., 20°), aus Ä.-PAe. Nadeln, F. 153—155°, $[\alpha]_D^{22} = +107,2 \pm 4^0$ (c = 0,783; Aceton); red. bei Zimmertemp. alkal. Ag-Diamminlsg. rasch u. stark. — *4-Brompregnanol-(21)-trion-(3,11,20)-acetat* (VII), aus VI in Eisessig mit 1-n. Bromlsg. in Eisessig unter Kühlung, F. 180—185°. — *Pregnen-(4)-ol-(21)-trion-(3,11,20)-acetat* (= *Dehydrocorticosteronacetat*, Ia), C₂₅H₃₀O₅, aus vorst. mit absol. Pyridin (5 Stdn.), über Al₂O₃ mit Bzl. u. Bzl.-Ä., aus Aceton-Ä. Nadeln, F. 175—178°, $[\alpha]_D^{22} = +210,7 \pm 3^0$ (c = 0,676; Aceton). (Helv. chim. Acta 26. 747—55. 3/5. 1943. Basel, Univ., Pharm. Anst.)

ERBE

C. W. Shoppee und T. Reichstein, *Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe*. 63. Mitt. *11-Epicorticosteronacetat und zwei isomere Anhydrocorticosteronacetate*. (62. vgl. vorst. Ref.) Die Meth. der Anhydrierung von 11-Oxysteroiden beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren (vgl. C. 1940. II. 1728; 1942. I. 2999) wird auf *Corticosteronacetat* (I) angewandt. Die Prodd. sind je nach den Reaktionsbedingungen verschieden. Bei halbst. Erhitzen mit konz. HCl u. Eisessig (1 : 9) wird ein *Anhydrocorticosteronacetat* vom F. 159° erhalten, dem aus Analogiegründen (vgl. l. c.) die Konst. II zugeschrieben wird. Daneben entsteht ein Isomeres von I vom F. 125° (5—10%), das als *11-Epicorticosteronacetat* (III) aufzufassen ist, weil die CrO₃-Oxydation von I u. III zum gleichen *11-Dehydrocorticosteronacetat* führt. Die wegen der Ähnlichkeit der Eigg. von I u. III mögliche Krystallisomerie kann ausgeschlossen werden, weil das tiefer schmelzende III nicht in I übergeführt werden kann u. sich beide Stoffe zudem bei der Chromatographie etwas verschied. verhalten; hinsichtlich des geringen Unterschiedes in den Eigg. liegt ein Parallellfall zu den epimeren 11-Oxy-12-ketocholansäuremethylestern (vgl. C. 1938. II. 4075, dort IV) vor. Unter der Voraussetzung der Gültigkeit opt. Superpositionsregeln wäre das stärker rechtsdrehende I der 11 β -Reihe zuzuordnen; die Frage bedarf jedoch noch weiterer Klärung. Beim Erhitzen von I mit HCl-Eisessigsäure 1 : 4 ($\frac{1}{2}$ Stde.) wird kein III, sondern neben II nur ein Isomeres von II vom F. 142° erhalten, dem vorerst die Konst. IV zugeschrieben wird; ein in geringen Mengen erhaltener dritter Stoff vom F. 162° ist vielleicht ein weiteres Isomeres von II. Unter den gleichen Bedingungen entsteht aus III dasselbe Gemisch von II u. IV; II ist gegen HCl-Eisessig (1 : 9) bei halbst. Kochen beständig, während mit dem stärker HCl-haltigen Gemisch Umlagerung in IV eintritt. Darum kommt auch der naheliegende Reaktionsmechanismus für die Epimerisierung von I zu III über inter-

mediäre Anhydrisierung zu II u. Wiederanlagerung von W. nicht in Betracht. Bzgl. der Lage der neuen Doppelbindung in II u. IV ist vorerst nur sicher, daß sie bei der Säurebehandlung nicht bis in die 6-Stellung gewandert ist, da beide Stoffe die für α,β -ungesätt. Ketone charakterist. Lage des Absorptionsmaximums im UV zeigen (II: $\lambda_{\max} = 240 \mu\mu$, $\log \epsilon \sim 4,15$; IV: $\lambda_{\max} = 239 \mu\mu$, $\log \epsilon \sim 4,15$). Im EVERSEDE-FREEMERY-Test erweist sich II als 2—3mal stärker wirksam als Desoxycorticosteronacetat (V) u. somit als die bisher in diesem Test stärkste wirksame Substanz überhaupt, während IV in einer orientierenden Prüfung mindestens 2—3mal schwächer wirkt als die Standardsubstanz. Im Überlebenstest an adrenalektomierten jungen Ratten ist II ungefähr gleich oder wenig stärker wirksam als V.



Versuche (alle FF. korr.): (200 mg) I (F. 147,5—148,5°) in Eisessig — konz. HCl (9 : 1) 30 Min. kochen u. nach Reacetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin (16 Stdn., 20°) u. Aufarbeiten über Al_2O_3 chromatographieren; mit Bzl. u. 1% Ä. *Anhydrocorticosteronacetat* (II), $C_{23}H_{30}O_4$, aus Aceton-Ä. lange, dünne Prismen (45 mg), F. 159 bis 160°, starke F.-Erniedrigung mit I; $[\alpha]_D^{18} = +129 \pm 2^\circ$; $[\alpha]_D^{18,5461} = +150 \pm 2^\circ$ (c = 0,9515; Aceton); Gelbfärbung mit $C(NO_2)_4$, red. alkal. Ag-Diamminlg. rasch u. stark; orangegelbe Lsg. beim Anfeuchten mit konz. H_2SO_4 mit starker grüner Fluorescenz. Mit Bzl. + 1—5% Ä. *11-Epicorticosteronacetat* (III), $C_{23}H_{32}O_5$, aus Essigester-Pentan Drusen von glänzenden Platten (10 mg), F. 122—125°, $[\alpha]_D^{20} = +187 \pm 4^\circ$; $[\alpha]_D^{20,5461} = +222 \pm 4^\circ$ (c = 0,487; Aceton) (I hat $[\alpha]_D^{20} = +195 \pm 3^\circ$; $[\alpha]_D^{20,5461} = +236 \pm 3^\circ$ [c = 0,965; Aceton]); Misch.-F. mit I 136—140°; kleine Gelbfärbung mit $C(NO_2)_4$, sehr langsame Rk. mit alkal. Ag-Diamminlg.; beim Anfeuchten mit konz. H_2SO_4 orange Lsg. mit grünen Fluorescenz. Mit Bzl.-Ä. (2 : 1 u. 1 : 1), Ä. u. Aceton-Ä. (1 : 1) I (43 mg). — Aus I mit HCl-Eisessig (1 : 4, $\frac{1}{2}$ Stde.), über Al_2O_3 u. nach fraktionierter Krystallisation 26% II, 1% einer Substanz vom F. 169° u. 17% *isomeres Anhydrocorticosteronacetat* (IV) neben 12% I. IV bildet aus Ä. sehr feine Nadeln, F. 142 bis 143°, Misch.-F. mit II 138—142°; $[\alpha]_D^{15} = +98 \pm 6^\circ$; $[\alpha]_D^{15,5461} = +130 \pm 6^\circ$ (c = 0,3368; Aceton); Rkk. wie II. — Beim Behandeln von II mit HCl-Eisessig (1 : 9, $\frac{1}{2}$ Stde.) wird weder I noch III, sondern nur unverändertes Ausgangsmaterial gefunden; mit HCl-Eisessig 1 : 4 ($\frac{1}{2}$ Stde.) nach Reacetylierung u. über Al_2O_3 nach fraktionierter Krystallisation neben 20% unverändertem II etwa 45% IV, aber weder I noch III. — Aus III mit HCl-Eisessig (1 : 4, $\frac{1}{2}$ Stde.) nach Reacetylierung, über Al_2O_3 mit Bzl. ~30% IV u. ~10% II, kein unverändertes III. — *Dehydrocorticosteronacetat*, aus III mit CrO_2 -Eisessig (16 Stdn., 20°), über Al_2O_3 mit Bzl.-Ä., aus Aceton-Ä. zu Drusen vereinigte Nadeln, F. u. Misch.-F. 178,5—181,5°, $[\alpha]_D^{18} = +215 \pm 8^\circ$; $[\alpha]_D^{18,5461} = +266 \pm 8^\circ$ (c = 0,2337; Aceton). (Helv. chim. Acta 26. 1316—28. 2/8. 1943. Basel, Univ., Pharmazeut. Anst.)

ERBE

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

A. Kanellis und Gh. Radu, *Über die Auslösung von Translokationen durch Röntgenbestrahlung weiblicher Gameten von Drosophila melanogaster*. An Hand von Unters. von Translokationen zwischen dem II. u. III. Chromosom stellten Vff. fest, daß bei Röntgenbestrahlung von Oocyten (2—7 Tage alte Weibchen mit 4500 r) etwa zehnmal weniger Translokationen erhalten werden als bei Männchengameten. Das

Ergebnis wird dahin erklärt, daß bei *Drosophila* unbefruchtete Eier noch diploid sind u. damit unreifen männlichen Gameten, bei denen ebenfalls sehr wenige Translokationen gefunden werden, weitgehend ähneln. (Naturwiss. 31. 390. 13/8. 1943. Berlin-Buch, Genet. Abtlg.)

STUBBE

Michael Begg und Lancelot Hogben, *Lokalisation der Chemorezeptivität bei Drosophila*. Antennenlose u. n. Fliegen wurden in einem Raum freigelassen, der Fallen mit einem Gemisch von Bäckerhefe, Äthylacetat, Methylacetat u. Butyrinsäure neben Kontrollfallen mit W. enthielt. Totaler Antennenmangel hebt die Empfänglichkeit für Geruchsreize zwar nicht völlig auf, aber die Geruchsrezeptoren bei *Drosophila* scheinen doch fast ausschließlich in den Antennen zu liegen. (Nature [London] 152. 535. 6/11. 1943. Birmingham, Zool. Dep. Univ.)

STUBBE

M. J. D. White, *Heterochromatinmenge als Artcharakter*. Bei verschied. Insektenarten wurden Unterschiede in der Länge der heterochromat. Chromosomenstücke festgestellt. Das Heterochromatin ist relativ, aber nicht absolut inert; es enthält weniger Gene pro Einheit, mit geringem phänotyp. Effekt. Duplikationen u. Defizienzien in heterochromat. Regionen wirken sich weniger auf die Vitalität aus als in euchromatischen. Die Rolle des Heterochromatins in der Zellphysiologie ist noch ungeklärt, es scheint jedoch eng mit dem Nucleinsäure- u. Proteinsynthesecyclus verbunden. Auch die einzelnen Individuen innerhalb einer Art können verschied. lange heterochromat. Regionen haben. Es ist zu erwarten, daß zwischen „mega“- u. „mikroheterochromat.“ Arten u. Individuen physiolog. Unterschiede bestehen. (Nature [London] 152. 536—37. 6/11. 1943. London.)

STUBBE

André Mirimanoff, *Ist die Molisch-Reaktion ein Kriterium für das Zelleben*. Vf. stellte fest, daß eine MOLISCH-Rk. (Red. von AgNO₃ durch Chloroplasten) auch in mit verschied. Mitteln abgetöteten Blättern nachgewiesen werden kann. Auch bei sehr starker Vitamin C-Verarmung tritt noch Schwärzung der Chloroplasten ein. In desorganisierten Zellen verläuft sie langsamer. Vf. ist der Ansicht, daß die MOLISCH-Rk. nicht an das Leben, wohl aber an den physikal. Zustand der Chloroplasten gebunden ist. (Arch. Sci. physiques natur. [5.] 25. (148.) C. R. Séances Soc. Physique Hist. natur. Genève 60. 105—08. 1943. Univ. Genève, Labor. de Pharmacognosie.)

STUBBE

Eudoxie Bachrach, *Die Temperatur der Lebewesen und die Zusammensetzung des Ionen-Milieus*. Vf. stellte fest, daß die Lebensfunktionen u. das Temperaturoptimum primitiver Organismen (Milchsäurebakterien, Hefe), isolierter Organe (Schneckenherz) u. ganzer Tiere (Frosch) mit Zunahme des Kalium- u. Zuckergehaltes im Nährmedium bzw. Blut ansteigt. Die Umstellung kann sofort (Schneckenherz, Frosch) oder im Laufe von 2—4 Monaten erfolgen (Bakterien, Hefe). Ca- u. Mg-Ionen wirken entgegengesetzt. (Arch. Sci. physiques natur. [5.] 25. (148.) 123—38. 1943.)

STUBBE

Hans v. Euler und Bol. Skarzynski, *Zur Beziehung zwischen Konstitution und cancerogener Wirkung aromatischer Kohlenwasserstoffe; Bemerkung zu der gleichnamigen Mitteilung von Hans Lettré*. H. LETTRÉ hat zu zeigen versucht (vgl. C. 1944. II. 22), daß ein aromat. KW-stoff, durch dessen Mol. sich eine Symmetrielinie durch einen Ringmittelpunkt legen läßt, nicht cancerogen ist. Als Ausnahmen wurden dabei nur 1,2,7,8-Dibenzanthracen u. 9,10-Dimethylanthracen angegeben. Vff. führen nun noch weitere Ausnahmen an u. zwar: 1,2,7,8-Dibenzfluoren, 1,2,7,8-Dibenzcarbazol, 3,4,5,6-Dibenzcarbazol u. 3,4,5,5-Dibenzacridin. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 281. 117 bis 20. 4/9. 1944. Stockholm, Univ., Vitamin-Inst.)

DANNENBERG

E₂. Enzymologie. Gärung.

G. E. Delory und E. J. King, *Der Grad der enzymatischen Hydrolyse von Phosphorsäureestern. 2. Beziehungen zwischen der Struktur und der Dissoziationskonstante, der Michaeliskonstante, sowie der Hydrolysegeschwindigkeit*. (1. vgl. C. 1939. II. 4494.) Zur Unters. kamen (in der Klammer Dissoziations-Konstante pK; opt. pH; Michaeliskonstante Km): *p*-Bromphenyl- (5,44; 9,96; 0,0003), *2,4*-Dibromphenyl- (5,60; 9,95; 0,0004), *o*-Bromphenyl- (5,60; 9,80; 0,0004), *p*-Nitrophenyl- (5,70; 9,80; 0,0005), Phenyl- (5,73; 9,76; 0,0006), *o*-Kresyl- (6,04; 9,55; 0,0008), *2,4,6*-Tribromphenyl- (6,10; 8,94; 0,0008), *β*-Glycero- (6,34; 8,82; 0,0012), *α*-Glycero- (6,44; 8,62; 0,0014), Äthyl- (6,45; 8,08; 0,0025) u. *m*-Bromphenylphosphat (undissoziiert; sehr geringe Hydrolyse). Als Phosphatase diente wieder ein Präp. aus Hundekot. Mit steigender Acidität, d. h. fallendem pK des Substrates steigt die Hydrolysegeschwindigkeit, während das pH-Optimum sich zu immer stärker alkal. Rk. verschiebt. Km fällt mit fallendem pK des Substrates. Es wird geschlossen, daß das Enzym die Eig. einer schwachen Base besitzt, deren undissoziiertes Mol. mit dem Substratmol. eine Zwischenverb. liefert, welche in die Hydrolysenprodd. zorfällt. Das scheinbare pH-Optimum wird bestimmt

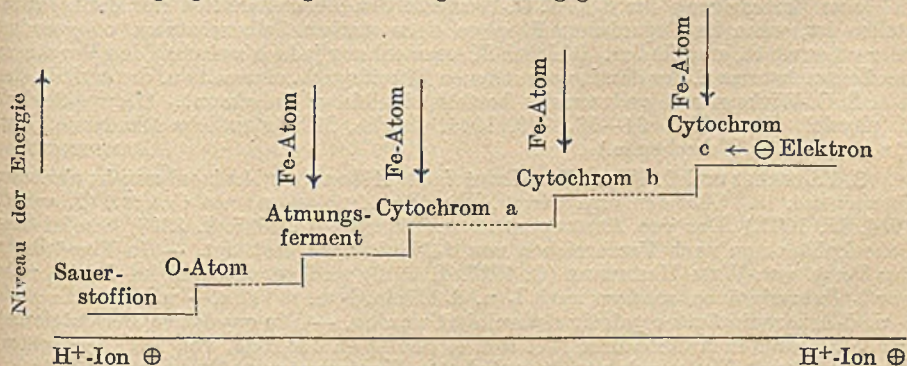
durch die wachsende Hydrolysegeschwindigkeit mit steigender Alkalinität u. die dabei zunehmende Enzymzerstörung. (Biochemie. J. 37. 547—50. 1943. London.)

BERSIN

S. Edlbacher und Fr. Heitz, *Zur Kenntnis der Urocaninsäure*. Die aus Histidin dargestellte Urocaninsäure, welche vorläufig bis zur Aufklärung der cis-trans-Isomerie als *Urocaninsäure-a* bezeichnet wird, geht bei UV-Bestrahlung in eine niedriger (175 bis 176° statt 218°) schmelzende isomere b-Form über, deren Nitrat u. Pikrolonat ebenfalls niedrigeren F. (156° statt 190° bzw. 243° statt 268°) aufweisen. Die b-Form (welche möglicherweise die cis-Form darstellt) wird von Urocaninase (aus Leber) im Gegensatz zur a-Form nicht angegriffen. — Danach ergibt sich, daß die früheren Unterss. der Vf. mit derjenigen Form der Urocaninsäure ausgeführt wurden, welche als natürliches Zwischenprod. anzusehen ist. Daß demnach diese Verb. niemals als Zwischenprod. beim Histidinabbau isoliert wurde, zeigt, daß der Histidinabbau über Urocaninsäure ein Nebenweg ist, während der Hauptweg durch direkte Imidazolringsspaltung durch Histidase stattfindet. (Vgl. C. 1943. I. 286.) (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 279. 63—65. 10/8. 1943. Basel, Univ.)

HESSE

N. Riehl, *Zum Mechanismus der Energiewanderung bei Oxydationsfermenten*. Hinsichtlich der beiden Möglichkeiten von Energiewanderung oder -fortlauf — elektron. Energiewanderung oder resonanzartige Übertragung der Energie längs der Mol.-Kette — findet Vf., daß bei Oxydationsfermenten eine elektron. Wanderung erfolgt, also ein Elektron vom Fe-Atom des einen Cytochroms an das des anderen weitergegeben wird. Für diesen Vorgang wird folgendes Energieschema gegeben:



Man kann mit hoher Wahrscheinlichkeit schließen, daß das Proteingerüst bzw. die Polypeptidkette selbst zur elektron. Energieübertragung befähigt ist. Die Vorgänge sind eng verwandt mit den vom Vf. (C. 1940. II. 2861) an Krystallphosphoren studierten Vorgängen. (Naturwiss. 31. 590—91. 18/12. 1943. Berlin, Auergesellschaft.) HESSE

Ulrich Westphal, *Über die d-Aminosäureoxydase in Leberextrakten von Ratten mit chemisch induzierten Tumoren*. (Vgl. C. 1943. II. 127, 626, 627.) Die d-Aminosäureoxydase (d-A. S. O.)-Wirksamkeit in wss. Extrakten aus der Leber von Ratten mit WALKER-Tumoren ist nach früheren Verss. des Vf. gegenüber Extrakten von n. Ratten vermindert. Diese Erniedrigung der enzymat. Aktivität beruht wahrscheinlich nicht auf einem Mangel an prosthet. Gruppen, sondern an Apoferment. Zur weiteren Prüfung wurde nun untersucht, ob durch die Anwesenheit des Carcinoms ein Faktor in den Leberextrakt übergeht, der die d-A. S. O.-Wirksamkeit hemmt. Ein Zusatz von einem wss. Extrakt aus frischem WALKER-Carcinomgewebe zum enzymhaltigen Leberauszug von n. Ratten im Verhältnis 2:5 ergab aber keine Hemmung der d-A. S. O.-Wirksamkeit gegenüber Leberextrakt mit Phosphatpufferzusatz. — Weiter wurden Unterss. mit anderen Rattentumoren durchgeführt. Bei Ratten mit dem bes. schnell wachsenden JENSEN-Sarkom wurde eine entsprechende Erniedrigung der d-A. S. O.-Wirksamkeit im Leberextrakt festgestellt wie bei Ratten mit WALKER-Tumoren. Bei Ratten mit den relativ langsam wachsenden Benzpyren- u. Methylcholanthrentumoren wurde dagegen keine Erniedrigung gefunden. Die Schwächung der d-A. S. O.-Wirksamkeit bei Tumortieren scheint demnach in einer Beziehung zur Wachstumsgeschwindigkeit der Geschwülste zu stehen, auf die Menge des bis zum Zeitpunkt der Unters. entstandenen Tumorgewebes kommt es dabei nicht an. — Wie oben gesagt, beruht die beschriebene Schwächung der d-A. S. O.-Wirksamkeit auf einem Mangel an Apoferment. Vf. prüft daher, ob im Zusammenhang mit der Enzymverminderung in dem Zustande

der extrahierbaren Leberproteine Abweichungen auftreten, so wurden in Leberauszügen von Ratten mit WALKER-Carcinom u. chem.-induzierten Tumoren *Gesamteiweiß* u. *Albumin* bestimmt. Die Werte für Gesamtprotein u. Albumin sind bei den WALKER-Tumorratten etwas niedriger als bei den Kontrolltieren, die Unterschiede sind jedoch nicht statist. gesichert. Auch bei den Benzpyren- u. Methylcholanthrentieren wurden keine Unterschiede beobachtet. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 281. 89—93. 4/9. 1944. Berlin, Militärärztliche Akademie, Inst. für physiolog. u. Wehrchemie.)

DANNENBERG

Ulrich Westphal, *d-Aminosäureoxydase-Wirksamkeit in Leberextrakten von kachektischen und trächtigen Ratten.* (Vgl. vorst. Mitt.) Im Verlauf der Unters. zur Klärung der Frage, wie weit die Schwächung des d-A. S. O.-Syst. für den krebserkrankten Organismus spezif. ist, wurde geprüft, ob eine derartige Fermentabnahme auch auftritt, wenn beim kreisfreien Tier durch andere Ursachen eine allg. Kachexie oder eine intensive Neubldg. von Gewebe stattfindet. Zur Erzeugung einer allg. Kachexie wurden gesunde männliche Ratten über mehrere Wochen mit *Dichlordiäthylsulfid* durch Auftragen auf die enthaarte Rückenhaut (je 2—3 mg im Abstand von 3—4 Tagen) behandelt. Unterschiede in der Fermentstärke der Leberextrakte gegenüber n. Ratten wurden nicht beobachtet. Zur Frage der Neubldg. von Gewebe wurden trächtige Ratten untersucht, ihre Lebern wurden kurz vor der Geburt der Jungen auf ihre d-A. S. O.-Wirksamkeit geprüft, sie ist bei den schwangeren Ratten gegenüber n. weiblichen Ratten stark erniedrigt. Ein Unterschied des extrahierbaren Lebereiweißes sowie des Gesamtstickstoffgeh. wurde nicht gefunden. — Alle bisherigen Befunde haben damit gemeinsam, daß eine Erniedrigung der d-A. S. O.-Werte in den Leberextrakten nur dann festzustellen ist, wenn im Organismus Prozesse eines starken Zellwachstums, ob geordnet oder ungeordnet, stattfinden. Welcher Zusammenhang jedoch zwischen den Vorgängen des Zellwachstums u. der damit verbundenen Eiweißsynth. einerseits u. der erniedrigten d-A. S. O.-Wirksamkeit andererseits besteht, ist bisher unbekannt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 281. 94—97. 4/9. 1944. Berlin, Militärärztliche Akademie, Inst. für physiolog. u. Wehrchemie.)

DANNENBERG

S. Edlbacher und O. Wiss, *Zur Kenntnis des Abbaues der Aminosäuren im tierischen Organismus. 3. Über den oxydativen Abbau der Aminosäuren im Gehirn.* (2. vgl. C. 1944. II. 1071.) Das von ABDERHALDEN u. TETZNER (C. 1935. I. 3307) beschriebene Schockphänomen nach Verabreichen von d-Alanin wird bestätigt. — In Erweiterung der Verss. von WEIL-MALHERBE (C. 1937. I. 1972) wird gezeigt, daß im Gehirn nicht nur l-Glutaminsäure, sondern auch l- u. d-Alanin, l- u. d-Valin, l- u. d-Leucin sowie l- u. d-Asparaginsäure oxydativ desaminiert werden. — Die oxydative Desaminierung der vorgenannten Aminosäuren läßt sich eindeutig an der Bldg. von NH₃ beobachten, wogegen der O₂-Verbrauch von komplizierten Konkurrenzverhältnissen abhängig ist. (Helv. chim. Acta 27. 1060—73. 1944. Basel, Univ.)

HESSE

Bruno Mendel und Harry Rudney, *Über den im Gehirn vorkommenden Typ der Cholinesterase.* Vff. haben früher (C. 1943. II. 1638) das Vork. von Pseudocholinesterase (welche auch andere Ester angreift u. Acetylcholin nur bei höherer Konz. an Ester spaltet) neben der spezif. auf Acetylcholin eingestellten Cholinesterase beschrieben. Es wird jetzt gezeigt, daß im Gehirn aller untersuchten Tiere nur die spezif. Cholinesterase vorkommt. (Science [New York] [N. S.] 98. 201—02. 27/8. 1943. Toronto, Univ.)

HESSE

D. Keilin und T. Mann, *Aktivität der gereinigten Kohlsäureanhydrase.* Polemik gegen SCOTT u. MENDIVE (vgl. C. 1943. II. 326), welche für kryst. Kohlsäureanhydrase fast fünfmal höhere Enzymeinheiten bei einem um 50% niedrigeren Geh. an Zn finden. Die höheren Enzymwerte beruhen zum Teil auf Best. in Ggw. von Pepton, wodurch eine Stabilisierung des empfindlichen Enzyms erfolgt, zum Teil auf einer anderen Berechnung, welche viermal höhere numer. Werte gibt. Der niedrigere Wert für Zn ist vielleicht durch die verwendete Methodik bedingt. (Nature [London] 153. 107—08. 22/1. 1944. Cambridge, Univ.)

HESSE

Winifred Ashby und Dorothea V. Chan, *Bestimmung von Kohlsäureanhydrase in menschlichem Autopsiegewebe.* Es wird eine Bestimmungsmeth. beschrieben, welche auf der von KEILIN u. MANN (C. 1941. I. 2952) abgeänderten Arbeitsweise von PHILPOTS beruht. (J. biol. Chemistry 151. 515—19. Dez. 1943.)

HESSE

Winifred Ashby, *Kohlsäureanhydrase in Säugetiergeweben.* (Vgl. vorst. Ref.) Mit der in der vorst. Mitt. beschriebenen Meth. wurde der Geh. an Kohlsäureanhydrase bestimmt: in Niere (wo die Rinde mehr enthält als das Mark), Leber, quer-gestreiftem Muskel des Menschen u. Gehirn, sowie in Nebennieren u. Rattenembryonen.

welche beide das Enzym nicht enthalten. (J. biol. Chemistry 151. 521—27. Dez. 1943. Washington, Saint Elizabeth Hosp.) HESSE

Hubert S. Loring und F. H. Carpenter, *Die Isolierung von Mononucleotiden nach Hydrolyse von Ribonucleinsäure mittels kristallisierter Ribonuclease*. Die Isolierung von 4 Mononucleotiden — *Guanylsäure, Uridicysäure, Cytidylsäure u. Adenylsäure* — nach Spaltung von Hefenucleinsäure mittels kryst. Ribonuclease (nach KUNITZ) wird beschrieben. Daß diese Mononucleotide nicht etwa bei den Fraktionierungsarbeiten entstehen, wird in Vergleichsvers. gezeigt, bei denen ungespaltene Hefenucleinsäure denselben Arbeitsvorgängen unterworfen wird. Nach diesen Befunden wird in Übereinstimmung mit der Nomenklatur von LEVENE u. MEDIGRECANU vorgeschlagen, den bisher verwendeten Namen „Ribonuclease“ umzuändern in „Ribonucleinase“. (J. biol. Chemistry 150. 381—88. Okt. 1943. California, Stanford Univ.) HESSE

Bradley T. Scheer und Marlin Ann Ray Scheer, *Die Aktivierung von Uricase durch Cystein*. Uricase wird aus Acetonpulver von Schweineleber nach einer neuen Arbeitsweise gewonnen, wobei ein Trockenpräp. mit dem 400fachen Wirkungswert des Ausgangsmaterials erhalten wird. — Setzt man Cystein zu dem Syst. Uricase + Harnsäure, so wird die O₂-Aufnahme wesentlich erhöht, was auf gleichzeitige Oxidation von Harnsäure u. Cystein zurückgeführt wird. In Abwesenheit von Harnsäure wird Cystein unter denselben Bedingungen nicht oxydiert. (J. biol. Chemistry 150. 359—61. Okt. 1943. New York, Columbia Univ.) HESSE

Rudolf Abderhalden, *Die Darstellung einer krystallinen Abwehrproteinase aus dem Harn von Scharlachkranken*. Vf. bestätigt die Ergebnisse von MALL u. BERSIN (C. 1941. II. 350) über Vork. von Abwehrproteinase im Harn von Scharlachkranken. Von dieser werden Scharlachstreptokokken u. (weniger stark) hämolyt. Streptokokken, dagegen nicht Tuberkelbacillen angekokken. Hierin sieht Vf. eine Bestätigung seiner Ansicht, daß Scharlach von einer bes. Spezies hämolyt. Streptokokken hervorgerufen wird; zumindest sind Scharlachstreptokokken u. hämolyt. Streptokokken im Aufbau ihrer Zelleiweißkörper nahe verwandt. (Fermentforsch. 16. (N. F. 9.) 421—23. 29/5. 1942. Halle a. S., Martin-Luther-Univ.) HESSE

Vagn Hartelius, *Hemmung der Wirkung von β -Alanin auf die Atmung der Hefe durch β -Aminobuttersäure*. Nach früheren Arbeiten (C. 1944. II. 652 u. 960) wird Atmung der Hefe durch β -Alanin stark gefördert. Ähnlich wirkt Pantothenensäure. Es ergab sich nun, daß die Wrkg. von β -Alanin, nicht aber die der Pantothenensäure durch β -Aminobuttersäure aufgehoben wird. Hierdurch wird die Theorie gestützt, daß die Wrkg. von β -Alanin auf Hefe auf seine Umbldg. zu Pantothenensäure zurückzuführen ist. (Naturwiss. 31. 440—41. 10/9. 1943. Kopenhagen, Carlsberg Labor.) HESSE

L. Massart und R. Dufait, *Über die KCN- und NaF-Hemmung der Gärung mit besonderer Berücksichtigung der Metalle als Aktivatoren der Fermente*. Die neutrale Hefephosphatase wird durch NaF gehemmt, durch Mg, Mn, Co, Ni⁺⁺ u. Fe⁺⁺ aktiviert. Die natürlich vorkommende Hefephosphatase muß als eine Mg-Phosphatase betrachtet werden. Alkal. Nierenphosphatase wird durch KCN gehemmt, durch Mg aktiviert; sie wird durch Hydroxylamin u. Semicarbazid nicht beeinflusst. Sie wird auch durch H₂S gehemmt. Sie wird als ein Zn-Proteid angesehen. Auch die Enolase der Gärung ist als ein Mg-Proteid zu bezeichnen. Ihre Hemmung durch NaF beruht auf der Bldg. von Mg-Fluorophosphat nach WARBURG u. CHRISTIAN. Bei der Gärung wird die Spaltung der Phosphobrenztraubensäure u. die Umesterung der Glucose zu Phosphorsäureestern durch KCN u. H₂S gehemmt, durch Mg, aber auch durch Zn u. bei der 2. Rk. auch durch Co, Ni, Fe⁺⁺ u. Cd aktiviert. Nach Ansicht des Vf. ist das Zn das wirksame Schwermetall. — Zn-Proteide sind die Kohlensäureanhydratase, die alkal. Nierenphosphatase; Mg-Proteide die Enolase, die Carboxylase + Cocarboxylase, die Leberphosphatase I, die neutrale Hefephosphatase. Die Arginase ist ein Mn-Proteid. Auch die Dipeptidasen aus Hefe dürften Schwermetallproteide sein. — Fermente, die eine kleine prosthet. Gruppe besitzen, wie ein Metall oder die Alloxazingruppe, wirken auf Substratmoll. mit niedrigem Mol.-Gew. ein. Auf Substrate hohen Mol.-Gew. wirken Fermente, die keine prosthet. Gruppe zeigen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 272. 157—70. 14/1. 1942. Gent, Univ., Tierärztl. Schule, Physiolog.-chem. Labor.) GERHKE

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

T. W. Stearns und M. H. Roepke, *Elektrophoretische Studien an Brucella*. Messungen an 11 Brucellastämmen mittels des Mikroelektrophoreseapp. nach ABRAMSON nach der Technik von MOYER hinsichtlich des elektrokinet. Potentials u. der Beweglichkeit, der Erreger im elektr. Felde. (J. Bacteriol. 42. 411—30. Sept. 1941. St. Paul, Minn. Minnesota Agricultural Experiment Stat., Div. of Veterinary Med.) GERHKE

Aage Jepsen und P. Livoni Hansen, *Eine Angina-Scharlach-Milchepidemie (die gladsaxe Epidemie). Bakteriologische und klinische Studien über eine durch Streptokokken, Gruppe A, hervorgerufene Euterentzündung.* Bericht über die bakteriolog. Unters., die zur Klärung der Infektionsquelle bei der gladsaxe Epidemie (Angina-Scharlachfieber-Milch-Epidemie) unternommen wurden. Es handelt sich hierbei um eine Streptokokkenmastitis (Str. pyogenes humanus), die von einem infizierten Menschen auf das Euter des Tieres übertragen wurde. Die klin.-chem. u. bakteriolog. Studien, der Verlauf der durch Str. (Gruppe A) hervorgerufenen Mastitis sowie die Unters. über einen wachstumshemmenden Faktor in der Milch der infizierten Kühe werden mitgeteilt. Weiterhin wird über das Wachstum von Str. der Gruppen A u. B in der Milch bei verschied. Temp. sowie über die Wärmeresistenz von Str. Gruppe A in Milch u. über serolog. Unters. zur Identifizierung der aus Milch u. von an dieser Epidemie erkrankten Patienten isolierten Stämme von Str. der Gruppe A berichtet. (Kong. veterin.-oglandsbohojskole, Aarskr. 1943. 94—128. Kopenhagen, Dep. of spec. Pathol. and Hyg.-Bact. Labor.) BRÜGGEMANN

Veijo Wartiovaara, *Über die Messung des Elektrodenpotentials bei Mikrobekulturen.* Es wird ein Verf. beschrieben, das als Hilfsmeth. bei den üblichen Röhrenkulturen mit Wattepfropfverschluss angewandt werden kann. Die mit den Elektroden u. mit einer mit KCl-Agargallerte gefüllten Capillare ausgerüsteten Kulturen können dabei wie üblich behandelt werden. Nur für die Zeit der Messung des Potentials werden sie mit Hilfe eines mit KCl-Lsg. beschickten Verbindungsschlauches an die Kalomelelektrode angeschlossen. Abb. (Suomen Kemistilehti 16. A. 68—73. 1943. [Orig.: finn.; Ausz.: dtsh.]) POETSCH

S. Shankman, Max S. Dunn und Louis B. Rubin, *Die mikrobiologische Analyse von sieben Aminosäuren mittels Lactobacillus casei.* Im Anschluß an frühere Unters. wird für Lactobacillus casei der Bedarf an gewissen Aminosäuren quantitativ untersucht. Für maximales Wachstum sind erforderlich in $\gamma/10$ ml: $l(+)$ -Arginin 100, Asparaginmonohydrat 400, $l(-)$ -Cystin 2000, $l(+)$ -Glutaminsäure 300, $l(-)$ -Leucin 120, d,l -Phenylalanin 120, d,l -Serin 1000, $l(-)$ -Tryptophan 12, $l(-)$ -Tyrosin 60, d,l -Valin 160. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit zur Best. von vorhandener Aminosäure. (J. biol. Chemistry 151. 511—14. Dez. 1943. Los Angeles, Univ. of California.) HESSE

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

R. Paris, *Über die afrikanische Apocynaceae Rauwolfia vomitoria Afz.* Es wurden mindestens 5 Alkaloide festgestellt, die mit denen anderer Rauwolfia-Arten ident. zu sein scheinen. Alkaloid A₁ (F. 158—160°), Pikrat (F. 128—130°), eine sek. Base, frei von -OH u. -OCH₃, wohl ident. mit Ajmalin. — Alkaloid A₂ (F. 262°), Chlorhydrat (F. 242°), Pikrat (F. 196—200°), wohlident. mit Isoajmalin. — Alkaloid A₃ (F. 238—240°), Pikrat (F. 210°) (Ajmalicin?) — Alkaloid A₄ (F. 174—176°), Pikrat (F. 200°), ident. mit Ajmalinin. — Alkaloid S₁ (F. 260°), Pikrat (F. 220°), entspricht dem Serpentinin. — Die Hauptmenge der Alkaloide findet sich in der Wurzelrinde (1,12%). Die Stammrinde enthält 0,55%. (Ann. pharmac. franc. 1. 138—42. Nov. 1943.) HOTZEL

Rochelmeyer, *Über den Solanin Gehalt der Kartoffel.* Vf. gibt eine allg. Übersicht über den Stand der Forschung. Die Kartoffel enthält neben Solanin (I) auch Solanidin (II). I hat Reizwrg., II ist als Träger der Giftwrg. anzusprechen. (Gemeinschaftsverpfl. Volksernähr., Kochwiss. 1944. Nr. 11. Suppl. 69—70. Juni.) HOTZEL

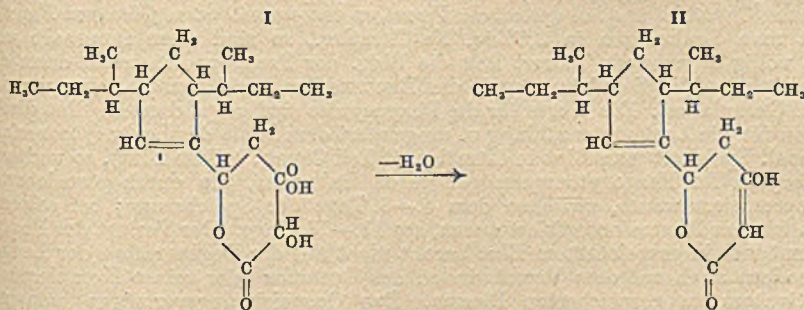
All Hernø, *Untersuchungen über Keimungsvermögen, Wasserinhalt u. a. m. in Samen einer Reihe wichtiger Kulturpflanzen, der mehrere Jahre in einem allgemeinen Samenlager aufbewahrt wurde.* Nach einer Übersicht über die Ergebnisse veröffentlichter Arbeiten werden eigene Vers. mit 23 Arten Ackerbau- u. zwei Arten Gemüsepflanzen in den Jahren 1927—1940 mittels zahlreicher Tabellen u. Diagramme veranschaulicht. Es zeigte sich, daß das Keimungsvermögen (I) u. die Keimungsgeschwindigkeit (II) für die verschied. Arten der Hülsenfrüchte einen verschied. Verlauf nehmen u. im allg. schnell während der Lagerung abnehmen. I bleibt bes. gut erhalten bei Lolium perenne, L. multiflorum, Runkel-, Zucker- u. Kohlrübe, sowie Raps. II geht bei allen Arten viel schneller zurück als I u. ist am besten erhalten bei den Rüben. Der W.-Geh. schwankt mit der Jahreszeit u. ist am höchsten Januar—Mai, am niedrigsten Aug.—Dez. u. steht im allg. in enger Beziehung mit dem relativen Feuchtigkeitsgeh. der Luft. (Tidsskr. Planteavl 48. 551—602. 1944. Kopenhagen, Staatl. Samenkontrolle.) E. MAYER

—, *Bormangel bei Ackerbau- und Gemüsepflanzen.* Kurze Beschreibung mit Abbildungen der durch Bormangel verursachten Krankheiten bei Rüben, Luzerne u. Sellerie.

15–30 kg Borax, verteilt in Kunstdünger oder Sand bzw. gelöst in W., per Hektar Land wirken günstig. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ hemmt den Bormangel, Salpeter u. NaCl wirken entgegen-gesetzt. (Tidsskr. Planteavl 48. 712–15. 1944.)
E. MAYER

Georges Barbier und Yves Coic, *Beitrag zum Studium der Mineralsalzabsorption durch die Pflanze*. Es wurden Erbsen in Sand kultiviert, wobei die mineral. Grund-nahrung aus Na_2HPO_4 , MgSO_4 , *Fe-Phosphat* u. den Spurelementen *Al, As, B, Cu, F, J, Mn u. Zn* bestand, während die Elemente *K u. Ca* in unterschiedlicher Menge u. unterschiedlichem Verhältnis geboten wurden (0,1, 1,0 u. 5,0 m/Mol. bzw. 2,0, 6,0, 20,0 u. 1,0, 3,0, 10,0 u. 0,25, 0,75, 3,0, 10,0 m/Mol). Nur beim stärksten K/Ca-Miß-verhältnis konnte eine Abnahme des Mineralstoffgehes festgestellt werden, u. zwar bewirkt starker Ca-Überschuß bei K-Mangelkulturen eine Verschlimmerung der K-Mangelschäden. Bereits geringe Gaben *K* zu letzteren Kulturen rufen eine erhöhte K-Absorption durch die Pflanze hervor. (C. R. hebdom. Séances Acad. Agric. France 27. 729–37. 2. 9./7. 1941. Paris, Acad. d'Agriculture de France.)
KEIL

H. Veldstra und E. Havinga, *Untersuchungen über pflanzliche Wuchsstoffe*. VII. *Über Struktur und Wirkungsmechanismus der pflanzlichen Wuchs- und Hemmstoffe*. Vff. nehmen an, daß die Aktivität der pflanzlichen Wuchsstoffe wenigstens zum größten Teil auf einer Beeinflussung der Permeabilität der Protoplasmamembranen beruht. Durch geringe Umstellungen im Mol. könnte es möglich sein, daß ein Wuchsstoff zu einem Hemmstoff wird; *o-Oxy-(cis)-zimtsäurelacton* ist ein Hemmstoff, *cis-Zimtsäure* ein pflanzl. Wuchsstoff. Bei *o-Oxy-(cis)-zimtsäure* ließ sich eine Wirkung wegen der Zersetzlichkeit der Substanz nicht bestimmen. Vff. erörtern ferner die Bedeutung ihrer Theorie für die Wirkung der natürlichen Auxine. Das aus dem *Auxin-a-lacton* I durch Photoaktivierung entstehende *Lumiauxon* II hat wahrscheinlich „Hemmstoff“-Struktur (ungesätt. Lactonring). Die physiolog. Wirkung dieser photochemischen Umsetzung wäre dann nicht auf die Inaktivierung des Wuchs-



stoffs beschränkt, sondern würde durch gleichzeitige Bildung eines Hemmstoffs sehr an Bedeutung gewinnen. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 62. 841–52. 1943. Amsterdam, Nederl. Chininfabrik.)
ERXLBEN

L. Danzel, *Das Thallium in der Phytopharmazie*. (Ann. pharm. franc. 1. 122 bis 123. Sept. 1943.)
BAERTICH

E₅. Tierchemie und -physiologie.

P. F. Hahn, S. Granick, William F. Bale und Leonor Michaelis, *Ferritin*. VI. Mitt. *Umwandlung von anorganischem und Hämoglobineisen in Ferritin-Eisen im Tierkörper. Depotfunktion des Ferritin, nachgewiesen durch radioaktive und magnetische Messungen*. (Vgl. C. 1944. II. 966.) In Vers. an Hunden wird gezeigt, daß die Zufuhr von radioakt. Eisen als Ferriammoniumcitrat zu einer Zunahme der Aktivität des Ferritineisens in der Leber führt. Zufuhr von Hämoglobin mit radioakt. Fe enthaltenden Blutkörperchen u. nachträgliche Zerstörung derselben durch Gabe von Acetylphenylhydrazin führt ebenfalls zum Auftreten von Aktivität im Ferritineisen. In beiden Fällen wird demnach das Fe in die Depotform des Ferritin-Fe übergeführt. (J. biol. Chemistry 150. 407–12. Okt. 1943. Rochester, Univ., School of Med. and Dentistry, Dep. of Pathol. and Radiol., and New York, Rockefeller Inst. for Med. Res., Labor.)
JUNKMANN

Eleanor Saier, Robert C. Grauer, und William F. Starkey, *Der chromogene Effekt verschiedener Mischungen von Androsteron und Dehydroisandrosteron*. Sowohl bei der Technik nach FRIEDGOOD u. WHIDDEN (vgl. C. 1942. I. 1391) wie auch bei der nach NEUSTADT (vgl. C. 1939. I. 2805) findet in Gemischen von Androsteron u. Dehydroisandrosteron keine nennenswerte gegenseitige Beeinflussung der Farbentw. statt.

(J. biol. Chemistry 148. 213—18. April 1943. Pittsburgh, Allegheny General Hosp., William H. Singer Memorial Res. Labor., Dep. of Res. in Endocrin. and Metabolism.)

JUNKMANN

C. Dienst und van Beber, Sauerstoffmangel und Säurebasengleichgewicht. 2. Von morphologischen Regulationsvorgängen im Blute bei Drosselung der Sauerstoffzufuhr und ihrer Abhängigkeit beim Säurebasengleichgewicht. O₂-Mangel (durch Atmung gegen Filterwiderstand oder durch Einatmung CO₂- oder N₂-reicher Gasgemische) führt schon innerhalb 30 Min. zu einem deutlichen Anstieg des Hämoglobins u. der Zahl der roten Blutkörperchen. Auch lokaler O₂-Mangel (durch venöse Stauung einer Extremität) löst sowohl in den gestauten Gebieten wie im allg. Kreislauf die gleichen Rkk. aus. Eine gesteigerte Ausschüttung von Reticulocyten findet dabei nicht statt, so daß als Erklärung eine Entleerung der Blutdepots angenommen werden muß. Gleichzeitige Arbeit erhöht u. beschleunigt die Rk., wobei es bei starker Belastung unwesentlich ist, ob zusätzlich eine Maske getragen wird oder nicht. Bei gedrosselter O₂-Zufuhr tritt in den Arbeitsvers. die Erschöpfung wesentlich früher unter Absinken der Alkalireserve auf. Dagegen führt die venöse Stauung zu keiner Senkung der Alkalireserve. Zufuhr von 30 g NaHCO₃ innerhalb 12 Stdn. unterdrückte die Zunahme von Hämoglobin u. Blutkörperchenzahl bei Drosselung der Atmung, sowie bei Arbeit mit u. ohne Filter unter gleichzeitiger Verbesserung der Leistungsfähigkeit. Bei schwerer Arbeit erfolgte ein Anstieg von Blutkörperchen u. Hämoglobin ebenfalls zusammen mit Leistungssteigerung. Analog wirkte *Sepdalen* 7. Die Alkalidarreichung bewirkt demnach, daß der der besseren O₂-Versorgung dienende Regulationsvorgang der Vermehrung der O₂-Träger zunächst zurückgestellt wird, wodurch eine Leistungssteigerung möglich wird. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 202. 326—36. 24/9. 1943. Köln, Univ., Med. Klinik.)

JUNKMANN

Jaroslav Wiktor Czekalowski, Studien über Blutkonserven. 11. Phagocytose bei gespeichertem Citratblut und das opsonische Vermögen von gespeichertem flüssigem Plasma. Speichert man Leukocyten in 3,8%ig. Na-Citratlsg., so sind diese innerhalb von 14 Tagen völlig degeneriert. Zuerst läßt die Bldg. der Pseudopodien nach, dann die Zellmotilität u. schließlich hören auch die Brownschen oscillator. Bewegungen der cytoplast. Granula auf. Die Werte für die Phagocytose sind gespeichertem Blut direkt den Zahlen für die Leukocytenzählung u. umgekehrt dem Maße des Leukocytenzerfalls proportional. Speichert man Blut in Citratlsg. (1 Teil Citrat: 9 Teile Blut), so verlieren die Leukocyten ihr Phagocytosevermögen gegen Bakterien, die durch gespeichertes Plasma opsonisiert waren, zwischen dem 5.—8. Tage der Speicherung; bei solchen, die durch frisches Plasma opsonisiert waren, am 11.—14. Tage. Der Verlust des Phagocytosevermögens in gespeichertem Blut beruht nicht auf der Degeneration der Leukocyten, sondern auch auf dem Verschwinden des Opsonins oder seines Komplements oder Aktivators im gespeicherten Plasma. Das Opsonisierungsvermögen von gespeichertem Plasma kann durch Zusatz gewisser Mengen frischen Plasmas wieder hergestellt werden. In Anbetracht dieser Tatsachen sollte man Blut, das länger als 24—48 Stdn. gespeichert war, nicht zu Transfusionen benutzen, wenn man den Abwehrmechanismus des Empfängers dadurch stärken will, wie bei Infektionen, bes. bei Septicämie. (Edinburgh med. J. 50. 40—56. Jan. 1943. Edinburgh, Edinburgh a. South-East Scotland Emergency Blood Transfusion Service.)

GEHRKE

J. A. Richardson, Wirkung verschiedener Agentien auf die Blutgerinnungszeit von Hunden. (Vgl. C. 1943. II. 1551.) (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 69. 299. Aug. 1940. Univ. of Mississippi.)

JUNKMANN

P. Dustin, jr., Beiträge zur Untersuchung der Vitalfärbung der Granula durch basische Farbstoffe. 2. Die Reticulocyten der Säugetiere. In Fortführung u. Erweiterung früherer Unterss. (1. vgl. C. 1942. II. 1944) wurde festgestellt, daß die basophile Substanz der Säugerreticulocyten vom Cytoplasma in Form stark hydratisierter Granula abgetrennt werden kann, wobei sich diese Entmischung leicht durch Anwendung verdünnter NH₄Cl-Lsgg. herbeiführen ließ. Diese Granula entsprechen der metachromat. Substanz von CESARIS-DEMEL, die als Nd. das Reticulum der jungen Blutkörperchen bildet. Da die Basophilie der Reticulocyten durch Behandlung mit Ribonuclease verschwindet, muß sie an die Anwesenheit von Nucleinsäuren geknüpft sein. In diesem Zusammenhang wird angenommen, daß die unter der Wrkg. bas. Farbstoffe oder bas. Verbb. wie Salze des NH₄ (? Ref.!) gebildeten cytolog. Abwandlungen in enger Beziehung zur Anwesenheit gewisser Nucleinsäuren stehen. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5.] 28. 223—32. 1942. Bruxelles, Univ. libre, Labor. d'Anat. pathol.)

BRÜGGEMANN

Claus Munk Plum und Ruth Plum, *Der Reticulocytenreifungsindex nach Behandlung mit Leberextrakt und Tyrosin*. Nach intramuskulärer Injektion von Leberextrakt (10 cem *Hepsol fortior MCO*) an Kaninchen von 2,5 kg wird eine Zunahme der Reticulocyten reifenden Substanzen im Blut beobachtet. Innerhalb der ersten 24 Stdn. nach der Injektion können diese durch Zugabe von *Tyrosin* (10⁰/₁₀₀) zum Plasma aktiviert werden, während die normalerweise im Plasma vorhandenen reticulocytenreifenden Substanzen nicht durch Tyrosin aktivierbar sind. Wird Tyrosin in der Menge injiziert, wie es in den Leberextrakten vorhanden ist, so wird auch eine Zunahme der reticulocytenreifenden Substanzen im Blut beobachtet, doch sind diese voll aktiviert u. nicht mehr durch Tyrosinzusatz aktivierbar. Kontrollverss. mit NaCl-Injektionen ergeben keine Zunahme der reticulocytenreifenden Substanzen im Blut. (*Acta physiol. scand.* 5. 380—84. 21/6. 1943. Copenhagen, Medicinalco Ltd., Biol. Labor.)

JUNKMANN

Johannes Dobberstein und Andreas Hoek, *Über den biologischen Ergänzungswert verschiedener Nahrungsproteine*. 5. Mitt. *Pathologisch-anatomische Befunde bei cystinarm ernährten Ratten*. (Vgl. 1943. II. 242.) Die Unters. der in früheren Unterss. cystinarm ernährten Ratten bei der Sektion ergab das Vorhandensein schwerer Leber- u. Nierenschädigungen (prim. Nekrosen der Leberzellen bes. im Bereich der Läppchenperipherie, Thrombosen der Lebercapillaren mit anschließender anäm. Nekrose umschriebener Läppchenteile usw., in der Niere das Bild der Glomerulonephrose). Die Veränderungen stimmen weitgehend mit den bei der menschlichen Eklampsie auftretenden Veränderungen überein u. sind der Ausdruck einer schweren Störung des intermediären Stoffwechsels. Nach gewissen Beobachtungen spielen Cystin bzw. die S-haltigen Aminosäuren überhaupt bei der Entgiftung von Protein- u. Nucleoproteidabbauprodukten oder auch anderer tox. wirkender Stoffwechselprod. eine wesentliche Rolle. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 280. 21—27. 3/4. 1944. Berlin, Univ., Inst. für Vet.-Pathol.)

SCHWAIBOLD

Harry J. Deuel jr., Eli Movitt und Lois F. Hallman, *Der Nährwert der Butter im Vergleich mit anderen pflanzlichen Fetten*. An junge Ratten wurden neben 68% Magermilchpulver 32% Fett verfüttert. Als solches fand Verwendung: Mais-, Baumwollsamens-, Oliven-, Erdnuß- u. Sojabohnenöl u. außerdem Butter. Ein Unterschied im Wachstum konnte bei den Tieren nicht festgestellt werden. Das Futter mit Butter, aber auch solches mit Pflanzenöl, das mit Diacetyl versetzt war, wurde jedoch von den Tieren lieber genommen. (*Science* [New York] [N.S.] 98. 139—140. 6/8. 1943. Univ. of Southern California, Medical School.)

O. BAUER

René-Guy Busnel, Paul Chauchard, Henriette Mazoué, Marcel Pesson und Michel Polonovski, *Vitamin- und Chronaziewirksamkeit des Fluorescyamins*. (Vgl. C. 1944. II. 552). (*C. R. Séances Soc. Biol. Filiales* 137. 594—96. Okt. 1943. Paris, Inst. Océno-graph.)

SCHWAIBOLD

Erik Jacobsen, *Die Rolle der Vitamine im Stoffwechsel*. Zusammenfassende Darst. der Forschungsergebnisse über die Abbaureaktionen der Kohlehydrate u. über die Rolle des Vitamins B, Riboflavins u. der Nicotinsäure. Literatur. (*Dansk Tidsskr. Farmac.* 18. 112—32. Mai 1944. Medicinalco biolog. Labor.)

E. MAYER

R. Kuhn, *Vitamine und Arzneimittel*. (Химия и Индустрия [Chem. u. Ind.] 21. 260—62. 311—14. Juni 1943. — C. 1944. II. 1889.)

R. K. MÜLLER

G. M. Shull und W. H. Peterson, *Verbesserungen bei der Lactobacillus casei-Bestimmungsmethode für Biotin*. Bei Fällen von mangelhafter Wachstumswirkg. von zugesetztem Biotin wurde als Ursache das Fehlen ausreichender Mengen des Eluatfaktors festgestellt. Dabei wurde offenbar bei der Entfernung des Biotin mit Norit auch zuviel Eluatfaktor mitentfernt bzw. zu wenig davon wieder eluiert. Eine geeignete Arbeitsweise wird beschrieben, bei der unter geeigneten Versuchsbedingungen durch Adsorption von Biotin u. Eluatfaktor aus Hefeextrakt, getrennte Elution u. Adsorption des Eluatfaktors an Super Filtrol sowie nach Elution vorgenommene Zerstörung des restlichen Biotin mit H₂O, eine wirksame Lsg. des Faktors erhalten wird; wegen Schwankungen des Geh. in den Hefeextrakten wird eine Prüfung der erhaltenen Lsg. im Blindvers. empfohlen. Eine Fehlermöglichkeit durch verschied. Tropfengröße beim Beimpfen wird durch Entfernung des Zuchtmediums u. Verdünnung der wiederhergestellten Bakteriensuspension beseitigt. (*J. biol. Chemistry* 151. 201—02. Nov. 1943. Madison, Univ., Coll. Agric., Dep. Biochem.)

SCHWAIBOLD

Beth v. Euler, Hans v. Euler und Inez Rönneham-Säberg, *Über den Bedarf höherer Tiere an Vitamin B-Komponenten bei fettarmer und fettfreier Diät*. II. (I. vgl. C. 1943. I. 1287.) Bei einer Grundnahrung aus Weizenstärke 316 (Teile), Holzmehl 8, Casein 60

u. Salzgemisch 16 wurde in langdauernden Fütterungsverss. bei Ratten jetzt eine Standardlsg. mit folgender Tagesdosis geprüft: Aneurinhydrochlorid 12 (γ), Nicotinsäureamid 30, Aderminhydrochlorid 15, Lactoflavin 15, Adenylsäure 20, p-Aminobenzoensäure 10, Brauereitrockenhefe (200 mg) verwendet. Die Hefegruppe zeigte ein um 50% besseres Wachstum als die übrigen fettfreien Gruppen, bei denen die Wachstumsunterschiede geringfügig waren; bei diesen wurden genaue Beobachtungen an Haut u. Pelz durchgeführt, um ein Symptom zu finden, das als Test für die Ggw. der 3 fehlenden Verb. dienen könnte. Die bei den einzelnen Gruppen auftretenden Symptome werden beschrieben; die Schwierigkeit ihrer Auswertung wird gekennzeichnet. Eine Verbesserung des Befindens der Tiere bzgl. Haut u. Pelz durch Zufuhr von p-Aminobenzoensäure wurde dabei mit Sicherheit beobachtet. Im übrigen wird festgestellt, daß im gegenwärtigen Stand der Forschung sich noch kaum etwas Allg. über die Bedeutung der einzelnen Vitamine der B-Gruppe für die Verhinderung von Haut- u. Pelzschäden bei der Ratte sagen läßt. Eine heilende Wrkg. kleiner Mengen von Sojaöl auf den Hautstoffwechsel ergibt sich aus den vorliegenden Befunden. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 280. 177—85. 14/6. 1944. Stockholm, Univ., Vitamin-Inst.)

SCHWAIBOLD

N. Bezssonoff und M. Woloszyn, *Die Bestimmung von Vitamin C und seiner im gleichen Medium anwesenden Derivate.* (Arch. Physique biol. Chim.-Physique Corps organisés 16. Nr. 5. 93—96. Okt. 1943. Clermont-Ferrand, Kinderklinik. — C. 1943. II. 1892.)

SCHWAIBOLD

Raymond Guillemet, *Über die Oxydation der Ascorbinsäure und die Bestrahlung des Wassers mit Ultraviolettlicht. I. Die Oxydation der Ascorbinsäure durch Ultraviolettbestrahlung.* (Arch. Physique biol. Chim.-Physique Corps organisés 16. Nr. 5. 84—85. Okt. 1943. — C. 1944. I. 1104.)

SCHWAIBOLD

Raymond Guillemet, *Über die Oxydation der Ascorbinsäure und die Bestrahlung des Wassers mit Ultraviolettlicht. II. Die Wirkung der ultravioletten Strahlen auf das Wasser.* (I. vgl. vorst. Ref.) (Arch. Physique biol. Chim.-Physique Corps organisés 16. Nr. 5. 85—87. Okt. 1943.)

SCHWAIBOLD

K. H. Pfeffer und R. Wetzl, *Über Antagonisten der Phlorrhizinwirkung.* (Vgl. WETZEL, C. 1938. II. 718). In Verss. an hungernden erwachsenen weißen Ratten u. Hunden, die längere Zeit vor dem Vers. gleichmäßig ernährt worden waren, wird gezeigt, daß die gleichzeitige Injektion von 1—4 mg *Methylenblau* bzw. 2 mg *Lactoflavin* zusammen mit 0,05—0,2 mg Phlorrhizin (Ratten) bzw. die 24 Stdn. nach einer Injektion von 0,3 g Phlorrhizin an Hunden vorgenommene Injektion von 1 mg Lactoflavin ohne Einfl. auf die Phlorrhizinglykosurie ist. Gegenteilige mit Fütterung der Komponenten erhaltene Ergebnisse von HOFF konnten ebenfalls nicht bestätigt werden. Anscheinend hat demnach die Phosphorylierung der Glucose keine Bedeutung für ihre Rückresorption durch die Nierentubuli. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 202. 395—403. 22/10. 1943. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. für med. Forschung, Inst. für Pathol.)

JUNKMANN

K. H. Pfeffer und R. Wetzl, *Über Antagonisten der Phlorrhizinwirkung.* (Vgl. vorst. Ref.) Atmung u. respirator. Quotient von Rattenleberschnitten in Phosphatringelsg. werden durch *Lactoflavin* gesteigert. Der respirator. Quotient des Atmungszuwachses ist dabei 1,5. Unter Phlorrhizin erfolgt ebenfalls eine allerdings geringere Steigerung, der respirator. Quotient der Zusatzatmung ist hier 1,0. Die Wrkg. des Lactoflavins auf die n. Leberatmung wird mit einer Zunahme der Kohlenhydratverbrennungen, die ein Plus an decarboxylierbarem Material liefern, erklärt. Die Wrkg. nach Phlorrhizinvergiftung ist mit einer solchen Annahme nicht zu erklären, da Vf. ja früher eine Hemmung der Phosphorylierung des Glykogens gefunden hat. Es wird vielmehr angenommen, daß das Phlorrhizin neben der Kohlenhydratverbrennung auch noch andere Zelloxydationen beeinträchtigt. Lactoflavin würde sich hier an die Stelle der durch Phlorrhizin ausgeschalteten Zwischenakzeptoren setzen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 202. 404—08. 22/10. 1943.)

JUNKMANN

G. E. Sheline, I. L. Chaikoff, H. B. Jones und M. Laurence Montgomery, *Untersuchungen über den Zinkstoffwechsel mit Hilfe von radioaktivem Zink. I. Die Ausscheidung von zugeführtem Zink durch Urin und Faeces.* ^{65}Zn aus der Rk. Cu (d,2n) Zn oder Cu (d, γ) Zn wird von der bestrahlten Cu-Platte mit HNO_3 abgelöst u. nach Abrauchen

der HNO_3 Cu mit H_2S in saurer Lsg. abgetrennt. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht, mit wenig HCl u. Citronensäure aufgenommen, mit Ammoniak alkal. gemacht u. das Zink mit einer Chloroformlösung von Dithizon ausgeschüttelt. Durch Behandeln der Chloroformschicht mit HCl läßt sich das Zink wieder herauslösen. — Die sehr wenig Zink (je cem $\sim 5 \gamma$) enthaltende Lsg. wurde Ratten u. Mäusen intravenös injiziert u. die Aktivität der Ausscheidungen bestimmt. Während mit den Faeces bei Mäusen nach 180 Stdn. 50%, bei Hunden nach 15 Tagen 25% des zugeführten Zinks ausgeschieden wurden, wurden mit dem Urin in der gleichen Zeit nur wenige Prozente abgegeben. (J. biol. Chemistry 147. 409—14. Febr. 1943.) BORN

G. E. Sheline, I. L. Chaikoff, H. B. Jones und M. Laurence Montgomery, *Untersuchungen über den Zinkstoffwechsel mit Hilfe von radioaktivem Zink. II. Die Verteilung zugeführten Zinks in den Geweben von Mäusen und Hunden.* (I. vgl. vorst. Ref.) Die Gewebe wurden verascht, die Asche mit HCl ausgezogen u. das Zink als Carbonat gefällt u. gemessen. Zink verschwindet bald aus dem Blutplasma. Nach 10 Stdn. ist nichts mehr nachweisbar. In den roten Blutkörperchen steigt es während der Beobachtungsdauer an (170 Stdn.). Den höchsten Geh. zeigt die Leber (38% 3 Std. nach der Injektion). Das Maximum im Geh. der Gewebe liegt im allg. zwischen 2 u. 5 Stdn. nach der Injektion. Ein länger dauernder Anstieg wird beobachtet bei Knochen, Thymus (Maximum bei 20 Stdn.), Gehirn u. quergestreifter Muskulatur. (J. biol. Chemistry 149. 139—51. Juli 1943. Berkeley, Univ. of California Medical School, Divis. of Physiology and San Francisco, Univ. of California Medical School, Divis. of Surgery.) BORN

E_g. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

G. Weisflog, *Röntgenkontrastmittel und ihre Anwendung.* Übersicht. (Pharmac. Acta Helvetiae 19. 184—204. 10. Juni 1944. Zürich, Kantonsapotheker.) HOTZEL

Sante Gajatto, *Die Wirkung von Calciumchlorid auf die Diurese. 4. Kritische Zusammenfassung der bei der Behandlung mit Calciumchlorid und anschließender intravenöser Injektion hypertotonischer Lösungen von Natriumchlorid, Natriumsulfat und Glucose erhaltenen Ergebnisse.* Gibt man Kaninchen intravenös steigende Dosen von CaCl_2 u. anschließend eine n. Lsg. von NaCl , Na_2SO_4 oder Glucose u. untersucht die Wrkg. auf die Diurese nach der Meth. von MCCALLUM-SIMON, so ergibt sich der Einfl. der Dosis am deutlichsten, wenn man das Vol. des ausgeschiedenen Harns u. die Menge der darin enthaltenen zugeführten Stoffe während der n. Überlebensdauer bestimmt. Kleine Dosen CaCl_2 bewirken eine Erhöhung der Ausscheidungsaktivität der Nieren sowohl für W. als auch für NaCl , Na_2SO_4 oder Glucose, während größere Dosen die Ausscheidung hemmen. Bei Verwendung von NaCl werden die gleichmäßigsten Ergebnisse erzielt. Kleine u. mittlere CaCl_2 -Dosen erhöhen auch die Überlebensdauer der Tiere. (Arch. Pharmacol. experim. Sci. affini 74. 5—32. 1942. Pisa, Univ., Pharmacolog. Inst.) GEHRKE

André Quevauviller, *Einfluß des Anions von Chininsalzen auf einige ihrer pharmakodynamischen und physikochemischen Eigenschaften.* Vf. untersuchte verschied. Chininsalze u. stellte Reihen ihrer relativen Wrkg. auf. Geprüft wurden: Wrkg. auf Protozoen, Bindung an Blutkörperchen, Hämolyse, Wrkg. auf die Hornhaut, Ausscheidung im Harn, Wrkg. auf pflanzliche Zellen. Die Salze ließen sich in 3 Gruppen ordnen: Schwach wirksam sind Sulfat u. Salze von Säuren mit alkohol. Gruppen. Mittlere Wrkg. zeigten die Halogenide, stark wirkten Salze aliphat. u. aromat. Säuren. Abweichend davon erwies sich das Chlorhydrat als am stärksten giftig, da es langsam ausgeschieden wird. Eine Übereinstimmung dieser Ergebnisse mit einzelnen physikochem. Eigg. ließ sich nicht feststellen (Löslichkeit, pH , Dissoziation, Hydrolyse, Diffusion, Membrandurchgängigkeit, Quellung, Oberflächenspannung). (Ann. pharmac. franc. 1. 142—45. Nov. 1943. Paris, Faculté de Pharmacie.) HOTZEL

E. Beccari, *Die Pharmakologie der Anthrachinondrogen, untersucht am Dünndarm in situ. 4. Die Wirkung von Aloë an den Darmlumen auf die Resorption und die Sekretion des Dickdarms.* (Vgl. C. 1941. II. 2584.) Bei Verss. an dekapitierten Katzen wurde mittels eines bes., beschriebenen App. die Wrkg. von Aloë auf den Dickdarm untersucht u. Vgl. zwischen Aloësorten verschied. Herkunft gezogen. Die Aloësorten steigern im allg. die Peristaltik des Dickdarms, nur eine äthiop. Sorte, die fast kein freies Aloemodin enthält, hemmte sie. Die W.-Resorption u. die Schleimsekretion des Dickdarms wurden durch äthiop. Aloë älterer Ernte u. Kap-Aloë gehemmt, durch äthiop. Aloë jüngster Ernte u. Barbados-Aloë gefördert. Mit Ausnahme der Barbados-Aloë entfalten die Muster eine wahre purgative Wrkg., wobei Kap-Aloë durch seine höhere Toxizität irritierend wirkt. Barbados-Aloë fördert wohl die Darm-

bewegung, wirkt aber durch starke W.-Resorption retinierend auf den Darminhalt. (Arch. Pharmacol. sperim. Sci. affini 74. 33—53. 1942. Bologna, Univ., Pharmakolog. Inst.)
GEHRKE

R. Hazard, R. Charonnat, Ch. Vaile und J. Ormancey, *Chemische Zusammensetzung und experimentell ermittelte physiologische Wirkung eines Extraktes aus Mohnkapseln*. Der geprüfte Extrakt enthielt 10% Morphin u. 2,5% Nebenalkaloide. Die Wrkg. auf den isolierten Rattendarm war unsicher. Beim Kaninchen bewirkte er eine Verlangsamung der Respiration, wobei es gleich bleibt, ob man ihn intravenös oder peroral verabreicht. Es ergibt sich somit, daß der Extrakt nicht geeignet ist, wie Extractum Opii als Stopfmittel zu dienen. Entsprechend seinem Morphingeh. kann er als Sedativum u. Analgeticum dienen. (Ann. pharmac. franc. 1. 135—38. Nov. 1943.)
HOTZEL

G. Florence, *Die Enzyme in der Therapie*. Übersicht. (Pharmac. Produits pharmac. 2. 50—60. März 1944.)
HOTZEL

K. Neumann-Kleinpaul, *Die Melasse als Heilmittel der Blinddarmverstopfung des Pferdes*. Gute Behandlungsergebnisse mit Dosen von 1—1½ l, verabreicht durch Nasenschlundsonde. Bei längerer Verabreichung von 1 l Melasse oder einmaliger Gabe von 6,5 kg traten schwere Vergiftungserscheinungen auf. (Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. 94. 40—47. Jan./März 1944. Berlin, Medizin. Tierklinik d. Universität.)
DÖRFELDT

—, *Arzneiliche Behandlung des Hyperthyreoidismus*. Thiouracil u. Thioharnstoff vermögen beim Gesunden kropfartige Erscheinungen auszulösen, wirken aber beim Kranken dem Hyperthyreoidismus entgegen. (Chemist and Druggist 141. 398—99. 8/4. 1944.)
HOTZEL

S. Montserrat, *Penicillin*. Übersichtsbericht. (Rev. españ. Med. Cirug. Guerra. 6. 174—80. Jan. 1944.)
HOTZEL

F. Hawking, *Sulfadiazin und Sulfanilylguanidin gegen Gasgangrän*. Verss. mit der in früheren Verss. (vgl. C. 1941. II. 1764) mit Sulfanilamid, Sulfapyridin u. Sulfathiazol benutzten Technik. Sulfadiazin war bei Verss. mit Clostridium welchii u. septique dem Sulfathiazol höchstens gleichwertig, wenn nicht unterlegen, Sulfaganidin war deutlich schlechter wirksam. Trotz der schlechten Resorption des letzteren aus dem Magendarmkanal ist seine Resorption aus den Wunden relativ rasch. (Brit. med. J. 1941. II. 29—30. 5/7. London, National Inst. for Med. Res.)
JUNKMANN

Margaret Sumwalt und Harry Oswald, *Die Atemwirkungen von Morphinderivaten mit einem zusätzlichen Radikal als Substituenten im Ring-III*. (Vgl. C. 1943. II. 923 u. 924.) (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 69. 305. Aug. 1940. National Inst. of Health and Univ. of Michigan.)
JUNKMANN

O. A. Troweil, *Die Wirkungen von Kohlendioxyd auf das Herz und den Kreislauf*. Bericht über einen Vortrag von S. N. MATHUR auf dem 31. Ind. wissenschaftlichen Kongreß Januar 1944 über die Wrkg. von CO₂ auf die Herzfunktion u. den Kreislauf. (Nature [London] 153. 686. 3/6. 1944.)
GEHRKE

N. U. Khan, *Benzedrin bei postencephalitischem Parkinsonismus*. Kurze Bestätigung der guten Behandlungsergebnisse anderer Autoren. (Brit. med. J. 1941. II. 33. 5/7. Newcastle-upon-Tyne.)
JUNKMANN

L. Popp, *Die Erfolgsbewertung von Entkeimungsversuchen bei Diphtheriebacillenträgern unter besonderer Berücksichtigung der Pyriferbehandlung*. Eine Nachprüfung der Ergebnisse von SCHLEGEL u. BÖTTNER führte bei dem Verss., Diphtheriebacillenträger durch wiederholte Pyriferbehandlung zu sterilisieren, nicht zu gleich guten Resultaten. Als Erfolgskontrolle wurden je 5 Abstriche im Abstand von je 2 Tagen gefordert. Die Pyriferstöße erfolgten in einer Versuchsreihe nach Maßgabe der Abstrichbefunde in Abständen von 2—5 Tagen, in einer zweiten Reihe grundsätzlich im Abstand von je 2 Tagen. Aus einer eigenen Unters. über die spontanen Heilungsaussichten an Rekonvaleszenten- u. Kontaktbacillenträgern geht hervor, daß diese innerhalb der ersten 4 Wochen recht hoch ist. Als aussichtsreichste Zeit für die Entnahme der Rachen- u. Nasenabstriche ergab sich die zwischen Mitternacht u. frühem Morgen. (Münchener med. Wschr. 91. 205—07. 21/4. 1944. Würzburg, Univ., Hygien. Inst.)
JUNKMANN

W. Geller, *Schädigungen des Zentralnervensystems durch Atebrin?* Bei einem an Malaria tertiana Erkrankten traten nach viermonatiger Atebrinprophylaxe (über 7 g) u. nach Behandlung mit 2,7 g Atebrin innerhalb von 11 Tagen cerebrale Erscheinungen auf. Diese bestanden in Erschwerung der Denk- u. Merkfähigkeit, der Konz. u. in geringgradiger Amnesie. — Nach Erfahrungen an einem großen Krankengut wird von Vf. die Annahme einer direkten Schädigung des Zentralnervensyst. durch Atebrin abgelehnt, jedoch die Möglichkeit gelegentlicher indirekter Schädigungen

durch Atebrin als auslösendem Faktor offen gelassen. Auf das Vorkommen einer „Gewöhnung“ an Atebrin bei der Massenprophylaxe u. die Gefahr der abgeschwächten therapeut. Wirksamkeit des Atebrins (MÜHLENS) wird erneut hingewiesen. (Dtsch. med. Wschr. 70. 123—25. 3/3. 1944.) ZIFP

Walter Straub, *Phosphorbrandwundenbehandlung*. Bericht über die Anwendung von Kupfersulfat in Lsg. oder als Bolus-W.-Paste (vgl. auch C. 1943. II 1898 u. 1944. II. 243). (Münchener med. Wschr. 90. 748—49. 31/12. 1943. München.) HOTZEL

B. Witkop, *Zur Kenntnis des südamerikanischen Pfeilgiftes Curare*. Zusammenfassung über Chemie, Pharmakologie u. Physiologie vor allem des Calebassencurare. (Pharmaz. Ind. 11. 403—07. 15/6. 1944. München, Chem. Labor. der Bayer. Akad. Wiss.) HÜTTEL

F. Pharmazie. Desinfektion.

Ferdinand Vergin, *Was bei der Trocknung der Heilpflanzen zu beachten ist*. Kurze Übersicht über verschied. Trocknungsverfahren. (Drogist, Ausg. A. 1944. Nr. 23/24. 5—9. 7/6. 1944.) HOTZEL

J. Breinlich, *Zur Frage des Vitamin C-Gehaltes von Drogen, jahreszeitliche Schwankungen desselben. Versuche für einfache geeignete Trocknungsverfahren*. Vf. bestimmte in einer Reihe von Pflanzenteilen das Vitamin C u. seine jahreszeitlichen Schwankungen. Dabei ergaben sich keine für alle Pflanzenfamilien gültigen Regeln. Hagebutten sind meist bei der Reife am reichsten, während Koniferennadeln im Hochwinter ein Maximum aufweisen. — Beim Trocknen treten stets große Verluste auf. Wesentlich ist schnelle Trocknung, um die Einw. der Enzyme abzukürzen. Die vorherige Abtötung der Enzyme durch Dampf von W. oder A. bewährte sich, bes. bei Hagebutten. Dabei ist darauf zu achten, daß die Früchte nicht ausgelaugt werden. Bei den grünen Schalen der Nüsse muß das Juglon mit SO₂ zerstört werden. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 1944. 41—44. 50—53. Juli. Berlin, Staatskrankenhaus der Polizei.) HOTZEL

Frank Wokes, E. H. Johnson, Jeannette Duncan, Joan G. Organ und F. C. Jacoby, *Vitamin C in Hagebuttenstrupp*. (Vgl. C. 1944. I. 193.) Bei der Sammlung u. Verarbeitung der Hagebutten wurden folgende Beobachtungen gemacht: Der höchste Geh. an Vitamin C (I) tritt im November auf (400 mg%). Der Verlust an I beginnt als bald nach dem Ernten. Die Früchte müssen daher kühl gelagert u. bald extrahiert werden. Beim Trocknen im Vakuum (8 Stdn. 50°) gehen 10% I verloren, bei 105° schwinden 86%. Ein Zerkleinern der Früchte vor der Trocknung liefert Prodd., die in den nächsten 2 Wochen noch 20% I verlieren. Für die Extraktion eignen sich am besten nicht getrocknete Hagebutten. Trockenextrakte mit 40—50% Feststoffen verlieren bei 5° wöchentlich 5% I, bei 37° in der 1. Woche 46%, dann weniger. Sirupe des Handels enthielten bis zu 200 mg I in 100 ccm. — *Haltbarkeit des Hagebuttenstrups*: Bei einer Temp. von 15° beträgt der Verlust etwa 2% in der Woche. Ein Zusatz von Säure erhöht zwar die Haltbarkeit, jedoch ist es aus Geschmacksgründen nicht möglich, den pH-Wert unter 3,8 zu senken. Zucker wirkt stabilisierend, ebenso die Aufbewahrung unter Stickstoff. — Für die Best. von I in stark gefärbten Präpp. eignet sich die potentiometr. Titration nach HARRIS, MAPSON u. WANG (C. 1942. II. 2287. 2288.) (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 15. 314—22. Juli/Sept. 1942.) HOTZEL

K. G. Bergner und F. Menge, *Über den Jodgehalt einiger homöopathischer Arzneimittel*. I. Mitt. *Über den Jodgehalt von Hedera helix*. In Übereinstimmung mit den Unters. anderer Bearbeiter wurde festgestellt, daß sich neben jodhaltigen auch jodfreie Drogen finden. Die Frage, ob diese Unterschiede nur standortbedingt sind oder ob es jodfreie Rassen gibt, konnte nicht entschieden werden. In der Regel steigt der Jodgeh. mit Fortschreiten des Alters der Triebe an. (Hippokrates 13. 742—43. 24/9. 1942. Königsberg i. Pr., Univ., pharmazeut.-chem. Inst.) HOTZEL

K. G. Bergner, *Über den Jodgehalt einiger homöopathischer Arzneimittel*. II. Mitt. *Die homöopathischen Arzneiformen von Spongia*. (I. vgl. vorst. Ref.) Urtinkturen von Spongia verschied. Herkunft wiesen beträchtliche Unterschiede im Jodgeh. auf. Der Grund dafür dürfte in verschied. Herstellungsverf. zu suchen sein. Es zeigte sich, daß nur bei stets gleichmäßiger Herst. konstante Präpp. erhalten werden. Die strenge Innehaltung der Meth. des HAB wird gefordert. — Beim Verreiben der Droge mit Milchzucker nimmt der Jodgeh. mit der Verreibungszeit langsam ab. Gute Verreibung konnte mit der Hand schneller erreicht werden als maschinell. — Nach HAB sind die Verreibungen nicht aus der Droge, sondern aus der Urtinktur herzustellen. Diese

Präpp. geben das Jod bedeutend leichter an W. ab. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 281. 301—10. 20/9. 1943. Königsberg, Univ., Pharmaz.-chem. Inst.)

HOTZEL

J. D. Magnussen und H. Debes Joensen, *Die Bekämpfung von Pediculosis capitis mit besonderer Berücksichtigung der Anwendung von Acetum Staphidis agriae*. Vff. beschreiben nach einer Übersicht über gebräuchliche Mittel gegen Kopfläuse genauer die früher in Pulverform benutzte Droge Semen Staphidis agriae (I). Ausgehend von der Ansicht, daß ein Präp. das die wirksamen Stoffe von I in extrahiertem Zustande enthält, bessere Wrkg. aufweise, wurde der Essig auf folgende Weise bereitet. 100 g grob gepulvertes I wurden mit 500 g W. gemischt u. auf dem W.-Bad $1\frac{1}{2}$ Stdn. erwärmt, nach der Abkühlung 200 g konz. Essigsäure, 100 g konz. A. u. 200 g W. zugesetzt. Die Mischung wurde 8 Tage maceriert, dann koliert, der Rest ausgepreßt, die Fl. auf 100 g aufgefüllt u. nach einigen Tagen filtriert. Da das in I enthaltene Öl störend wirkt, kann dasselbe entfernt werden entweder durch Extraktion von I mit P.-Ae. oder nach Vorschlag des Vff. noch besser u. billiger durch Zusatz von festem Paraffin während der Kochung mit Wasser. Das auf diese Weise erhaltene Präp., das ungefähr 0,06% Alkaloide als Delphinin berechnet enthält, erwies auch bei 54 Patienten seine Wrkg., sowohl Läuse wie Eier innerhalb 10 Min. abzutöten. Literaturzusammenstellung. (Farmac. Tid. 54. 217—32. 22/4. 1944. Apotheke Rosen u. C. Hermansens Klinik.)

E. MAYER

J. Büchi und R. Schlumpf, *Studien zur Herstellung von Salben*. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1944. II. 399.) Die Verss. der Vff. liefern Beiträge über die Beeinflussung der Wrkg. bakteriestat. Stoffe durch die Art der Verarbeitung (Lsg. od. Suspension), durch die Salbengrundlage (W./Öl- oder Öl/W.-Emulsion), die Menge des verwendeten W. u. durch den Emulgator. Der Beurteilung wurden die bei der Agarplattenhemmungsmeth. erzielten sterilen Höfe zugrunde gelegt. Als Testobjekt dienten Bacterium coli commune u. Staphylococcus pyogenes aureus. Geprüft wurde Phenylquecksilberacetat (I). In jedem Fall waren Salben mit gelöstem I denen mit Suspensionen von I überlegen. Öl/W.-Emulsionen waren wirksamer als W./Öl-Emulsionen. Die Wrkg. einer Suspensionssalbe kann durch Zusatz von W. gesteigert werden. (Pharmac. Acta Helvetiae 19. 171—83. 10/6. 1944. Zürich. Techn. Hochschule, Pharmazeut. Inst.)

HOTZEL

L. Rosenthaler und S. Bayraktar, *Über chemische Reaktionen in Salben*. Stoffgemische, die miteinander in Rk. zu treten vermögen, tun das auch in Ggw. von Vaseline. Eine Reihe von Salben wurde untersucht. (Pharmac. Acta Helvetiae 19. 205—09. 10/6. 1944. Istanbul, Univ., Galen. Inst.)

HOTZEL

A. Fandre, *Catgut aus Katzendarm*. Katzendarm eignet sich nicht zur Herst. von Catgut. Die Fäden haben höchstens eine Länge von 1—1,25 m u. besitzen geringe Reißfestigkeit. (Pharmacie 2. 30—31. Febr. 1944.)

HOTZEL

A. Hotzel, *Pharmazeutisch-chemischer Patentbericht 1944 (I)*. Fortschrittsbericht (Vgl. C. 1943. II. 1209). (Pharmaz. Ind. 11. 434—37. 15/7. 1944. Berlin.)

HOTZEL

J. Guilbert, *Die Industrie der organotherapeutischen Produkte*. Vff. behandelt eine Reihe von Fragestellungen u. Schwierigkeiten, die bei der Verarbeitung von tier. Organen auftreten, z. B. beim Trocknen, Dösieren u. Standardisieren. (Pharmacie 2. 100 bis 06. Mai 1944.)

HOTZEL

G. E. Shaw, *Methode zur schnellen Herstellung von gefälltem Tuberkulin*. Vff. überprüfte die bisher bekannten Methoden zur Herst. von gefälltem Tuberkulin mit dem Ziel, ein Verf. zu finden, das schnell arbeitet u. ein konstantes Prod. ohne antigene Eigg. liefert. Als Rohstoff dienten 8 Wochen alte Kulturen, die bei 120° 45 Min. unter Druck behandelt u. dann durch ein BERKEFELD-Filter filtriert worden waren. Die Lsg. wurde durch eine Kollodiumhaut ultrafiltriert. Zur Fällung diente Trichloressigsäure (I) in einer Menge von 10% bei 4°. Der Nd. wird mit 1%ig. I gewaschen u. mit A. u. Ae. getrocknet. An Stelle von I kann auch Sulfosalicylsäure verwendet werden. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 15. 280—90. Juli/Sept. 1942. Evans Biological Institute.)

HOTZEL

—, *Neue Heilmittel*. Davitamon Five: Tabletten mit je 1000 i. E. Vitamin A, 50 i. E. Vitamin B, 200 i. E. Vitamin C, 200 i. E. Vitamin D, 0,5 mg PP-Faktor. — Hypnasol: Ein Elixir mit 6,9% Urethan, 6,9% NaBr, 0,92% Hyoscyamus, 25% Malzextrakt. Sedativum u. leichtes Hypnoticum. — Mercolloid: Koll. Suspension von Quecksilbersulfid. 2 cem-Ampullen zu 0,01 g, Antisymphiliticum, täglich 1 Ampulle intramuskulär. — Sulphamethazine: Ist 2-(4'-Aminobenzo'sulfonamido)-4,6-dimethylpyrimidin. F. (Halbhydrat) 181—82°. Anwendung bei Kokkinfektionen, bei Pneumonie Anfangsdosis 4 g, dann alle 6 Stdn. 2 g. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 15. 360. Juli/Sept. 1942.)

HOTZEL

—, *Neue Spezialitäten, die nach den geltenden Bestimmungen vom Gesundheitsministerium zugelassen wurden.* *Acavyl:* Ist 3,3'-Methylenoxycumarin, Tabletten zu 0,05 g, Anwendung peroral. Es senkt den Prothrombin-Geh. des Blutes u. setzt seine Gerinnbarkeit herab. Es dient zur Behandlung von Phlebitiden. — *E-Germyl:* Tabletten zu 3 mg α -Tocopherol, gewonnen aus den unverseifbaren Anteilen des Weizenkeimöls. — *Vitaflavine* u. *B-Dengyl:* Tabletten zu 0,05 g Vitamin B₂, gewonnen aus Ascomycetenkulturen. — *Campestryl:* Ein Trockenprodukt von *Agaricus campestris*. Es dient als allg. Desensibilisierungsmittel bei Asthma, Rhinitiden, Urticaria u. zur Vorbeugung gegen Serumreaktionen. Tabletten zu 0,5 g u. 10%ig. Granulat. — *Violetane:* Dünndarmkapseln mit 0,03 u. 0,01 g Methylviolett. Anwendung gegen Oxyuren: Erwachsene nehmen 6 Tage lang je 6 Kapseln u. wiederholen die Kur nach einer Woche; Kinder erhalten eine tägliche Dosis von 0,01 g je Lebensjahr. Abführmittel werden nicht gegeben. — *Oxycolor:* Dünndarmkapseln mit 0,03 g u. 0,01 g Krystallviolett. Anwendung gegen Oxyuren. — *Phenagic:* Enthält Dibenzop-p-thiazin, Anwendung gegen Oxyuren u. Colibakterien; Tabletten zu 0,5 g. — *Monerga:* Cachets u. Tabletten mit 0,166 g Ammoniumcamphosulfonat, 0,41 g Ammoniumacetylosalicylat u. 0,001 g β -Phenylisopropylaminsulfat. Anwendung bei Grippe 4–6 Tabletten täglich. — *Ephecamphryl:* 3%ig. wss. Lsg. von camphocarbonsaurem Ephedrin. Anwendung bei allerg. Zuständen je 20 Tropfen, bis 100 Tropfen täglich. — *Obenal:* 50%ig. Emulsion von „Oxydes de benzyl et d'éthyle“. Anwendung bei Pediculosis. Man massiert das Haar mit der 1:10 verd. Lsg., läßt trocknen u. kämmt. Nach 8 Tagen wird die Behandlung wiederholt. — *Pediculine:* 50%ig. Toluol-Emulsion, Läusemittel. — *Delvano:* Enthält 27% butyl-naphthalinsulfonsaures Natrium. Antisept. Reinigungsmittel. (Ann. pharmac. franç. 1. 133–34. Nov. 1943.)

HOTZEL

—, *Neuere Arzneimittel.* *Prostigmin-Salbe „Roche“* (HOFFMANN-LA ROCHE & Co. A. G., Basel): Enthält 1% Prostigmin (Dimethylcarbaminsäureester des m-Oxyphenyltrimethylammoniumbromids). Anwendung bei Rhinitis atrophicans, Rhinitis sicca, Pharyngitis sicca u. Ozaena. — *Diazil* (CILLAG A. G., Schaffhausen): Tabletten zu 0,5 p-Aminobenzolsulfonamidodimethylpyrimidin. Zur Sulfonamidtherapie bei Kokkeninfektionen. Hervorgehoben wird die gute Verträglichkeit. — *Antergan* (SPÉZIA-RHÔNE-POULENC): Dragees zu 0,1 u. 0,05 g N-Dimethylaminoäthyl-N-benzylamin (F. 204°), ein synthet. Antihistaminicum. Indikationen: Urticaria, Asthma, Migräne, QUINCKE-Oedem, Serumkrankheit, Ekzeme, Verbrennungs- u. Operationschock, Heuschnupfen u. allerg. Erscheinungen mit Verdauungsstörungen, Hautaffektionen, Neuritiden, Myalgien oder Cephalgien. (Schweiz. Apotheker-Ztg. 82. 48–500. 29/1. 1944.)

HOTZEL

—, *Neue Arzneimittel.* *Expit* (HEYDEN): Ist eine 5%ig. Lsg. von *Adhaegon*, einem Milcheiweißabbauprodukt. Expectorans. — *Euvernil* (HEYDEN): Ist N-Sulfanilcarbamid. Tabletten zu 0,5 g, Ampullen. Anwendung bei Infektionen der Harnwege, Sepsis, Infektionen im Kindesalter. (Schweiz. Apotheker-Ztg. 82. 295–96. 13/5. 1944.)

HOTZEL

—, *Neue Arzneimittel.* *Bepanthen* (HOFFMANN-LA ROCHE): Enthält als wirksames Prinzip den der Panthothensäure (I) entsprechenden Alkohol, der im Organismus in I übergeht. Tabletten zu 0,025 g u. Ampullen zu 0,05 g. Anwendung wie I. (Schweiz. Apotheker-Ztg. 82. 388. 24/6. 1944.)

HOTZEL

E. R. Hutchinson, Radon: Seine Vorbereitung für therapeutische Zwecke. Ausführliche Darst. über die Gewinnung u. Herst. therapeut. verwertbarer Radiumemanation, mit kurzen Angaben über die chem. u. physikal. Eig. sowie einige Meßmethoden. (Radiography 10. 36–39. Mai 1944. Holt Radium Inst., Manchester 20.) KREBS

A. Schwarz, Palapont und seine Widerstandsfähigkeit gegen Druck und Absorption im Vergleich zu Porzellan. Verss. mit Ewe-Mantelkronen, die nun auch in *Palapont* hergestellt wurden, zeigten eine Überlegenheit des *Palaponts* gegenüber dem Porzellan, weiter eine genügende Festigkeit. (Dtsch. zahnärztl. Wschr. 46. 426. 29/10. 1943. Stuttgart N.)

BUSCH

W. F. Elvidge, Absorptionsspektrophotometrie in der pharmazeutischen Analyse. IV. (III. Mitt. vgl. C. 1943. II. 845.) Für die Reinheitsprüfung hat die Spektroskopie nur beschränkte Bedeutung, da oft auch starke Verunreinigungen nicht erkannt werden können. Sie sollte daher nur zur Unterstützung der chem. u. physikal. Unters. herangezogen werden. Ähnliches gilt für die Identifizierung von Stoffen. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 15. 209–17. Juli/Sept. 1942. Boots Pure Drug Co. Ltd.)

HOTZEL

G. J. W. Ferrey, Die Bestimmung von Eisen, Mangan und Magnesium in pharmazeutischen Präparaten mittels 8-Oxychinolin. Fe, Mn u. Mg können nacheinander mit

8-Oxychinolin (I) gefällt werden. — 10 bis 15 ccm Eisensirup werden gewogen u. mit der gleichen Menge W. u. 2 ccm HNO_3 gekocht. Man fügt 200 ccm W. u. 20—30 ccm Ammoniumcitrat-Lsg. zu u. versetzt die Lsg. bei 80—90° mit 10 ccm einer 5%ig. alkohol. Lsg. von I. Der Nd. wird gewogen. $\text{Nd} \times 0,1145 = \text{g Fe}$. — Das Filtrat wird mit NH_3 schwach alkal. gemacht u. bis zur schwach sauren Rk. gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Nd. von $\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_2$ abgesaugt, mit heißem W. gewaschen u. gewogen. Das Filtrat wird mit NH_3 alkal. gemacht (70°) u. der Nd. von $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Sollte Ca anwesend sein, so fällt man es vorher als Oxalat. Phosphate stören nicht. (Quart J. Pharmac. Pharmacol. 15. 251—63. Juli/Sept. 1942. James Wooley, Sons & Co. Ltd.)

HOTZEL

Carl Olof Björling, *Adsorptionsanalytische Wertbestimmung von Extractum und Tinctura nucis vomicae*. Nach allg. Angaben über gebräuchliche Adsorptionsmittel beschreibt Vf. seine Verss. mit Al_2O_3 , die zeigen, daß 95%ig. A. nur als Eluierungsmittel u. nicht als Lösungsmittel geeignet ist, während 70%ig. A. sich umgekehrt verhält, u. daß bei sinkender Al_2O_3 -Menge sich die Absorption wahrscheinlich auf Grund vorhandener oder sich bildender Puffersubstanzen verschlechtert. Es wird daher empfohlen, 2 g Extrakt bzw. 10 g Tinktur in 5 ccm 70%ig. A. durch leichtes Erwärmen zu lösen u. durch eine Säule von 10 g Al_2O_3 purissim., wasserfrei Merck in einen Glaszylinder von 1 cm \varnothing zu saugen, dann viermal mit je 5 ccm 95%ig. A. zu eluieren, nach Zusatz von 20 ccm $n/100 \text{H}_2\text{SO}_4$ den A. auf dem W.-Bade zu entfernen u. schließlich mit $n/100$ -Borax mit Methylrot u. Methylenblau als Indicator zurückzutitrieren. (Svensk farmac. Tidskr. 48. 161—65. 173—79. 222—28. 10/5. 1944. Stockholm. Apothekens Kontrolllaborat.)

E. MAYER

V. Aa. Christensen, *Chromatographische Analyse von Alkaloiden in galeischen Präparaten*. 1. Analyse von *Tinctura nucis vomicae* und *Extractum nucis vomicae*. Verss. des Vf. ergaben folgende Arbeitsweise: 25 Tinktur + 15 absol. A. werden durch eine Säule von 10 g Al_2O_3 (Merck purissim. anhydric.) im 10 mm-Rohr bzw. 15 g Al_2O_3 im 13 mm-Rohr gesaugt u. mit 15 ccm A. gewaschen. Nach Verd. mit dem gleichen Vol. W. wird mit Bromphenolblau als Indicator titriert. Von *Extract. nucis vom.* werden 0,5 g mit 2 g Al_2O_3 gemischt, auf eine Säule von 13 g Al_2O_3 im 13 mm-Rohr gebracht u. hierauf mit 35 ccm A. eluiert. (Dansk Tidsskr. Farmac. 18. 105. Mai 1944. Hjørring Svane Apotheke.)

E. MAYER

Axel Jermstad, *Über die Bestimmung des Alkaloidgehaltes und das Vorkommen von Aconitsäure in Aconitum septentrionale Koelle*. Der Alkaloidgeh. wurde nach der Vorschrift der Schweizer Pharmakopöe, die Aconitsäure (I) nach SEIFERT bestimmt. Knollen von Aconitum sept. KOELLE von zwei verschied. Stellen in der Nähe von Oslo enthielten 1,9—3,5% ätherlöst. Alkaloide, welcher Geh. im Laufe von 10 Jahren um 11,2% zurückging. In den Knollen konnte I festgestellt werden. (Medd. norsk farmac. Selsk. 6. 81—85. April 1944.)

E. MAYER

Noel L. Allport und Norman Ralph Jones, *Colorimetrische Daten für die Untersuchung gewisser alkaloidhaltiger hypodermischer Tabletten und Injektionen*. Die colorimetr. Meth. eignet sich bes. für Reihenunterss., bei denen keine sehr hohe Genauigkeit erforderlich ist, z. B. zur Betriebskontrolle. — *Morphin*: 25 ccm einer Lsg. ($\approx 1 \text{ mg}$) in 1 n-HCl werden mit 5 ccm einer frisch bereiteten Lsg. von 0,5% NaNO_2 gemischt. Man setzt 2 ccm 10%ig. NH_3 hinzu, verd. auf 25 ccm u. colorimetriert. — *Diamorphin*: 5 ccm Lsg. ($\approx 1 \text{ mg}$) werden mit 5 ccm 10%ig. HCl 10 Min. erhitzt. Weitere Best. wie bei Morphin. — *Atropin*, *Hyoscyamin*, *Hyoscin*: 2 ccm Lsg. ($\approx 2 \text{ mg}$) werden mit 0,5 ccm NH_3 u. 3 ccm Chlf. geschüttelt. Man wiederholt das Ausschütteln zweimal mit je 3 ccm Chloroform. Die Chlf.-Auszüge werden mit 2 ccm W. gewaschen u. mit 20 ccm 6%ig. Essigsäure (die 5% A. enthält) 15 Sek. geschüttelt. Nach dem Absetzen hebt man 5 ccm der oberen Schicht ab, filtriert, bringt 1 ccm des Filtrats zur Trockne, fügt sofort 0,2 ccm rauchende HNO_3 hinzu u. dampft wiederum ein. Der Rückstand wird mit insgesamt 10 ccm Aceton gelöst u. mit 0,1 ccm einer 3%ig. Methylalkohol. KOH versetzt. Nach genau 5 Min. wird colorimetriert. — *Atropin*, *Hyoscyamin* u. *Hyoscin* neben *Morphin*: 5 ccm Lsg. ($\approx 1 \text{ mg}$ Atropin) läßt man 2 Min. mit 0,5 ccm 5%ig. FeCl_3 stehen, setzt 2 g Natriumcitrat hinzu, macht mit 0,5 ccm NH_3 -Lsg. alkal. u. fährt wie oben bei Atropin fort. — *Procain*: 5 ccm Lsg. (0,02—0,05 mg) läßt man mit 1 ccm 1 n-HCl u. 0,5 ccm 1%ig. NaNO_2 30 Sek. stehen u. setzt 1 ccm 15%ig. Ammoniumsulfamat-Lsg. ($\text{NH}_2\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_4$) hinzu. Nach weiteren 30 Sek. fügt man 1 ccm einer frisch bereiteten 1%ig. Lsg. des sauren Natriumsalzes der 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure (in 20%ig. NaOH) hinzu u. verd. mit 10 ccm Wasser. Man colorimetriert. — *Emetin*: 1 ccm Lsg. (0,4—0,7 mg) läßt man 5 Min mit 2 ccm HCl u. 0,5 ccm H_2O_2 (30%) im diffusen Licht stehen u. colorimetriert. — *Strychnin*: Man stellt eine Lsg. in

10%ig. HCl her. 5 ccm (0,03—0,05 mg) versetzt man mit 0,2 g Zinkamalgam, erhitzt. 7 Min. im Wasserbad, kühlt, setzt 0,05 ccm 0,1%ig. NaNO₂-Lsg. hinzu u. colorimetriert. — *Ergometrin u. Ergotoxin*: Man stellt mit Hilfe von 1%ig. Weinsäure-Lsg. eine 5%ig. Lsg. her. 1 ccm der Lsg. wird mit 2 ccm einer 0,125%ig. Lsg. von p-Dimethylamino-benzaldehyd (in 65%ig. H₂SO₄ mit 0,005% FeCl₃) versetzt u. nach 5 Min. colorimetriert. — *Pilocarpin*: 10 ccm Lsg. (0,8—1,5 mg) werden mit genau 1 ccm 10%ig. Essigsäure u. 5 ccm Chlf. geschüttelt. Nach Zugabe von 1 ccm 5%ig. Kaliumchromat-Lsg. u. 1 ccm 3%ig. H₂O₂ schüttelt man nochmals 30 Sek., filtriert die Chlf.-Schicht u. colorimetriert. — *Ephedrin*: 5 ccm Lsg. (5—7,5 mg) werden mit 1 ccm verd. NH₃ u. 2 ccm Methylenchlorid geschüttelt. Der abgetrennte Auszug wird mit 2 ccm gesätt. NaCl-Lsg. gewaschen. Die wss. Lsg. wird in gleicher Weise noch zweimal mit Methylenchlorid (2 ccm) ausgeschüttelt u. dieses gewaschen. Die vereinigten Auszüge versetzt man mit 1 ccm einer 1%ig. Lsg. von Benzoesäure in Methylenchlorid und bringt die Lsg. zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit 1 ccm W. auf, setzt 0,1 ccm einer 10%ig. CuSO₄-Lsg. u. 2 ccm 20%ig. NaOH hinzu, mischt u. schüttelt mit 3 ccm Cyclohexan. Der Auszug wird colorimetriert. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 15. 238—50. Juli/Sept. 1942. British Drug Houses Ltd.)

HOTZEL

Dr. Alexander Wacker Ges. für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, und Dr. Bader & Schluckwerder, Chemnitz (Erfinder: Hilger Peter Schmitz, München, und Franz Adolf Dewald, Chemnitz), *Verfahren zum Aufbringen von Klebstoffschichten unter Benutzung einer Hilfsunterlage durch Abklatschen auf Pflaster- und Verbandunterlagen*, dad. gek., daß 1. die Hilfsunterlagen mit den Klebstoff abstoßenden Überzügen oder Oberflächenschichten versehen werden, die die Klebkraft des betreffenden Klebstoffes selbst nicht beeinträchtigen; — 2. die Hilfsunterlagen eine aufgeraute oder poröse Oberfläche haben u. z. B. aus Metall, keram. Werkstoffen, Glas, Holz, Leder, porösem Kunststoff bestehen, u. daß sie mit dermatolog. einwandfreien Fll., wie W. oder wss. Lsgg., ein- oder mehrwertigen Alkoholen, Äthern, Estern, Ketonen, KW-stoffen mit einem Kp. von 100° an, angefeuchtet u. dann mit dem auf die Pflaster- oder Verbandunterlage zu übertragenden Klebstoff überzogen werden. (D. R. P. 745 769 Kl. 30d vom 26/3. 1941, ausg. 19/5. 1944.)

M. F. MÜLLER

Lohmann K. G., Fahr, Rhein (Erfinder: Ferdinand Salditt, Neuwied), *Herstellung von klebenden Einstrichen auf Trägerstoffen, insbesondere Pflaster für medizin. Zwecke*. Die auf über 70° erwärmte Einstreichm. aus in ihren elast. Eigg. kautschukähnlichen hochpolymerisierten Kunststoffen, z. B. *Polyisobutylen*, die in bei höheren Temp. geschmolzene Harze u. *Weichmacher* eingebracht worden sind, wird auf einem Trägerstoff mit rauher Oberfläche aufgetragen u. bei der Oberflächenberührung zu einem auf den erhöhten Gewebepunkten zusammenhängend haftenden porösen Film verfestigt. Die Verfestigung des Einstriches bei der Oberflächenberührung kann durch die Durchlaufgeschwindigkeit des Trägerstoffes geregelt werden, wobei dieser über eine Walze mit glatter Oberfläche unter dem Streichmündstück vorbeiläuft. Die Verfestigung des sich in einer Stärke von 0,2—0,4 mm bildenden Films kann durch Einw. eines kalten Luftstromes beschleunigt werden. (D. R. P. 749 089 Kl. 30h vom 21/11. 1942, ausg. 5/6. 1944.)

GRÄGER

Produits Roche S. A., Brüssel, *Alkylierte Phenylisopropylamine*. 3,4-Dimethylphenylacetone wird mit NH₃ oder Methylamin in Ggw. von katalyt. erregtem H₂ umgesetzt. *Heilmittel*. (Belg. P. 450 786 vom 25/5. 1943, Auszug veröff. 15/2. 1944. Schwz. Prior. 13/11. 1942.)

NOUVEL

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Alkyliertes Phenylisopropylamin*. 3,4-Dimethylphenylacetone wird in Methanol gelöstem NH₃ in Ggw. von H₂ u. Raney-Ni unter 15 at Druck auf 70—90° erhitzt. Beim Aufarbeiten erhält man α-(3,4-Dimethylphenyl)-β-aminopropan (Kp₁₂ 116—118°; Hydrobromid, F. 132 bis 133°). *Arzneimittel*. (Schwz. P. 230 368 vom 13/11. 1942, ausg. 16/3. 1944.)

NOUVEL

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, *Alkyl- oder Aralkylphenyl-dimethylaminoäthylamine*. Man substituiert Alkyl- oder Aralkylphenylamin am N durch den Dimethylaminoäthylrest. Z. B. kocht man Monoäthylanilin mit Dimethylaminoäthylchlorid in Ggw. von Toluol 1 Stde. unter Rückfluß. Es entsteht *Phenyläthyl-dimethylaminoäthylamin* der Formel C₆H₅·N(C₂H₅)₂·CH₂·CH₂·N(CH₃)₂ (Hydrochlorid, F. 172°). In ähnlicher Weise wird *Phenylbutyl-dimethylaminoäthylamin* (Hydrochlorid, F. 157°) u. *Phenylbenzyl-dimethylaminoäthylamin* (Hydrochlorid, F. 204°) hergestellt. Die Verb. haben *Antihistaminwirkung*. (Holl. P. 56 465 vom 22/5. 1942, ausg. 15/6. 1944. F. Prior. 24/5. 1941.)

NOUVEL

Knoll A.-G. Chemische Fabriken, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung konzentrierter wäßriger Lösungen schwerlöslicher Salze von Amino-6-methyl-2-hepten-2 und seinen N-*

Derivaten, bes. des Salicylats, dad. gek., daß man lösl. Salze von *aromat. Monocarbonsäuren* oder lösl. Komplexverb. dieser Salze mit *Xantlinen* u./oder *Pyrazolonen* als Lösungsvermittler zufügt. Verwendet werden z. B.: Na-, NH₄ oder Li-Benzozat, Na- oder Ca-Salicylat, β -(*p*-Oxyphenyl)-isopropylmethylaminbenzoat oder -salicylat, Ammoniumsulfosalicylat oder Doppelverb. dieser Salze mit Coffein, Theophyllin, Dimethylaminophenyl-dimethylpyrazolon, Äthyltheobromin oder Äthoxycoffein. (Holl. P. 56 304 vom 6/1. 1942, ausg. 15/5. 1944. D. Prior. 4/2. 1941.) GRÄGER

Schering A. G., Berlin, *Herstellung von β - und γ -(1-Oxy-3,5-dijodphenyl)- β -phenylpropionsäure bzw. -buttersäure* aus den jodfreien Säuren durch Behandlung mit jodierten Mitteln. — Eine Lsg. von 24,2 g β -(4-Oxyphenyl)- β -phenylpropionsäure in 800 ccm n-NaOH wird unter Rühren langsam bei gewöhnlicher Temp. mit einer Lsg. von 50,8 g Jod u. 50,8 g KJ in 250 ccm W. versetzt. Dabei entsteht die β -(4-Oxy-3,5-dijodphenyl)- β -phenylpropionsäure. — Ebenso wird die γ -(4-Oxyphenyl)- β -phenylbuttersäure mit Jod-Jodkaliumlsg. jodiert. Es entsteht die γ -(4-Oxy-3,5-dijodphenyl)- β -phenylbuttersäure. F. 140—141°. Die neuen Verb. finden als Gallenkontrastmittel Verwendung. (Schwz. PP. 230 025 u. 230 026 vom 18/5. 1940, ausg. 16/2. 1944. D. Prior. 18/12. 1939. Zus. zu Schwz. P. 220 592; C. 1943. I. 2771.) M. F. MÜLLER

Schering A. G., Berlin, *Herstellung der 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetraiod- α , β -diphenylpropionsäure* durch Behandlung der jodfreien Säure mit jodierenden Mitteln. — 25,8 g 4,4'-Dioxy- α , β -diphenylpropionsäure (F. 198°) werden in 700 ccm n-NaOH gelöst. Die Lsg. wird unter Rühren bei gewöhnlicher Temp. langsam mit einer Lsg. von 101,6 g Jod u. 101,6 g KJ in 500 ccm W. versetzt. Dabei entsteht die 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetraiod- α , β -diphenylpropionsäure. F. 206° unter Zersetzung. Die Verb. soll als Gallenkontrastmittel dienen. (Schwz. P. 230 027 vom 18/5. 1940, ausg. 16/2. 1944. D. Prior. 18/12. 1939. Zus. zu Schwz. P. 220 592; C. 1943. I. 2771.) M. F. MÜLLER

J. R. Geigy A. G., Basel, Schweiz, *Abkömmlinge des 4-Aminobenzolsulfonamids (A)*. Man setzt 4-Nitrobenzolsulfonamid (N) mit Substitutionsprod. des Benzoylchlorids u. u. red. die entstehenden Erzeugnisse. Auf diese Weise sind z. B. folgende Verb. erhältlich: 3'-Methyl-4'-methoxybenzoyl-N (F. 179°) u. -A (F. 187°), 4'-Methylbenzoyl-N (F. 244°) u. -A (F. 144°), 2'-Methylbenzoyl-N (F. 186°) u. -A (F. 176°) sowie 2',4'-Dimethylbenzoyl-N (F. 170°) u. -A (F. 222°). *Therapeutica*. (Schwz. PP. 230 430, 230 431, 230 432 u. 230 433 vom 24/4. 1941, ausg. 16/3. 1944. Zuss. zu Schwz. P. 222 076; C. 1943. I. 1912.) NOUVEL

J. R. Geigy A. G., Basel, Schweiz, *Salz des N₁-(3,4-Dimethylbenzoyl)-*p*-aminobenzolsulfonamids (I)*. Man führt I durch Behandeln mit NaOH u. anschließendes Eindampfen im Vakuum oder Aussalzen mit NaCl in das Na-Salz über. *Therapeuticum*. (Schwz. P. 230 596 vom 16/4. 1942, ausg. 1/4. 1944.) NOUVEL

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden, *Herstellung von *p*-Nitrobenzolsulfonylharnstoff*, dad. gek., daß 1. man auf *p*-Nitrobenzolsulfonamid (I) oder ein Salz desselben Cyansäure oder ein Salz davon einwirken läßt. Die entstandene Harnstoffverb. dient als Heilmittel gegen Infektionskrankheiten. — 20,2 (g) I, 9,0 KCNO u. 70,0 ccm 90%ig. A. werden 6—8 Stdn. unter Umrühren zum Sieden erhitzt. Das gebildete *p*-Nitrobenzolsulfonylkalium scheidet sich aus. Nach dem Erkalten saugt man die M. ab, wäscht mit A. nach u. erhält nach dem Trocknen 28 g annähernd reines K-Salz des Nitrobenzolsulfonylharnstoffes. Durch Lösen in W. u. Ausfällen mit HCl erhält man den freien Nitrobenzolsulfonylharnstoff. F. 190—191°. Vgl. F. P. 869 935; C. 1942. II. 195. (Schwz. P. 227 918 vom 14/12. 1940, ausg. 16/9. 1943. D. Prior. 15/12. 1939. Zus. zu Schwz. P. 224 638; C. 1943. II. 2346.) M. F. MÜLLER

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden, *Herstellung von Benzolsulfonylharnstoff*, dad. gek., daß 1. man auf Benzolsulfonamid (I) oder ein Salz desselben Cyansäure oder ein Salz davon einwirken läßt; — 2. Cyansäure zur Einw. gebracht wird, die aus einer Cyansäure liefernden Verb., wie Harnstoff, Nitroharnstoff oder Urethan, im gleichen Arbeitsgang mit der Herst. des Benzolsulfonylharnstoffes gebildet wurde. — 50 (g) I u. 28 KCNO werden in 80—90%ig. A. so lange zum Sieden erhitzt, bis eine Probe fast völlig wasserlöslich geworden ist. Es hat sich dann das K-Salz des Benzolsulfonylharnstoffes gebildet. Der freie Harnstoff hat den F. 170—171°. Er dient als Zwischenprod. für die Herst. von Arzneimitteln. Vgl. F. P. 869 935; C. 1942. II. 195. (Schwz. P. 227 919 vom 14/12. 1940, ausg. 16/9. 1943. D. Prior. 15/12. 1939. Zus. zu Schwz. P. 224 638; C. 1943. II. 2346.) M. F. MÜLLER

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden, *Herstellung von *p*-Toluolsulfonylharnstoff*, dad. gek., daß 1. man auf *p*-Toluolsulfonamid (I) oder ein Salz desselben Cyansäure oder ein Salz davon einwirken läßt; — 2. Cyansäure zur

Einw. gebracht wird, die aus einer Cyansäure liefernden Verb. im gleichen Arbeitsgang mit der Herst. des *p*-Toluolsulfonylharnstoffes gebildet wurde. — 50 (g) I u. 25 Nitroharbstoffnatrium als Cyansäure liefernde Verb. werden in 80–90%ig. A. bis zur Beendigung der Stickoxydentwicklung gelinde erhitzt. Dabei entsteht der *p*-Toluolsulfonyl-*N*-harnstoff. F. 184–188°. Er dient als Zwischenprod. für die Herst. von Arzneimitteln. Vgl. F. P. 869 935; C. 1942. II. 195. (Schwz. P. 227 920 vom 14/12. 1940, ausg. 16/9. 1943. D. Prior. 15/12. 1939. **Zus. zu Schwz. P. 224 638; C. 1943. II. 2346.**)

M. F. MÜLLER

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden, Herstellung von *p*-Methoxybenzolsulfonylharnstoff, dad. gek., daß 1. man auf *p*-Methoxybenzolsulfonylamid (I) oder ein Salz desselben *Cyansäure* oder ein Salz davon einwirken läßt; — 2. *Cyansäure* zur Einw. gebracht wird, die aus einer *Cyansäure* liefernden Verb., wie Harnstoff, Nitroharnstoff oder Urethan, im gleichen Arbeitsgang mit der Herst. der Harnstoffverb. gebildet wurde. — 50 (g) I u. 23 KCN werden in 200 ccm denaturiertem A. 20 Stdn. gekocht. Es entsteht zunächst das *K-Salz* des *p*-Methoxybenzolsulfonylharnstoffes, das mit Essigsäure die freie Harnstoffverb. liefert. Die Verb. dient als Zwischenprod. für die Herst. von Arzneimitteln. Vgl. F. P. 869 935; C. 1942. II. 195. (Schwz. P. 227 921 vom 14/12. 1940, ausg. 16/9. 1943. D. Prior. 15/12. 1939. **Zus. zu Schwz. P. 224 638; C. 1943. II. 2346.**)

M. F. MÜLLER

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden, Herstellung von *N*-*p*-Acetylamino benzolsulfonyl-*N'*-methylharnstoff, dad. gek., daß man 1. auf *Acetylsulfonylanilamid* (I) oder ein Salz desselben *Methylisocyanat* (II) einwirken läßt; — 2. zur Erleichterung der Rk. einen bas. Stoff, z. B. eine organ. Base, zusetzt. — 21,5 (g) I, 20 wasserfreies K_2CO_3 , 100 ccm trocknes Aceton werden auf 50° erwärmt u. unter Rückflußkühlung werden innerhalb von 2 Stdn. 6,5 *Methylisocyanat* zugetropft, worauf nach 6–8 Stdn. weiter erwärmt wird, bis das *Methylisocyanat* verbraucht ist. Dabei entsteht der *Acetylsulfonylmethylharnstoff*. F. 233–234. Er dient als Heilmittel gegen Infektionskrankheiten. Vgl. F. P. 869 935; C. 1942. II. 195. (Schwz. P. 227 922 vom 14/12. 1940, ausg. 16/9. 1943. D. Prior. 15/12. 1939. **Zus. zu Schwz. P. 224 638; C. 1943. II. 2346.**)

M. F. MÜLLER

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden, Herstellung von *N*-*p*-Nitrobenzolsulfonyl-*N'*-methylharnstoff, dad. gek., daß man 1. auf *p*-Nitrobenzolsulfonylanilamid (I) oder ein Salz desselben *Methylisocyanat* (II) einwirken läßt; — 2. zur Erleichterung der Rk. einen bas. Stoff zusetzt, z. B. eine organ. Base. — 20,5 (g) I, 5,0 NaOH, 100 ccm W. werden bei Raumtemp. gelöst. Zu der Lsg. werden bei 20–52° 7 g II in 50 ccm Bzl. innerhalb von 5 Stdn. getropft. Man erhält daraus *N*-*p*-Nitrobenzolsulfonyl-*N'*-methylharnstoff. F. 204°. Zwischenprod. für die Herst. von Arzneimitteln. Vgl. F. P. 869 935; C. 1942. II. 195. (Schwz. P. 227 923 vom 14/12. 1940, ausg. 16/9. 1943. D. Prior. 15/12. 1939. **Zus. zu Schwz. P. 224 638; C. 1943. II. 2346.**)

M. F. MÜLLER

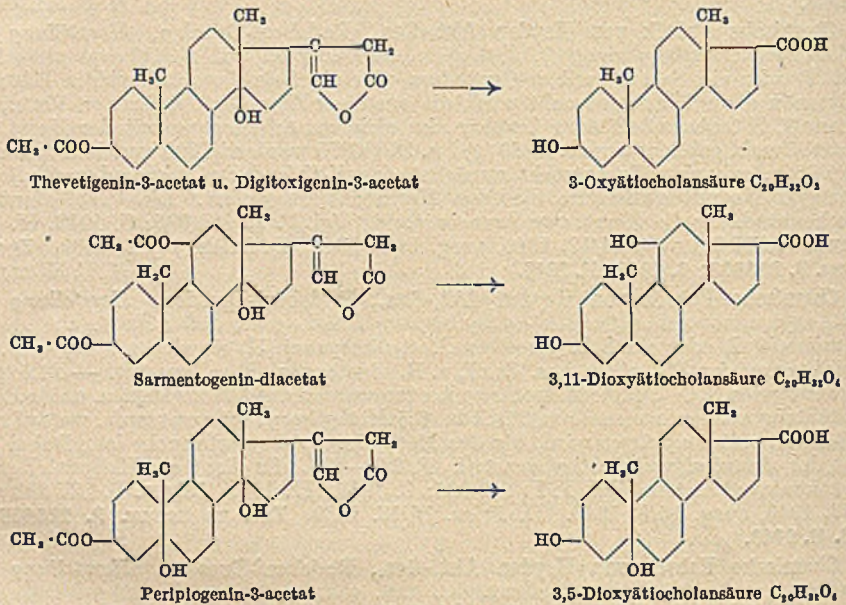
Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden, Herstellung von *N*-*p*-Acetylamino benzolsulfonyl-*N'*-phenylharnstoff der Formel $CH_3-CO-NH-C_6H_4-SO_2-NH-CO-NH-CH_3$, dad. gek., daß man *Phenylisocyanat* (I) auf *Acetylsulfonylsäureamid* (II) oder ein Salz desselben einwirken läßt. Zur Erleichterung der Rk. kann man einen bas. Stoff, z. B. eine organ. Base, zusetzen. Durch Verseifen der Acetylaminogruppe kann daraus der *p*-Aminobenzolsulfonylphenylharnstoff hergestellt werden, der als Heilmittel gegen Infektionskrankheiten verwendbar ist. — 20 (g) II, 12 I werden längere Zeit auf 100° erhitzt. Das *K-Salz* der Harnstoffverb. hat den F. 180°–184°. Durch Essigsäure wird der *N*-(*Acetylsulfonyl*)-*N'*-phenylharnstoff in Freiheit gesetzt. Vgl. F. P. 869 935; C. 1942. II. 195. (Schwz. P. 227 924 vom 14/12. 1940, ausg. 16/9. 1943. D. Prior. 15/12. 1939. **Zus. zu Schwz. P. 224 638; C. 1943. II. 2346.**)

M. F. MÜLLER

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul-Dresden, Darstellung von *p*-Aminobenzolsulfonyläthylthioharnstoff, dad. gek., daß man *Äthylsenfö* (I) auf *Acetylsulfonylanilamid* (II) einwirken läßt u. den erhaltenen *p*-Acetylamino benzolsulfonyläthylthioharnstoff (III) zu *p*-Aminobenzolsulfonyläthylthioharnstoff (IV) verseift. — Allg. entstehen aus *Isothiocyansäureestern* (Senfölen) der Formel $S=C=N-R$ u. *Sulfonylamiden* die entsprechenden *Sulfonylthioharnstoffe* der Formel: $Aryl-SO_2-NH-CS-NH-R$, worin R ein Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- oder heterocycl. Rest ist. Zur Umsetzung geeignete Senföle sind z. B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Dodecyl-, Octadecylsenfö, Allylsenfö, Phenyl- u. Naphthylsenfö, α -Pyridyl- u. α -Thiazylsenfö. — 108 II (g) werden in einer Lsg. von 20 g NaOH in 200 ccm H_2O u. 200 ccm A. gelöst. Dazu werden bei Raumtemp. 44 I getropft. Es wird danach 2 Stdn. bei ge-

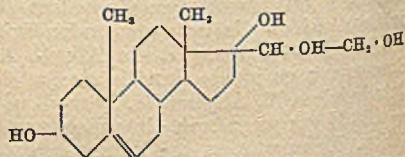
wöhnlicher Temp. u. 18 Stdn. bei 50° gerührt. Daraus wird die Acetylverb. III gewonnen. Durch Verseifen mit alkoh. Kali wird daraus die Thioharnstoffverb. IV gewonnen. F. 139—140°. Feine weiße Nadeln. Therapeut. Verwendung. (Schwz. P. 229 086 vom 11/9. 1942, ausg. 16/12. 1943. D. Prior. 19/9. 1941.) M. F. MÜLLER

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Darstellung von Verbindungen der Atiocolansäurereihe*. Man geht aus von Verbb., die in der Seitenkette einen ungesätt. γ -Lactonring besitzen, der oxydativ aufgespalten wird. Solche Ausgangsverb.

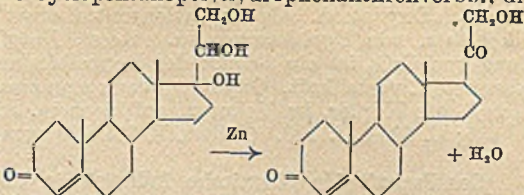


sind z. B. *Periplogenin-3-acylat*, *Sarmantogenin-3,11-diacylat*, *Digitoxigenin-3-acylat*, *Thevetigenin-3-acylat*. Das Spaltungsprod. wird einer alk. Behandlung unterworfen hierauf zwecks Entfernung der tert. Hydroxylgruppe mit wasserabspaltenden Mitteln behandelt u. die entstandene Doppelbindung hydriert. Die oxydative Aufspaltung des Lactonringes kann z. B. mit Permanganat oder CrO_3 , durch Ozonisierung, durch Einw. von Peroxyden, wie Benzopersäure oder H_2O_2 , bes. in Ggw. von Osmiumtetroxyd, oder durch Behandlung mit H_2O_2 , OsO_4 oder Permanganaten u. anschließend mit CrO_3 , Perjodsäure oder Pb-Tetraacylaten erfolgen. Nach der Oxydation erfolgt eine alk. Behandlung z. B. mit starkem Alkali oder Alkoholat. Danach wird die tert. Hydroxylgruppe durch Einw. wasserabspaltender Mittel, z. B. wss.-alkoh. Mineralsäure, unter Bldg. einer kerngesätt. Carbonsäure entfernt. Die Ausgangs- u. Endprodd. werden durch die Formelbilder wiedergegeben: Die neuen Verfahrensprodukte sind farblose Krystalle. Sie dienen als Zwischenprodd. zur Herst. von therapeut. wertvollen Verbindungen. Vgl. F. P. 49750; C. 1940. I. 1080. (Schwz. PP. 230 406, 230 407, 230 408 vom 5/5. 1937, ausg. 16/3. 1944, 230 840 vom 5/5. 1937, ausg. 17/4. 1944. Zuss. zu Schwz. P. 225 154; G. 1944. I. 1465.) M. F. MÜLLER

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Darstellung einer Polyoxy-verbinding der Cyclopentanopolihydrophenanthrenreihe*, dad. gek., daß man $\Delta^{5,6}$ -Pregnen-3,17,21-triol-20-on mit reduzierenden Mitteln behandelt, z. B. mit Metallen, wie Alkalimetalle, Zn, Fe, Mg, Cu oder Legierungen derselben in Ggw. von z. B. Alkoholen, feuchten Äthern, verd. Säuren oder Alkalien, organ. Säuren, z. B. Essigsäure, oder von Alkalisalzlgg. organ. Säuren u. Äther. Ferner kann man z. B. Amalgame, wie Alkali-, Aluminium- oder Magnesium-Amalgam, in Ggw. von Säuren oder Alkalien, oder Al-Isodropylat oder -Isobutytrat in Ggw. von Alkoholen verwenden. Das gewonnene $\Delta^{5,6}$ -Pregnen-3,17,20,21-tetrol hat Formel I. Farblose Krystalle. Therapeut. verwendbar. (Schwz. P. 229 124 vom 17/7. 1937, ausg. 3/1. 1944. Zus. zu Schwz. P. 207 496; C. 1940. II. 3762.) M. F. MÜLLER



Schering A. G., Berlin, *Darstellung von Ketonen der Cyclopentanopolyhydrophenanthrenreihe* durch Wasserabspaltung aus Cyclopentanopolyhydrophenanthrenverb., die am C-Atom 17 neben einer Hydroxylgruppe eine Seitenkette mit der Gruppierung $\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ besitzen, dad. gek., daß 1. mandie Wasserabspaltung mit Zink in fein verteiltem Zustande bewirkt; — 2. der Ausgangsstoff mit Zinkstaub unter vermindertem Druck erhitzt wird. Schema s. nebensteh.



0,1 g Δ^4 -Pregnen-17,20,21-on-3 werden mit 1,1 g Zinkstaub innig verrieben u. in eine kleine Retorte gefüllt. Bei einem Druck von 10^{-4} mm wird langsam auf $150-170^\circ$ erhitzt. Dabei sublimieren 40 mg über. Man gewinnt *Desoxycorticosteron* F. 142^o. — Aus *Allopregnantrol-3,17,20,21* u. Zn-Staub entsteht *Allopregnandiol-3,21-on-20* F. 150—152^o. (Schwz. P. 229 604 vom 19/1. 12. 1939, ausg. 1/2. 1944. D. Prior. 6/1. 1939.)

M. F. MÜLLER

Tadeus Reichstein, Schweiz, *Herstellung von Cyclopentanopolyhydrophenanthrenketolen und ihren Estern*. Man geht aus von Cyclopentanopolyhydrophenanthrenverb., die in 17-Stellung die Gruppierung $-\text{CHR}-\text{CHO}$ enthalten, worin R eine freie oder veresterte Hydroxylgruppe ist. Durch Einw. von enolisierenden Mitteln findet eine Umgruppierung in die Form $-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$ statt. Gegebenenfalls läßt man noch Veresterungsmittel einwirken. Geeignete Ausgangsverb. sind z. B. Δ^4 -Pregnen-17,20-diol-3-on-21-al, Δ^4 -Pregnen-11,17,20-triol-3-on-21-al, Δ^4 -Pregnen-20-ol-3-on-21-al, Pregnan-3,17,20-triol-21-al, Δ^5 -Pregnen-3,17,20-triol-21-al. — Man löst 33 (Teile) Δ^4 -Pregnen-17,20-diol-3-on-21-al-20-acetat in 3000 Methanol u. gibt eine Lsg. von 30 K_2CO_3 in 500 W. zu u. läßt 50 Stdn. bei 20° stehen. Danach wird im Vakuum eingedickt, W. zugesetzt u. filtriert. Das erhaltene Rohprod. wird in 500 Pyridin gelöst u. 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Daraus gewinnt man ein Prod. von der Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_6$. Durch Acetylieren bei gewöhnlicher Temp. mit Pyridin u. Essigsäureanhydrid erhält man ein *Monoacetat* des Δ^4 -Pregnen-3,20-dion-17,20-diol, das die Acetatgruppe in 21-Stellung enthält. F. 236—238^o. — Ausgehend von *Allopregnan-3,17,20-triol-21-al* u. seinen Estern stellt man in der beschriebenen Weise das *Allopregnan-3,17,21-triol-20-on* (F. 230)^o her, das ein *Diacetat* (F. 210^o) liefert. — Aus Δ^4 -Pregnen-3-on-20-ol-21-al erhält man *Desoxycorticosteron*. Ebenso stellt man Δ^4 -Pregnen-3,20-dion-11,21-diol u. Δ^4 -Pregnen-3,20-dion-11,17,23-triol her. (F. P. 888 825 vom 5/8. 1941, ausg. 23/12. 1943. Schwz.-Priorr. 16/8. 1940 u. 26/5. 1941.)

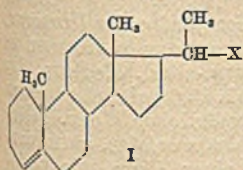
M. F. MÜLLER

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Herstellung einer Verbindung der Cyclopentanopolyhydrophenanthrenreihe*, dad. gek., daß 1. man auf ein 3-Enolat des Δ^4 -Androstendions-(3,17) ein Metallsalz des Acetylens einwirken läßt u. das so erhaltene 3-Enolat des 17-Athinyltestosterons mit hydrolysierenden Mitteln behandelt; — 2. man als Ausgangsstoff einen 3-Enoläther, z. B. den Methyläther, des Δ^4 -Androsterons-(3,17) anwendet. Zur Umsetzung verwendet man z. B. das K-Salz oder ein Schwermetallsalz des Acetylens; es sind aber auch andere metallorgan. Verb., z. B. magnesiumorgan. Verb., wie Methyl-, Äthyl-, Aralkyl- oder Arylmagnesiumhalogenide, Acetylenmagnesiumhalogenide, ferner Zinkalkylverb., geeignet. — Das erhaltene 17-Athinyltestosteron wird in der Therapie verwendet. (Schwz. P. 227 455 vom 10/12. 1938, ausg. 1/9. 1943.)

M. F. MÜLLER

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Darstellung von Δ^4 -Androsten-17-on* durch Oxydation von Verb. der Dimethylcyclopentanopolyhydrophenanthrenreihe von der Formel I worin X eine Seitenkette bedeutet, unter vorübergehendem Schutz der vorhandenen Kerndoppelbindung mit Oxydationsmitteln, wie Chromsäure, Permanganat, Peroxyde, Bleitetraacetat oder elektrolyt., gegebenenfalls in Ggw. von O_2 u. bzw. oder von O_2 übertragenden Verb., wie Bleiperoxyd oder Vanadinsäure. Das gebildete Δ^4 -Androsten-17-on wird aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt durch Verwendung von Ketonreagenzien, durch fraktionierte Krystallisation, Adsorption, durch Hochvakuumsublimation u. dgl. Geeignete Ausgangsstoffe für den oxydativen Abbau sind z. B. Δ_1 -Cholestene, -Koprostene, -Sitostene, -Stigmastadiene, -Cholensäuren bzw. ihre Homologen. 4,5-Dibromcholesten wird mit CrO_3 in Eisessiglg. oxydiert. Dabei entsteht das Δ^4 -Androsten-17-on. (Schwz. P. 230 497 vom 19/12. 1939, ausg. 1/4. 1944.)

M. F. MÜLLER

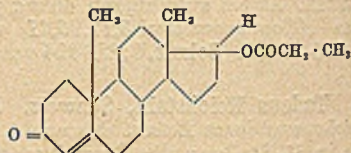


Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Darstellung von Δ^4 -3-Keto-17 α -oxy-17 α -methyl-D-homoandrosten aus Δ^5 -3,17 α -Dioxy-17 α -methyl-D-homoandrosten (I) durch Oxydation. Als Oxydationsmittel dient z. B. ein Keton in Ggw. eines Metallalkoholats, wie Cyclohexanon u. Al-tert. Butylat, oder Chromsäure. Bei Verwendung von CrO_3 ist ein Schutz der Doppelbindung, z. B. mit Halogen oder Halogenwasserstoff, vorteilhaft. Oxydieren kann man aber auch z. B. durch Erhitzen mit einem Metall, wie Kupfer, im Vakuum, auf biochem. oder elektrochem. Wege. Vgl. Holl. P. 55 226; C. 1944. I. 110. (Schwz. P. 230 498 vom 14/3. 1940, ausg. 16/3. 1944.)

M. F. MÜLLER

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Darstellung eines neuen Oxyketons der Androstanreihe von der Formel $\Delta^{4,6}$ -Androsten-17-ol-3-on-propionat. Das Verf. besteht darin, daß in einem $\Delta^{5,6}$ -Androsten-3,17-diol-17-monopropionat die Carbinolgruppe in 3-Stellung durch Dehydrierung in eine Ketogruppe übergeführt wird. Die Dehydrierung wird z. B. mit Kupferpulver im Vakuum bei 225° durchgeführt. Die erhaltene oben genannte Verb. hat den F. 121 bis 123°. (Schwz. P. 229 140 vom 12/12. 1935, ausg. 3/1. 1944. Zus. zu 223 159; C. 1943. I. 2221.)

M. F. MÜLLER



Schering A. G., Berlin, Herstellung von Östradiol, dad. gek., daß man $\Delta^{1,2,4,7}$ -Androstadien-ol-(17)-on-(3) mit einem Mittel behandelt, durch welches die Methylgruppe am Kohlenstoffatom 10 als Methan abgespalten wird, u. aus dem Rk.-Gemisch das Östradiol isoliert. Die Abspaltung der Methylgruppe geschieht z. B. durch Erhitzen auf 250—350°, bes. in Ggw. von Lösungsm. u. von Gasen, gegebenenfalls unter Druck. Vgl. F. P. 835 524; C. 1939. I. 5011 u. F. P. 838 704; C. 1939. II. 1723. (Schwz. P. 230 018 vom 28/9. 1973, ausg. 1/3. 1944. D. Prior. 29/9. 1936. Zus. zu Schwz. P. 223 299; C. 1943. I. 2774.)

M. F. MÜLLER

Schering A. G., Berlin, Herstellung von Östron, dad. gek., daß man $\Delta^{1,2,4,5}$ -Androstadien-dion-(3,17) mit Mitteln behandelt, durch welche die Methylgruppe am Kohlenstoffatom 10 als Methan abgespalten wird, u. aus dem Reaktionsgemisch das Östron isoliert. Die Abspaltung der Methylgruppe wird durch Erhitzen auf Temp. von mindestens 250° durchgeführt. Vorzugsweise wird die Erhitzung in Ggw. eines Lösungsm. u. von indifferenten Gasen durchgeführt, bes. im Vakuum u. in Ggw. eines Katalysators, z. B. von Pd, Pt, Ni, Cu, Se, S, SiO_2 , Al_2O_3 u. B_2O_3 . Vgl. F. P. 835 524; C. 1939. I. 5011 u. F. P. 838 704; C. 1939. II. 1723. (Schwz. P. 230 019 vom 28/9. 1937, ausg. 16/2. 1944. D. Prior. 29/9. 1936. Zus. zu Schwz. P. 223 299; C. 1943. I. 2774.)

M. F. MÜLLER

Schering A. G., Berlin, Verfahren zur Trennung von Gemischen von Hypophysenhormonen in Vorderlappenhormone einerseits u. Hinterlappenhormone andererseits, dad. gek., daß man Ausgangsmaterialien, die solche Hormone enthalten, wie frische Hypophysen, Trockenpulver aus Gesamthypophysen oder Vorderlappenhormonpräparate, die noch geringe Mengen der Hinterlappenhormone enthalten, einer Behandlung mit W. mischbaren organ. Lösungsm., z. B. niederen aliphat. Alkoholen, wie Methanol, Äthanol oder Propylalkohol, zweckmäßig in einer Konz. von 60—90 Vol.-% im Gesamtansatz bei alkal. Rk. unterwirft, wodurch die Eiweißstoffe saurer Natur in ihre Salze mit Basen übergeführt werden, so daß der gelöste Anteil die Hinterlappenhormone u. der ungelöste Anteil die Vorderlappenhormone enthält. Die Behandlung ist bei einem pH -Wert von 8—11 vorzunehmen, zu dessen Einhaltung wss. Ammoniak verwendet wird. Ferner ist bei niederer Temp. zu arbeiten. Die Hinterlappenhormone werden durch Neutralisierung u. Verdampfen der wass.-organ. Fl. bei niederer Temp. isoliert. (Schwz. P. 230 807 vom 7/3. 1940, ausg. 17/4. 1944. D. Prior. 8/3. 1939.)

GRÄGER

Schering A. G., Berlin, Verfahren zur Gewinnung eines lactationsfördernden Hormons, vorzugsweise des Hypophysenvorderlappens, dad. gek., daß man dieses Hormon in geringer Konz. enthaltende feste Ausgangsstoffe mit einem wss.-alkal. Medium, das z. B. durch Zusatz von NaOH auf einen pH -Wert von etwa 9,5 bis 10,0 gebracht worden ist, u. das ein leichtlös. Neutralsalz, bes. Na_2SO_4 , in höchstmöglicher Konz. gelöst enthält, ohne daß eine Fällung des Hormons durch das Neutralsalz erfolgt, extrahiert u. darauf aus dem Extrakt abtrennt, z. B. durch Fällung mit einer Säure, wie Essigsäure, bei einem pH -Wert unter 4,5. (Schwz. P. 230 155 vom 9/4. 1941, ausg. 1/3. 1944. D. Prior. 10/4. 1940.)

GRÄGER

Dr. A. Wander A. G., Bern, Schweiz, Verfahren zur Gewinnung der Bestrahlungsprodukte des Ergosterins in auch nach längerer Zeit noch gut kristallisierbarer Form, dad. gek., daß man eine Ergosterinlsg. bestrahlt, der bestrahlten Lsg. unmittelbar nach dem Austritt aus dem Bestrahlungsgefäß in einem zwischen letzteren u. eine zum Auf-

fangen der Bestrahlungsprodd. dienende Vorlage eingeschalteten Verdampfer den größten Teil des Lösungsm. (90%) entzieht u. die Bestrahlungsprodd. sodann in der Vorlage durch Wärmezufuhr völlig trocknet. Vor Inbetriebsetzung ist die App. abwechselungsweise zu evakuieren u. das Vakuum mit Stickstoff zu löschen. Die Lösungsm., deren Kp. zweckmäßig nicht über 40° liegt, wie bei Ä., PAe. oder A., sind zweckmäßig in N-Atmosphäre vom Bestrahlungsprod. zu trennen. Liegt der Kp. des Lösungsm. höher als 40°, arbeitet man vorteilhafter im Vakuum. Vorrichtung. (Schwz. P. 230 808 vom 29/6. 1942, ausg. 17/4. 1944.) GRÄGER

Knoll A.-G. Chemische Fabriken, Ludwigshafen a. Rh., Gewinnung von Vitamin E-Ester-Konzentraten, dad. gek., daß man auf Vitamin E enthaltende pflanzliche Öle Essigsäureanhydrid einwirken läßt u. dieses dann aus der sich beim Abkühlen abscheidenden Lauge im Vakuum abdestilliert. Als Rückstand bleibt ein gelbes Öl, ein Konzentrat von *Vitamin E-Acetat*. (Holl. P. 56 261 vom 11/6. 1941, ausg. 15/5. 1944. D. Prior. 17/8. 1940.) GRÄGER

Chemische Fabrik Promonta G. m. b. H., Hamburg, Gewinnung von Abwehrfermenten aus Harn, bes. von Schwangeren u. an Tuberkulose, Basedow oder Carcinom Erkrankten. Der Harn wird gegen Lackmus neutralisiert, u. die Fermente werden mit A. (I) oder Aceton (II) niedergeschlagen, gegebenenfalls durch Ammonsulfatsättigung gereinigt, u. der Nd. in physiolog. NaCl-Lsg. aufgenommen. Diese Lsg. wird mit NaCl gesätt., wobei sich das Albumin u. Verunreinigungen abscheiden. Die Lsg. wird durch Dialyse od. dgl. vom NaCl befreit. Die Fermente werden dann nochmals mit I oder II niedergeschlagen. Die die Fermente enthaltende NaCl-Lsg. mit dem durch NaCl-Zugabe entstandenen Nd. kann längere Zeit, etwa 4 Stdn., auf etwa 37° erwärmt werden. Gegen innersekretor. Störungen u. Infektionskrankheiten. (D. R. P. 737 689 Kl. 6a vom 23/12. 1939, ausg. 21/7. 1943.) HEINZE

Chemische Fabrik Promonta G. m. b. H., Hamburg, Gewinnung von Abwehrfermenten. Als Ausgangsstoff bei dem Verf. nach Patent 737 689 werden Serum oder Organextrakte verwendet. (D. R. P. 743 147 Kl. 6a vom 11/10. 1941, ausg. 18/12. 1943. Zus. zu D. R. P. 737 689; vgl. vorst. Ref.) SCHINDLER

Chemische Fabrik Promonta G. m. b. H., Hamburg, (Erfinder: A. Detzel und A. Lang), Reinigen von Heparinlösungen. Die Lsgg. werden vor der bekannten Reinigung durch Trypsinverdauung einer Behandlung mit Enzymen, die Eiweiß bei pH unter 7 spalten (Pepsin, Papayotin) unterworfen. Die Verunreinigungen fallen grob aus u. sind leicht abtrennbar. (Schwed. P. 109 556 vom 23/1. 1941, ausg. 18/1. 1944. D. Prior. 28/2. 1940.) J. SCHMIDT

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Seifenfreies Zahnfliegemittel, gek. durch einen Geh. an Salzen u. Sulfonsäuren, die sich ableiten von am N-Atom nicht alkylierten, aber 2-substituierten Benzimidazolen, deren Substituent 4—16 C-Atomen enthält. Bes. geeignet ist das *Na-Salz der 2-Undecylbenzimidazolsulfonsäure*. (N. P. 67 267 vom 1/9. 1942, ausg. 10/1. 1944. Schwz. Prior. 3/11. 1941.) J. SCHMIDT

G. Analyse. Laboratorium.

Hermann Ebert, Fortschritte der Vakuumtechnik. Zusammenfassender Überblick über Arbeiten, die seit 1941 erschienen sind betr. Vakuumherzeugung, Vakuummessung, Vakuumtechn. Zubehör u. Vakuumphysik. Literaturzusammenstellung von Anwendungen der Vakuumtechnik. (Glas u. Apparat 25. 1—4. 13—14. 1944.) FRANK

M. A. Fill und J. T. Stock, Elektrischer Anzeiger zum Auffangen konstanter Destillatmengen. Ausführliche Beschreibung u. 3 Abb. der Anordnung; bezügl. der Einzelheiten muß auf das Orig. verwiesen werden. (Analyst 69. 150—51. Mai 1944. Norwood Techn. Inst.) ECKSTEIN

H. Seymour, Selbsttätige elektrische Kontrolle verwickelter chemischer Prozesse. Hinweis auf die Brauchbarkeit der *kontinuierlichen Leitfähigkeitsmessung* für die Überwachung chem. Prozesse u. Anführung einiger Beispiele, wie Kontrolle des NH₃-Geh. im *Ammoniak-Soda-Prozeß*, die Feststellung des Salzgeh. oder von Anteilen *Rohwasser im Dampf u. Kondensat*, die Verfolgung von sauren *Abwasserzugaben* in Flußläufen u. die Messung der *Viscosität* oder *Konsistenz* in Mischwerken auf wattmetr. Wege. (Electr. Engr. 12. 13—16. 1941.) WULFF

R. Dunker, Eine neue Methode zur Messung der Polarisationsspannung bei technischen Elektrolysen. Es wird eine Meßmeth. angegeben, um die in einem Elektrolyseur auftretenden Polarisationen laboratorienmäßig zu messen. Durch einige Abänderungen läßt sich das Verf. so umgestalten, daß es auch bei techn. Elektrolysen

brauchbar ist u. im Betrieb durch eine Hilfskraft ausgeführt werden kann. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50. 112—113. April/Mai 1944.) K. SCHÄFER

P. H. Amphlett, *Die Messung der Dielektrizitätskonstante*. Vf. weist auf einen Fehler in einer Arbeit von GARDINER (vgl. C. 1943. II. 2326) über die Messung der DE. hin. (J. Soc. chem. Ind. 63. 31—2. Jan. 1944. Birmingham, Dunlop Rubber Co.) FUCHS

Hans Hohn, *Die Polarographie als Kulturphänomen*. Übersicht über Wesen, Ausführung u. Bedeutung des polarograph. Verfahrens. (Chemie-Arb. Werk Labor 67. 27—32. Febr. 1944. Duisburg.) HENTSCHEL

W. B. Price und L. Woods, *Ein Schnellverfahren zur Mikrogasanalyse*. Verbesserung u. Erweiterung des Verf. von ENSZ zur Analyse des Gasinhalts von Gasblasen im Glas (vgl. C. 1933. II. 3907). Ausführliche Beschreibung der Arbeitsweise mit Abbildungen. Nachweisrkk. für Spuren von SO_2 (vgl. STEIGMANN, C. 1934. I. 2014), H_2S mit NaN_3 u. J nach FEIGL, u. H_2O -Dampf nach FTSCHER (C. 1936. I. 1057). Die kleinste, bequem zu analysierende Gasmenge beträgt 0,004 cbmm; Analysendauer etwa 1 Stunde. Weitere Einzelheiten im Original. (Analyst 69. 117—20. April 1944. St. Helens, Pilkington Broth. Ltd.) ECKSTEIN

a) Elemente u. anorganische Verbindungen.

R. Belcher und C. E. Spooner, *Organische Reagenzien in der quantitativen metallurgischen Mikroanalyse*. I. Allgemeines über die Verwendung organ. Reagenzien in der Mikroanalyse. Theorie der Komplexbldg. unter Bezugnahme auf die Arbeiten von FEIGL, PFEIFFER bzw. PRODINGER. (Metallurgia [Manchester] 29. 329—32. Apr. 1944.) ECKSTEIN

F. T. Beaumont, *Dithizon als mikrochemisches Reagens*. Allg. Übersicht über die Verwendungsmöglichkeiten des Dithizons in der Mikroanalyse. Beispiele zur Best. des Pb, Hg, Ag, Cu, Zn, Bi, Cd, Co u. Au. 36 Schrifttumsnachweise. (Metallurgia [Manchester] 29. 217—20. Febr. 1944.) ECKSTEIN

G. Charlot und D. Bézier, *Neues qualitatives Analysenverfahren für Kationen*. II. (I. vgl. C. 1943. II. 1653). Weitere Nachweisverff. für NH_4^+ , Al, Be, Zn, Sn, As, Ba, Ca, Mg, K u. Na mit Angabe der Erfassungsgrenzen, Beschreibung der Arbeitsvorschriften u. des Einflusses störender Begleitelemente. Zusammenstellung aller in der Arbeit erwähnten Reagenzien u. ihrer Konzentrationen. (Ann. Chim. analyt. 25. 114—17. Juli 1943. Paris, École de Physique et de Chimie Industrielles.) ECKSTEIN

G. J. W. Ferrey, *Eine Bemerkung zur Bestimmung des Calciums als Oxalat*. Die Ausfällung des Calciums (auch aus galen. Präpp.) in reiner, leicht filtrierbarer Form gelingt nach folgender Meth.: Die Lsg. wird mit HNO_3 auf pH 4,4—4,6 gebracht (Bromkresolgrün), zur Oxydation des Eisens u. zur Beseitigung organ. färbender Stoffe gekocht, mit etwa der gleichen Menge Ammoniumcitrat-Lsg. versetzt u. heiß mit Ammoniumoxalat-Lsg. gefällt. Man kocht noch 15 Min., filtriert u. wägt nach dem Trocknen bei 100° als $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Eine Überführung in CaSO_4 ist nicht nötig. (Quart. J. Pharm. Pharmacol. 15. 264—67. Juli/Sept. 1942.) HOTZEL

A. Ieviš und V. Grinšteins, *Zur Bestimmung des Calciums als Molybdat*. (Vgl. C. 1943. I. 64.) Aus zahlreichen, eingehend beschriebenen u. in Zahlentafeln wiedergegebenen Vers.-Ergebnissen geht hervor, daß man eine nahezu vollständige Ausfällung u. theoret. Zus. des $\text{CaMoO}_4 \cdot \text{Nd}$ erhält, wenn man in etwa neutraler Lsg. in Ggw. von NH_4Cl u. A. fällt u. den Nd. bei 1000° glüht. Der bei 140° getrocknete Nd. enthält noch etwa 3% H_2O u. 0,9% flüchtiges MoO_3 , die bei höherer Temp. nur langsam entweichen. — Zur Trennung des Ca vom Mg ist eine nochmalige Umfällung notwendig, da ein Teil des Mg mitgefällt wird. Bei einem Verhältnis von $\text{CaO} : \text{MgO} = 1 : 50$ u. höher erfolgt die CaMoO_4 -Fällung nur sehr unvollständig. — Die gewichtsanalyt. Best. des Ca als Molybdat bietet keinen Vorteil — aber Nachteile — gegenüber dem Oxalatverfahren. (Z. analyt. Chem. 127. 20—35. 1944. Riga, Univ.) ECKSTEIN

A. Beerwald, *Über eine spektralanalytische Bestimmung des Calciums im Magnesium*. (Vgl. C. 1939. I. 1608). Arbeitsbedingungen: 1. Elektroden: Mg-Legierung 5 mm u. im Abstand von 3 mm eine Gegenelektrode aus Cu 3 mm, beide mit Kuppen. — 2. Anregung: Funkenerzeuger nach FEUSSNER, ohne Unterbrecher, volle Kapazität u. Selbstinduktion, Trafostufe 2; Funkenstrecke mit UV-Licht bestrahlt, oder Lockspitze. — 3. Belichtung: 2 Min. Vorfunkzeit, 45 Sekunden Belichtungszeit. — 4. Spektrograph: „Q 24“ mit Zwischenabbl., aber ohne Zwischenblende, Dreistufenfilter (4%, 20 u. 100% Durchlässigkeit). — 5. Vergleichene Linien: Ca 4226,7 (20%) u. Cu 5105,5 (100%). Benutzt wurde das Spektrallinienspektrometer von ZEISS. Der mittlere Fehler, aus 25 Aufnahmen

berechnet, beträgt $\pm 4\%$. In Ggw. von mehreren % Al wird offenbar das Intensitätsverhältnis der Linien beeinflusst. Das Verf. eignet sich daher nur für Al-freie Legierungen, es sei denn, daß die Vgl.-Legierungen einen entsprechenden Al-Geh. aufweisen. (Z. analyt. Chem. 127. 1—2. 1944. Heringen (Werra), Wintershall A. G.)

ECKSTEIN

L. Bertiaux, *Analyse der Leichtmetalllegierungen. Die Bestimmung des Magnesiums.* Vf. geht von der Tatsache aus, daß Mn, ständiger Begleiter in Leichtmetalllegierungen, nur dann quantitativ als Phosphat u. in definierter Form ausfällt, wenn eine bestimmte Menge Mg zugegen ist. Arbeitsvorschrift zur Best. von Mg + Mn: 1 g der Probe wird unter gelindem Erwärmen in 10 ccm 30%ig. NaOH gelöst, die Lsg. auf 100 ccm verdünnt u. filtriert. In Ggw. von Pb löst man den Rückstand in verd. H_2SO_4 (1:20) u. 5 ccm Persulfatlsg., kocht kurz auf, kühlt rasch ab u. filtriert. In Abwesenheit von Pb löst man den Nd. in 5 ccm HNO_3 ($D = 1,33$), kocht auf u. filtriert. Die Filtrate versetzt man mit genau 20 ccm eingestellter (1 ccm = 1 mg Mg) $Mg(NO_3)_2$ -Lsg., 50 ccm PO_4''' -Tartrat-lsg. (200 ccm 50%ig. Weinsäure, 60 ccm H_3PO_4 u. 25 ccm konz. HCl, mit 100 ccm NH_3 ammoniakal. gemacht, aufgekocht, filtriert u. auf 1 l aufgefüllt) u. überschüssiges NH_3 . Nach 15 Min. langem kräftigen Rühren u. weiteren 15 Min. Ruhe filtriert man über Filterschleim u. wäscht mit NH_3 u. W. aus. Der Nd. wird mit genau 10 ccm 0,1 n. H_2SO_4 u. 50 ccm W. gelöst u. der Säureüberschuß in Ggw. von 2 Tropfen *Poirrier-Orange* (0,1 g/l) als Indicator mit 0,1 n. NaOH zurücktitriert. — Die Mn-Best. erfolgt nach Oxydation zu MnO_4' , Red. mit $FeSO_4$ in bekannter Weise durch Rücktitration mit $KMnO_4$. — Die Mg-Best. kann auch nach Zusatz von KJO_3 u. KJ zu der schwefelsauren Phosphatlsg. jodometr. erfolgen. Einzelheiten im Original. (Ann. Chim. analyt. 26. 8—10. Jan. 1944.)

ECKSTEIN

W. Stross, *Photometrische Siliciumbestimmung in Aluminiumlegierungen. Bestimmungen zu dem Verfahren von Hadley.* Vf. ändert das von HADLEY (Analyst 1941. 486 u. 1942. 5) angegebene Verf. folgendermaßen ab: 100 g-Proben mit 0,2—15% Si werden im rostsicheren Stahlbecher mit 10 ccm 40%ig. NaOH gelöst u. die Lsg. mit HNO_3 abgestumpft, u. zwar verwendet man für Legierungen mit weniger als 1,5% Si: 25 ccm 4,9 n. Säure; 1,5—3% Si: 21 ccm 7,2 n. u. über 3% Si: 50 ccm 7,2 n. Säure. Nach Filtrieren verdünnt man auf 100 bzw. 200 ccm, versetzt mit $\frac{1}{10}$ des Vol. 10%ig. $(NH_4)_2MoO_4$ -Lsg. u. mißt die Extinktion der Gelbfärbung unter Verwendung einer 4 cm-Zelle, Hg-Lampe u. Spektralfilter. Die Auswertung erfolgt an Hand empir. hergestellter Kurven. (Analyst 69. 44—45. Febr. 1944. International Alloys, Ltd.)

ECKSTEIN

E. C. Pigott, *Die mikrochemische Analyse und ihre Anwendung auf Eisen und Stahl.* Kurze allg. Übersicht über die Verwendungsmöglichkeiten der Mikroanalyse im Eisenhüttenlaboratorium mit 116 Schrifttumsnachweisen. Anschließend ausführliche Beschreibung der Arbeitsvorschriften zur Mikrobest. verschied. Metalle u. Metalleinschlüsse. Tafel spezif. Spurennachweisreaktionen. 10 Abb. u. weitere 12 deutsche Schrifttumsnachweise. (Iron and Steel 17. 2—8. Okt. 1943.)

ECKSTEIN

Jean Birckel, *Potentiometrische Analyse. Die Bestimmung des Chroms und Mangans in Stählen unter Verwendung einer speziellen Bezugslektrode.* (Vgl. C. 1942. II. 2621). 0,25—1 g der Stahlspäne werden in 65%ig. $HClO_4$ unter Kochen gelöst, die Cl-freie Lsg. auf 150 ccm verdünnt, mit 10 ccm 85%ig. H_3PO_4 u. 10 ccm konz. H_2SO_4 versetzt, rasch abgekühlt u. CrO_4'' mit eingestellter Fe^{++} -Lsg. (50 g MOHR'SCHES SALZ, 750 ccm W. u. 250 ccm konz. H_2SO_4) potentiometr. unter kräftigem Rühren titriert. Darauf verdünnt man die Lsg. mit 50—70 ccm W., setzt 10 ccm 0,5%ig. Ag_2SO_4 -Lsg. u. je g Einwäge 8—10 g $(NH_4)_2S_2O_8$ hinzu, kocht 5—7 Min. lang, kühlt rasch ab u. titriert potentiometr. $CrO_4'' + MnO_4'$ wie oben mit derselben Fe^{++} -Lösung. Als Indicatorelektrode dient Pt, als Bezugslektrode eine ausführlich beschriebene Anordnung der Kette $Hg-Hg_3PO_4-n.H_3PO_4$ (3 Abb.). Das Verf. zeichnet sich durch große Einfachheit u. Schnelligkeit aus. Mehrere Zahlentafeln u. Kurven. — Oxydierbare Fremdmetalle wie V, Mo u. a. dürfen nicht zugegen sein. (Ann. Chim. analyt. 25. 173—81. Okt. 1943.)

ECKSTEIN

G. Spacu und P. Spacu, *Potentiometrische Titrationsen mit Kaliumjodat.* II. Mitt. Die potentiometrische Bestimmung des Thoriums. (I. vgl. C. 1934. I. 3090.) 20 ccm einer etwa 0,01 m l. $Th(NO_3)_4$ -Lsg. werden im 100 ccm-Meßkolben mit einer abgemessenen Menge eingestellter 0,02 m l. KJO_3 -Lsg. im Überschuß versetzt. Nach Absetzen des Nd. füllt man mit der KJO_3 -Lsg. zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter, verdünnt 10 ccm des Filtrats mit 100 ccm W., setzt 1—2 g KJ u. 5 ccm 2n. H_2SO_4 hinzu u. titriert den KJO_3 -Überschuß potentiometr. (vgl. C. 1937. I. 136) mit 0,1 mol. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. zurück. Beleganalysen in Zahlentafeln. — Löslichkeitsbestimmungen des $Th(JO_3)_4$

in 0,01 mol. KJO_3 -Lsg. ergeben den Wert von $7,83 \cdot 10^{-6}$. (Bull. Sect. sci. Acad. roum. 26. 295—300. 1944 Bukarest. Univ. u. Techn. Hochschule. [Org.: dtsh.])

ECKSTEIN

Josef Hoffmann, *Über Uran und uranähnliche Fluoreszenzen*. Die Fällung von U-Spuren ist mit reinstem NH_3 nur durch das Mitreißverf. u. wiederholtes Fällen möglich. Hierbei werden bei dem Trennungsverf. mit $(NH_4)_2CO_3$ Th, Zn, Mn ebenfalls gefällt. Es wurde untersucht, welchen Einfl. die das U begleitenden Metallspuren auf die Fluoreszenz der mit U aktivierten Versuchsgläser haben. Die gelbe Th-Fluoreszenz addiert sich nicht zur gelben Uranylfluoreszenz. Es geraten auch unter Verwendung des Mitreißverf. noch geringe Mengen des U in Verlust. Bei Zn ist die Störung so groß, daß sie in einem Beispiel zwei Zehnerpotenzen beträgt, so daß die Zn-Ionen unter allen Umständen vor der Messung ausgeschaltet werden müssen. Es wurde ein Arbeitsgang zur quantitativen Trennung des U u. Zn auszuarbeiten versucht. Bei einer Einwaage von 10^{-3} g U betrug bei der Durchführung der Trennung der Verlust $4,9 \cdot 10^{-4}$ g U, der auch nicht im Zn-Nd. festgestellt wurde. (Z. analyt. Chem. 126. 369—73. 1944. Wien, Techn. Hochschule, Inst. für Chem. Technologie anorgan. Stoffe.)

LINKE

F. Feigl und N. Braile, *Spurensuche mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. I. Nachweis von Bleispuren im Wasser und in Feinchemikalien*. 10 ccm der W.-Probe werden mit 0,25 ccm einer $Na_2(HgS_2)$ -Lsg. ($13,6$ g $HgCl_2$ in 60 ccm heißem W. gelöst, dazu soviel festes Na_2S u. Na_2S -Lsg., bis das HgS restlos gelöst ist, dann auf 100 ccm auffüllen) u. 1 g NH_4Cl kurz aufgekocht. Der flockige Nd. wird auf einem $GOOCH$ -Tiegel gesammelt, mit W. gewaschen, mit 5 ccm H_2O_2 durchgespült u. vorsichtig 1 Min. lang geglüht. Nach Abkühlen gibt man auf den Boden des Tiegels 5 Tropfen *Na-Rhodizonatlsg.* (2 mg/ccm W.) u. entfährt den Überschub der Reagenslsg. mit 2—3 Tropfen Pufferlsg. (1,5 g Weinsäure u. 1,9 g Na-Bitartrat/100 ccm W., $pH=2,79$). Enthielt die W.-Probe Pb, so bleiben rote Partikelchen von Pb-Rhodizonat zurück. Grenzkonz. 1:10 Mill., Analysendauer 20 Minuten. Bei Vgl. mit in derselben Weise behandelten Pb-Lsgg. bekannter Geh. ist eine angenäherte colorimetr. Pb-Best. möglich. — In analoger Weise wird der Pb-Nachweis in Feinchemikalien ausgeführt. (Analyst 69. 147—49. Mai 1944. Rio de Janeiro, Ministerio da Agricultura.)

ECKSTEIN

H. Holness, *Die Bleibestimmung als Molybdat*. Die Pb-Probe wird in verd. HNO_3 gelöst, die Lsg. bei 150° langsam abgeraucht, das $Pb(NO_3)_2$ in W. gelöst, mit 1—2 ccm 0,01 mol. HNO_3 angesäuert u. mit eingestellter 0,1 mol. $MgMoO_4$ -Lsg. ($pH=$ etwa 8) in Ggw. von 4—5 Tropfen einer 0,2% ig. wss. Lsg. von *Solochromrot B* als Indicator titriert, bis die bläulichrosa Farbe nach orangerot umschlägt. Im Endpunkt muß der Säuregeh. der Lsg. zwischen $pH=2$ u. 5,5 liegen. — In Ggw. von Sn setzt man einen abgemessenen Überschub der $MgMoO_4$ -Lsg. hinzu u. titriert diesen mit 0,05 mol. $Pb(NO_3)_2$ -Lsg. zurück. (Analyst 69. 145—47. Mai 1944. Essex Techn. Coll.)

ECKSTEIN

b) Organische Verbindungen.

Rafael Lloréns Lloréns, *Qualitative organische Analyse. Beiträge zur Theorie und Praxis*. VI. gibt eingehende Anweisungen u. Analysengänge zur Ermittlung u. Identifizierung organ. Verbindungen. (Afinidad 20. 145—54. 193—98. 241—47. 21. 302—11. Jan./Febr. 1944.)

HOTZEL

H. J. Lennartz, *Erweiterung der quantitativen Analyse organischer Substanzgemische mittels Mikrorefraktionsbestimmung*. Mischt man zersetzlichen oder stark flüchtigen Substanzen eine geeignete Substanz hinzu, die den Schmelzpunkt der zersetzlichen bzw. leicht flüchtigen Komponente herabsetzt, so lassen sich auch in diesen Fällen gut reproduzierbare Brechungsindexbestimmungen mit Hilfe der Glaspulvermeth. durchführen. Man bestimmt zunächst die Lichtbrechung der einzelnen Komponenten mit dem gleichen Prozentsatz Zumischung u. stellt dann in der üblichen Weise Diagramme bzw. Teildiagramme auf. Durch das Zumischungsverf. lassen sich auch solche Systeme erfassen, bei denen die Komponenten eine zu große Schmelzpunktdifferenz aufweisen, da hier in einem viel tieferen Temp.-Bereich gearbeitet werden kann. Ebenso lassen sich auch Mikrorefraktionsgehaltsbestimmungen bei solchen Stoffen mit Hilfe der Zumischmeth. durchführen, deren fl. Phasen nicht ineinander löslich sind. Bei Substanzen, deren Lichtbrechung außerhalb des Bereichs der KOFLEB-schen Glaspulverskala liegt, ist dieses Verf. ebenfalls anwendbar. Auch Drei- u. Mehrstoffsysteme sind in Verb. mit dem Mischverf. erfassbar. (Z. analyt. Chem. 127. 5—11. 1944. Innsbruck, Pharmakognost. Inst. der Deutschen Alpen-Univ.)

FRETZDORFF

Günther Scholz, *Über konduktometrische Schwefelbestimmungen im Anschluß an die Verbrennung nach Grote und Krekeler*. (Vgl. C. 1933. II. 417.) 50—100 mg der organ.

Probe werden in der App. von GROTE u. KREKELER in bekannter Weise verbrannt u. die Verbrennungsprodd. in die Vorlage geleitet, die mit 100 ccm 3% H_2O_2 enthaltend NH_3 beschickt ist. Nach beendeter Verbrennung wird die Lsg. auf 200 ccm aufgeföhrt, ein bestimmter Teil in der Pt-Schale trocken gedampft, der Rückstand in das Leitfähigkeitsgefäß gespült u. in der Siedehitze konduktometr. mit 0,1 mol. $BaCl_2$ -Lsg. titriert, die zuvor gegen eine $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. bekannter Konz. eingestellt wurde. Anfangs wird nach je 1 Min., bei zunehmender Leitfähigkeit je ½ Min. abgelesen u. weitertitriert. Den Äquivalenzpunkt ermittelt man in bekannter Weise auf graph. Wege. — Zur Cl^- -Best. werden 20—50 c m der Vorlagefl. mit A. u. W. auf 100 ccm verd., mit 5 ccm halbkonz. H_2SO_4 versetzt u. mit 0,1 mol. $AgNO_3$ -Lsg. konduktometr. titriert. Beleganalysen. — Analysendauer 1½ Stde., davon 45 Min. eigentliche Arbeitszeit. (Z. analyt. Chem. 127. 11—20. 1944. Greifswald, Univ.)

ECKSTEIN

Léonce Barbé, *Über den Nachweis geringer Mengen Trichloräthylen in der Luft.* (Vorläufige Mitteilung.) Wird Luft, die geringe Mengen Trichloräthylen enthält (bis zu einer Verdünnung von 1 : 10 000) über Campher geleitet, so verflüchtigt sich dieser sofort. Die Rk. ist jedoch nicht spezif., sondern wurde ebenso bei anderen Lösungsmm. beobachtet, z. B. Chlf., Ä., Bzl., Xylol, Aceton, CS_2 , Eisessig, Essigester u. Amylacetat. (Bull. Soc. chim. France, Mém. 10. [5.] 506—07. Nov./Dez. 1943.)

HEIMHOLD

B. Sandahl, *Rascher Nachweis von Methanol.* Nach kurzer Besprechung der bekannten Methoden empfiehlt Vf. auf Grund von Verss. folgende Best. von Methanol (I). 1,5—2,0 ccm konz. H_2SO_4 werden mit 1 Tropfen 5%ig. K_2CrO_4 -Lsg. gemischt u. 0,25—0,5 ccm der zu untersuchenden Fl. (II), mit dem doppelten Vol. W. verdünnt, zugesetzt. Nach sofortiger Zugabe von 2 mg Sulfogajakolas Kalic. pulv. entsteht bei einem I-Geh. bis herab zu 5% Violettfärbung. Ist II stark gefärbt bzw. zeigt der Geruch Anwesenheit von Bzl., Terpentin, Pyridin od. dgl. an oder hat die Kontrollprobe bei Zusatz von I ein negatives Resultat ergeben, so werden 5 ccm II mit 10 ccm W. u. 15 ccm Ä. gemischt. Mit 0,5 ccm der erhaltenen W.-Schicht wird wie oben verfahren. Enthält die Probe Zucker oder versagten die vorst. Methoden, so werden zunächst 5 ccm aus 10 ccm II abdestilliert. Bei Anwesenheit von Acetaldehyd wird mit N-Bisulfit u. ä. vorbehandelt. (Medd. norsk. farmac. Selsk. 6. 71—81. April 1944. Oslo, Universität-Pharmazeut. Inst.)

E. MAYER

J. Haslam und P. F. Hearn, *Die Bestimmung des Dimethylanilins in Gemischen von Anilin, Methyl- und Dimethylanilin.* (Vgl. C. 1944. I. 1307.) Da bei längerer Einw. von Essigsäureanhydrid auf Dimethylanilin (I), im Gegensatz zum Diäthylanilin, bes. bei etwas erhöhter Temp., Seitenrkk. eintreten, führen Vff. die Acetylierung des I folgendermaßen aus: 1 g des Gemisches wird bei 0° acetyliert, langsam auf Raumtemp. erwärmt, gelöst u. die Lsg. auf ein best. Vol. verdünnt. Einen abgemessenen Teil der Lsg. versetzt man mit n. $NaNO_2$ -Lsg. u. mißt die Intensität der Gelbfärbung im SPEKKER-Photometer (Dunkelblaufilter!). Auswertung der Ergebnisse an Hand einer Eichkurve. Das Verf. gestattet die Best. des I von 0—20%. — Größere Mengen I werden mit Erfolg nach BLUMREICH u. BANDEL (C. 1941. II. 2848) bestimmt. Vff. empfehlen, bei der Titration der tert. Base mit $HClO_4$ in Eisessig α -Naphtholbenzoin an Stelle von Kresolrot als Indicator zu verwenden. (Analyst 69. 141—45. Mai 1944. Northwich, I. C. I.)

ECKSTEIN

J. A. Radley, *Einige neue Fluoreszenzreaktionen.* (Vgl. C. 1943. I. 981.) Eine 0,001%ig. Lsg. von Acenaphthen-5-carboxylsäure (I) in konz. H_2SO_4 gibt im UV-Licht bei gelindem Erwärmen in Ggw. von Formaldehyd eine kräftige grünlichgelbe Fluoreszenz. Andere Aldehyde reagieren hierbei nicht, ebensowenig Harze, Kohlenhydrate, einbas. Alkohole, noch Ameisen-, Citronen- oder Oxalsäure. Dagegen liefern Weinsäure, Glycerin, Äthylenglykol ebenfalls, wenn auch anders gefärbte Fluoreszenzen. Erfassungsgrenze: 4 γ $HCHO$ in 0,1 cm Probelösung. — Wird Formaldehyd nach MALAPRADE aus Polyxyverb. mit Hilfe von HJO , abgespalten, so ist die Rk. zum $HCHO$ -Nachweis nicht anwendbar, weil das J stört. Behandelt man 0,4 ccm einer Lsg. von Polyxyverb. mit einem Kristall $(NH_4)_2S_2O_8$ u. 2 Tropfen H_2SO_4 1:4 u. kocht 5 Minuten, so entsteht auf Zusatz von I u. nach kurzem Aufkochen u. Abkühlen in Ggw. von viel $HCHO$ eine glänzende, in verd. Lsg. eine tiefe grünlichgelbe Fluoreszenz. Weitere Farbrkk. von Polyxyverb., Gummiarten u. ä. im Original. (Analyst 69. 15—16. Jan. 1944. Crumpsall, Manchester.)

ECKSTEIN

Michel Gordon, *Untersuchungen über die Bestimmung des Essigsäureanhydrids nach Rott.* Das Verf. beruht auf der Best. des Erstarrungspunktes eines Gemisches von Essigsäureanhydrid (I) u. W. unter Auswertung der Tabelle von RUDORFF. Ausführliche Beschreibung des Arbeitsganges. Genauigkeit des Verf. $\pm 0,2\%$; es ist sowohl für konz. als auch stark verd. Lsgg. von I anwendbar. Zahlentafeln, Kurven u. Berechnungsbeispiele. (Ann. Chim. analyt. 26. 48—51. März 1944.)

ECKSTEIN

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Finn Jakobsen, *Bestimmung von Trimethylaminoxid in biologischem Material*. Vf. hat folgende Meth. ausgearbeitet: 10 g homogenisiertes Material wird mit 30 bis 35 ccm 96%ig. A. verrieben, die Suspension in einen 50 ccm-Kolben übergeführt, mit A. aufgefüllt u. nach kurzem Stehen filtriert. 10 ccm des klaren Filtrats werden zur Best. der Totalbasen (NH_3 , Mono-, Di- u. Trimethylamin) mittels W.-Dampfdest. benutzt. Ein anderer aliquoter Teil wird mit einer passenden Menge 10—15%ig TiCl_3 -Lsg. (1 ccm soll quantitativ die 15 ccm $n/50$ -HCl entsprechende Menge von Trimethylaminoxid (I) reduzieren) versetzt, der TiCl_3 -Überschuß durch Zusatz einiger Tropfen gesätt. NaNO_3 -Lsg. entfernt u. wie vorher mit W.-Dampf unter Vorlage über geschüssiger $n/50$ -HCl destilliert. Eine kleine Tabelle gibt die für I gefundenen Werte für verschied. Prodd. an, die von 25—150 mg I-N per 100 g variieren. (Tidsskr. Kjem. Bergves. Metallurgi 4. 14. März 1944. Stavanger, Labor. der Konservenindustrie.)

E. MAYER

H. H. Hutt und H. Weatherall, *Die Untersuchung von Handelslecithin*. Nach Zerstörung mit Salpetersäure-Schwefelsäure bestimmt man den Geh. an Phosphor. Wichtig für die Beurteilung ist auch der Geh. an acetonunlös. Anteilen u. der Geh. des acetonlös. Teiles an freien Fettsäuren, ferner die Best. der in PAe. unlös. Anteile. (Analyst 69. 39—43. Febr. 1944.)

Hotzel

N. H. Horowitz und G. W. Beadle, *Eine mikrobiologische Methode für die Bestimmung von Cholin durch Verwendung einer Mutanten von Neurospora*. Aus Neurospora durch UV-Bestrahlung oder mit Röntgenstrahlen erhaltene Mutanten zeigen ein Unvermögen für gewisse Synthesen, was auf die Mutation eines einzelnen Gens zurückgeführt wird. Ein Stamm (Nr. 34 486) aus Neurospora crassa mit UV erhalten ist frei von Cholin u. zeigt nur in Ggw. von Cholin ein n. Wachstum. Auf dieser Tatsache wird eine quantitative Best. von Cholin aufgebaut, bei der in Proben von 100 mg noch Konz. von 0,02 γ Cholin im l bestimmbar sind. Von 40 untersuchten Verbb. befördern außer Cholin nur Lecithin u. Methionin das Wachstum. Cholin läßt sich von Methionin durch Adsorption an Permutit trennen, aus welchem das Cholin durch 0,3%ig. NaCl eluiert werden kann. (J. biol. Chemistry 150. 325—33. Okt. 1943. California, Stanford Univ.)

HESSE

Rolf Reichert, *Quantitative Bestimmung des Gesamtlipoidgehaltes von Naturstoffen*. Unter dem Gesamtlipoidgeh. eines Naturstoffs versteht Vf. die Gesamtheit aller Bestandteile des betr. Stoffes, die in den Fettlösungsamm., wie Ä., PÄ., Bzl., Chlf. usw. lös. sind. Zur vollständigen Erfassung aller Lipoide ist eine quantitative Spaltung der Lipoproteide erforderlich. Die üblichen Verff. zur Best. des „Rohfetts“ geben durchweg zu niedrige Lipoidwerte. Die von DIRR u. v. SOEEN (C. 1943 I. 1992 u. 2000) gemachte Beobachtung, daß es beim Kochen der Probesubstanz mit wss. A. u. Abdampfen des A. gelingt, die Lipoid-Eiweißbindung zu sprengen u. damit die Lipoide einer Ä.-Extraktion zugänglich zu machen, wurde bestätigt. Vf. empfiehlt nun zur Vereinfachung u. Zeitersparnis statt des A. Methanol als Aufschlußmittel, womit bereits nach 2maligem Aufschluß n. anschließender Ä.-Extraktion 98—99% der Gesamtlipoide extrahiert werden konnten. Außerdem werden beim Aufschluß mit Methanol die Eiweißkörper so verändert, daß sie nicht mehr von der äther. Lecithinlsg. aufgenommen werden, somit auch diese Fehlerquelle beseitigt ist. Einzelheiten der Arbeitsvorschriften im Original. (Helv. chim. Acta 27. 961—65. 15/6. 1944. Cellulosefabrik Attisholz A. G.)

ECKSTEIN

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, *Widerstandsthermometer*, dad. gek., daß der Meßwiderstand aus einem mehrfach gewendelten wickelkernlosen Draht besteht. Die Stärke des Drahtes soll weniger als 50 Mikron, z. B. 20 Mikron, betragen. Der Draht besteht z. B. aus Wolframmetall mit einem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes zwischen 0 u. 100° von wenigstens $4,0 \cdot 10^{-3}/\text{C}^\circ$. — Zeichnung. (Schwz. P. 230 734 vom 4/8. 1942, ausg. 17/4. 1944. Holl. Prior. 6/8. 1941.)

M. F. MÜLLER

Autophon Akt.-Ges., Solothurn, Schweiz, *Herstellung einer den Heizdraht und die Lötstelle des Thermoelements eines Thermoumformers isolierend verbindenden Glasperle*, dad. gek., daß die Glasperle in geschmolzenem Zustande auf den Heizdraht aufgetragen u. die Lötstelle des Thermoelements in die auf dem Heizdraht haftende, noch weiche Glasmasse eingedrückt wird. Man verwendet z. B. ein Glasmaterial, dessen Erweichungstemp. unter 500° liegt, z. B. ein Bleiglas mit über 45 Gew.-% PbO -Gehalt. (Schwz. P. 230 784 vom 11/2. 1943, ausg. 17/4. 1944.)

M. F. MÜLLER

Oscar Constantin Brun und Johann Constantin Brun, Charlottenlund, Dänemark, *Wärmemengenmesser für strömende Flüssigkeiten oder Gase*, mit einer von einem abge-

zweigten Teilstrom durchströmten, einen Wärmefühler enthaltenden Meßanordnung, deren Anzeige von der Zeit u. Temp. abhängt. — Zeichnung. (Schwz. P. 228 463 vom 9/10. 1935, ausg. 16/11. 1943. Dän. Prior. 12/8. 1935.) M. F. MÜLLER

Carl Schellhase, Berlin, *Regleinrichtung zur Konstanthaltung einer Zustandsgröße, z. B. Temperatur, Druck und Feuchtigkeit*, bei welcher auf dem Zeiger eines Meßinstruments ein Steuerglied vorgesehen ist. — Zeichnung. (Schwz. P. 228 464 vom 12/12. 1941, ausg. 16/11. 1943. D. Prior. 27/11. 1939.) M. F. MÜLLER

Carl Schellhase, Berlin, *Regler zum Konstanthalten einer Zustandsgröße, wie Temperatur, Druck und Feuchtigkeit*, bei welchem auf dem Zeiger eines Meßinstruments ein Steuerorgan angeordnet ist. — Zeichnung. (Schwz. P. 228 465 vom 24/12. 1941, ausg. 16/11. 1943. D. Prior. 19/2. 1941.) M. F. MÜLLER

Manfred von Ardenne, Berlin, *Elektronenmikroskop zur Herstellung von Durchstrahlungs- und Beugungsbildern von Objekten*, dad. gek., daß sein Beleuchtungssystem derart veränderlich ist, daß wahlweise entweder zur Herst. eines Beugungsübersichtsbildes der ganze bei Durchstrahlung abbildbare Objektbereich oder zur Herst. eines Feinstrahlbeugungsbildes nur ein Teil dieses Bereiches ausgeleuchtet wird, wobei in letzterem Fall mindestens zwei Kondensatoren in Betrieb sind. — Zeichnung. (Schwz. P. 228 321 vom 8/5. 1942, ausg. 1/11. 1943. D. Prior. 12/5. 1941.) M. F. MÜLLER

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Bruno Waeser, *Die Berechnung der Hochdruckapparaturen*. Behandlung einiger Beispiele zur näherungsweise Berechnung der von Gasen, Dämpfen oder Fl., die sich in geschlossenen App. befinden, auf die Wandungen derselben ausgeübten Drucke u. tabellar. Zusammenstellung einiger Festigkeits- u. Spannungswerte. (Chemie-Arb. Werk Labor. 67. 33—36. Febr. 1944. Strausberg b. Berlin.) HENTSCHEL

J. P. Asquith, *Der Prozeß der Mischung. Theorie und Praxis*. I. Übersicht über die Literatur auf dem Gebiet des Mischens. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 19. 163—66. März 1943.) G. Günther

Gesellschaft für Linde's Eismaschinen AG., Höllriegelskreuth-München, *Verfahren zur Rückverflüssigung von beim Umfüllen und bei der Lagerung eines verflüssigten Gases durch Verdampfung anfallenden Gases*, welches einer Gaszerlegungsanlage entnommen wird, dad. gek., daß durch Verdampfung anfallendes Gas durch Kälteausaustausch mit einem anderen Zerlegungsprod. von neuem verflüssigt wird. — In einer Luftzerlegungsanlage wird z. B. der verdampfte Sauerstoff aus dem Tank durch eine unmittelbar neben der Umfüllleitung für den fl. O₂ angeordnete Rohleitung in den Isoliermantel der Luftzerlegungsapparatur zurückgeführt u. innerhalb derselben in einem Gegenströmer durch Kälteausaustausch mit dem gasförmigen N₂ von neuem verflüssigt. — Zeichnung. (Schwz. P. 230 333 vom 17/12. 1942, ausg. 16/3. 1944.) M. F. MÜLLER

O. Patrick J. O'Connor, New York, N. Y., USA., übert. von: Cecil Robinson, Warminster, England, *Frostschutzmittel*, bestehend aus etwa 1 (Teil) CaCl₂, 1 Zucker u. 1—3 Casein. (A. P. 2 242 959 vom 11/2. 1939, ausg. 20/5. 1941. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/5. 1941.) J. SCHMIDT

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Eindampfen von schäumenden Flüssigkeiten*. Diese werden in einer Rohrschlange unter Einstellung der gewünschten Konz. eingedampft, wobei der gebildete Dampf gleichzeitig überhitzt wird. Dann werden Dampf u. Restfl. voneinander getrennt. (Belg. P. 450 545 vom 8/5. 1943, Auszug veröff. 15/2. 1944. D. Prior. 7/5. 1942.) J. SCHMIDT

R. Bracke und S. Deutsch, Brüssel, *Schnellkonzentration von Flüssigkeiten*. Diese, wie Säfte, Sirup, Milch, werden zunächst in einer Heizvorr. erhitzt, dann in einem Verdampfer gegen schräge Bleche gespritzt, worauf das Unverdampfte vom Boden des Verdampfers wieder der Heizvorr. zugeleitet wird. Die Dämpfe werden in der Heizvorr. zum Vorheizen der Fl. ausgenutzt. (Belg. P. 451 127 vom 17/6. 1943, Auszug veröff. 29/2. 1944.) J. SCHMIDT

Andersen & Co., Hamburg, *Verfahren zur Erzielung einer gleichmäßigen Krystallstruktur bei erstarrenden Substanzen*. Die Steigerung der Kälteeinw. während der Erstarrung gemäß dem Hauptpatent wird so durchgeführt, daß die Temp. des Kälteübertragungsmittels zu Beginn des Erstarrens — 15° nicht unterschreitet u. dann im Laufe des Erstarrungsvorganges gesenkt wird. (Schwz. P. 228 133 vom 8/10. 1942, ausg. 16/10. 1943. Zus. zu Schwz. P. 225 152; C. 1943. I. 1501.) GRASSHOFF

Rudolf Bucher, Zürich, *Einrichtung zur Gewinnung eines Trockenpräparates aus einer die Bestandteile desselben enthaltenden Flüssigkeit.* (Schwz. P. 230 686 vom 8/10. 1941, ausg. 17/4. 1944.) M. F. MÜLLER

Maschinenfabrik Oerlikon, Zürich, *Trocknungsanlage mit Wärmerückgewinnung vermittels Wärmepumpe, dad. gek., daß der Wärmeträger der Anlage nach erfolgter Vergrößerung seines Feuchtigkeitsgeh. in mindestens zwei Teile geteilt wird, wovon der eine Teil durch eine Wärmepumpe fließt u. mit einem andern Teil in Wärmeaustausch tritt.* — Zeichnung. (Schwz. P. 229 249 vom 16/11. 1942, ausg. 17/1. 1944.) M. F. MÜLLER

Akt.-Ges. Brown, Boveri & Cie., Baden, Schweiz, *Verfahren und Einrichtung zum Trocknen von Trockengut unter Ausnützung der Brüdennwärme, bes. zum Trocknen von landwirtschaftlichen Erzeugnissen.* — Zeichnung. (Schwz. P. 229 247 vom 21/10. 1937, ausg. 17/1. 1944.) M. F. MÜLLER

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren und Vorrichtung zur kurzzeitigen Behandlung eines empfindlichen Gutes mit einem gasförmigen Mittel, wobei das zu behandelnde Gut in zerstäubtem Zustand zentrifugal von einer Zerstäubungsstelle ausgeschleudert wird, dad. gek., daß 1. das zur Behandlung dienende gasförmige Mittel in prakt. ebener zentripetaler Strömung auf die Zerstäubungsstelle zugeleitet wird; — 2. das zur Behandlung dienende gasförmige Mittel in prakt. ebener zentripetaler Strömung mit spiraler Strömungsbahn auf die Zerstäubungsstelle zugeleitet wird; — 3. die radiale Komponente der Strömungsgeschwindigkeit des Behandlungsmittels auf halber Weglänge des radial von der Wirbelachse aus gemessenen Strömungsweges gleich oder größer als 1 m/sec ist.* — Zeichnung. (Schwz. P. 228 642 vom 10/4. 1942, ausg. 1/12. 1943. D. Prior. 24/4. 1941.) M. F. MÜLLER

Walter Robert Aehnelt, Entfärbungs- und Klärmittel. Dresden, Leipzig: Stelakopff. 1943. (XII, 250 S.) 8° = Technische Fortschrittsberichte. Bd. 48. RM 13,—; geb. RM 14,—.

III. Elektrotechnik.

B. Matthias und P. Scherrer, *Krystallbandpaßfilter.* Vff. beschreiben die Verwendung von KH_2PO_4 -Krystallen zum Bau von Sprachfiltern. Die erzielte Bandbreite ist $>14\%$ der mittleren Durchlaßfrequenz. KH_2PO_4 -Krystalle sind also vorteilhafter als Quarzkrystalle. (Helv. physica Acta 16. 432—34. 20/10. 1943. Baden, B. B. C. u. Zürich, E. T. H.) FUCHS

Friedrich Wilhelm Koerver, Duisburg, *Abtrennung des in einem Elektrolytzer-setzer entwickelten Gases von der Elektrodenfläche, dad. gek., daß 1. die Elektrolytfl. mit hohem Überdruck u. scharf gerichtetem Strahl unmittelbar an der Elektrodenfläche vorbeigeführt, 2. in Höhe des unteren Teiles der senkrecht angeordneten Elektrode mindestens eine Düse derart angeordnet ist, daß der austretende Elektrolytstrahl unmittelbar an der Elektrodenfläche aufwärts vorbeigeführt wird.* — Zeichnung. (Schwz. P. 228 921 vom 29/12. 1941, ausg. 16/12. 1943. D. Prior. 26/3. 1941.) M. F. MÜLLER

Maschinenfabrik Oerlikon, Zürich-Oerlikon, *Isolierrohr für Zellenverbindungen bei Elektrolyseuren mit Elektrolytumwälzung, dad. gek., daß 1. das Rohr aus einem natürlichen Gestein mit überwiegend krystallin. Gefüge herausgearbeitet ist; — 2. dasselbe aus Erstarrungsgestein besteht, bes. mit porphyr. Struktur, wie Quarz-Porphyr oder Syenit-Porphyr. Aber auch Granit, Syenit oder Diabas u. in zweiter Linie kryst. Schiefer (Marmor) sind geeignet. Die Isolierrohre müssen die Spannungsdifferenz zwischen den einzelnen Zellen u. dem Elektrolyt- u. Gassammelsyst. aushalten.* (Schwz. P. 230 901 vom 27/10. 1942, ausg. 17/4. 1944.) M. F. MÜLLER

Patentverwertungs-Ges. m. b. H. „Hermes“, Berlin, *Verfahren, um einen Gegenstand mit einer anorganischen Faserstoffisolation zu versehen, deren Faserstoffzwischenräume mit anorganischen Füllstoffen ausgefüllt sind, dad. gek., daß die Füllstoffe in die Zwischenräume der Isolation unter Anwendung von Drucken über 100 at eingepreßt werden. Das Verf. dient z. B. zum Isolieren eines elektr. Leiters. Dazu wird es mit einer Vorr. durchgeführt, bei welcher der mit der noch keinen Füllstoff enthaltenden Isolation versehene Leiter von einer Vorratstrommel ab- u. in einen Vakuumraum einläuft, von dem er in einen unmittelbar anschließenden, unter Druck stehenden, die anorgan. Füllmasse enthaltenden Druckraum gelangt, den er durch eine als Kalibriervorr. dienende Düse verläßt, die gleich wie die Einführungsdüsen in den Vakuum- bzw. in den Druckraum den Leiter dicht umschließt.* — Zeichnung. (Schwz. P. 228 753 vom 27/7. 1942, ausg. 1/12. 1943. D. Prior. 1/8. 1941.) M. F. MÜLLER

O. Schöne, Berlin-Grünwald, (Erfinder: **E. Mühlhausen**), *Verkleben von Drahtwindungen von lackierten elektrischen Drähten*. Man verwendet als Klebmittel eine wss. Emulsion von Natur- oder Kunstharzen. Geeignet ist z. B. eine Emulsion von 70 (Teilen) Harnstoffharz, 15 Methylhexanon, 15 arom. KW-stoffen, 40 Chlornaphthalin, 5 Ammoniumlinoleat u. 150 Wasser. Die Emulsion löst den zur Isolierung verwendeten Lack nicht wieder auf. (Schwed. P. 110 096 vom 15/1. 1942, ausg. 21/3. 1944 u. N. P. 67 069 vom 19/1. 1942, ausg. 15/11. 1943. Beide D. Prior. 24/1. 1941.) **J. SCHMIDT**

Det Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri, Oslo, *Selbstbackende Elektrode an elektrischen Öfen*, die während des Backens durch einen permanenten Führungsmantel hinabgleitet, dad. gek., daß gegenüberliegende Wände des Führungsmantels durch Verbindungsorgane gegeneinander versteift sind u. daß die Versteifung so angebracht ist, daß sie nur von roher Elektroden-M. umgeben ist. — Zeichnung. (Schwz. P. 227 450 vom 4/5. 1942, ausg. 1/9. 1943. N. Prior. 23/5. 1941.) **M. F. MÜLLER**

Det Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri, Oslo, *Selbstbackende Elektrode an elektrischen Öfen* mit einem feststehenden, permanenten, metall. Führungsmantel am oberen Teil der Elektrode, dad. gek., daß der permanente Mantel in seinem unteren Teil so ausgebildet ist, daß Kontakte in die Elektrode eingeführt werden können, ohne daß diese in den hartgebackenen Teil der Elektrode hineinreichen, u. daß zum Zusammenhalten der Elektroden-M. unterhalb des permanenten Mantels bewegliche Bleche aus Aluminium oder Al-Legierung vorgesehen sind, welche dem hydrostat. Druck der Elektroden-M. unterhalb des permanenten Mantels widerstehen. — Zeichnung. (Schwz. P. 227 451 vom 6/5. 1942, ausg. 1/9. 1943. N. Prior. 13/6. 1941.) **M. F. MÜLLER**

Gebr. Franke KG., Deutschland, *Herstellung von Depolarisationselektroden für elektrische Elemente*. Zur Vermeidung der Verstopfung der feinen Poren in der Polarisationsmasse, bestehend aus akt. Kohle, Bimsstein, Silicagel oder dgl., wird durch die porösen MM. abwechselnd ein Strom von HCl u. NH₃ hindurchgeleitet, um darin eine Ablagerung von NH₄Cl zu erzeugen. Diese verhindert eine Fällung von Zinksalzen in der Polarisationsmasse u. hält dadurch die Poren offen. (F. P. 887 322 vom 29/10. 1942, ausg. 10/11. 1943. D. Prior. 22/11. 1941.) **M. F. MÜLLER**

Chemische Fabrik von Heyden A. G., Radebeul-Dresden, *Elektrolytpaste für Trockenelemente*, bestehend aus Torf, Kohle, Lignin oder Humusstoffen als Steifungsmittel u. einem Elektrolyten, dad. gek., daß man zusätzlich Stoffe zusetzt, die sowohl als Pufferstoffe wie als Säurebinder wirken, wie Erdalkalioxyde oder MgO. Eine Zerstörung der Elektrolytbehälter durch die Säure der Elektrolyten wird dadurch verhindert. (Dän. P. 61 812 vom 2/1. 1941, ausg. 17/1. 1944. D. Prior. 3/5. 1940.) **J. SCHMIDT**

Robert Bosch, G. m. b. H., Stuttgart, *Bleisammler, dessen Gitter aus einer Blei-Calciumlegierung bestehen*. Nur die negativen Gitter sind mit einem im Elektrolyten sich nicht selbst auflösenden bleifreien Metallüberzug, z. B. Zinn, versehen. (Schwz. P. 229 556 vom 18/12. 1941, ausg. 1/2. 1944. D. Prior. 25/1. 1940. **Zus. zu Schwz. P. 217 588; C. 1942. I. 3302.**) **KIRCHRATH**

Licentia Patentverwaltungs-Gesellschaft m. b. H., Berlin, (Erfinder: **S. Poganski**), *Trockengleichrichter mit einer zwischen Halbleiter und Gegenelektrode befindlichen Sperrschicht, besonders aus Se*. Die Randzone der gegen die Gegenelektrode gerichteten Seite des Halbleiters wird mit einer Isolierschicht (Lack) überzogen. Derartige Gleichrichter weisen gegenüber den im Handel befindlichen Gleichrichtern einen etwa gleichgroßen Durchgangswiderstand auf, ergeben aber einen wesentlich geringeren Rückstrom. (Schwed. P. 108 844 vom 13/11. 1942, ausg. 26/10. 1943. D. Prior. 14/11. 1941.) **J. SCHMIDT**

Westinghouse Brake & Signal Co. Ltd., London, (Erfinder: **L. E. Thompson** und **A. Jenkins**), *Selengleichrichter* mit einer auf der Se-Schicht angebrachten metall. Gegenelektrode, die aus In oder einer an In reichen Legierung besteht. Derartige Gleichrichter zeichnen sich durch hohe Gleichrichtungsquoten aus. (Schwed. P. 109 910 vom 17/8. 1943, ausg. 29/2. 1944. E. Prior. 19/10. 1942.) **J. SCHMIDT**

Patentverwertungs-G. m. b. H. „Hermes“, Berlin, *Selengleichrichter*. Die in der Hauptsache aus Selen bestehende Halbleiterschicht weist einen Geh. an mindestens einer nichtmetall. Selenverb. der Formel Se₂Hlg₂ auf, wobei Hlg ein Halogen bedeutet. Der Geh. der Halbleiterschicht an nichtmetall. Selenverb. beträgt höchstens 1% u. mindestens 0,01% (0,02—0,3%). Die Halbleiterschicht enthält neben der nichtmetall. Selenverb. noch mindestens eine weitere Beimengung (Sb, Bi, Se, Te, Fe oder S). (Schwz. P. 225 868 vom 22/6. 1940, ausg. 16/6. 1943. D. Prior. 30/6. 1939 u. 15/6. 1940.) **STREUBER**

Fried. Krupp Akt.-Ges., und Stahlwerk Ergste Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Magnetogramträgern in Form von Stahltondröhren und Stahltonbändern aus ganz oder teilweise austenit. Fe-Cr-Ni- bzw. Fe-Cr-Mn-Legierungen, die durch Kaltverformung teilweise martensit. gemacht worden sind.* Diese Gegenstände werden zur Verbesserung ihrer magnet. Eigg. vor oder nach der Kaltverformung angelassen bei 300 bis 600°, vorzugsweise bei 450—550°. Das Kaltverformen u. Anlassen kann mehrmals durchgeführt werden. Wenn eine hohe Koerzitivkraft erwünscht ist, wird eine hohe Anlaßtemp. gewählt; für eine hohe Remanenz soll die Anlaßtemp. niedrig sein. Vgl. F. P. 876 153; C. 1943. I. 1415. (F. P. 51 834 vom 21/10. 1941, ausg. 4/5. 1943. D. Prior. 29/10. 1940. Zus. zu F. P. 875 184; C. 1943. I. 998. It. P. 395 752 vom 20/10. 1941. D. Prior. 29/10. 1940. Zus. zu It. P. 393 374; C. 1943. II. 2342.) HABEL

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

L. Stuckert, F.-J. Rauter und J. Kästner, *Bericht über den Austausch von Flußspat in Emails.* Es wird über Verss., Flußspat durch CaSO₄, Sodaentschwefelungsschlacke u. Fluorideutektikum zu ersetzen, berichtet. Diese hatten auf die Haftfestigkeit keinen ungünstigen Einfluß. (Emailwaren-Ind. 21. 39—41. 1944. München, Techn. Hochschule, Untersuchungslabor. für Silicatchemie.) PLATZMANN

L. Stuckert, *Der Austausch von Flußspat in Emails.* Die im Handel befindlichen Flotationsrückstände mit CaF₂-Geh. von 40—80% lassen sich bei geringer Umstellung der Emailversätze zum Ausgleich einer etwas erhöhten Zähigkeit des Emails u. durch Anwendung von Netzmitteln zur Verminderung einer höheren Oberflächenspannung ohne Schwierigkeiten an Stelle von reinem Mineralflußspat verwenden. — Ein Einfl. auf die Haftung der Emails beim Austausch von reinem Flußspat gegen niedrigerprozentige Flußspatrückstände besteht nicht. — Der vollkommene Austausch des Flußspates durch Ca-Silicat bzw. Sodaentschwefelungsschlacke bedingt ebenfalls keinen Einfl. auf die Haftung der Emails. — Der völlige Austausch des Flußspates durch Soda führt zu einer Herabsetzung der Oberflächenspannung u. Zähflüssigkeit der Emailflüsse, die zu einer Verbesserung der Verarbeitungsbedingungen führen. Ein solcher Austausch findet seine Grenze an der gebotenen Rücksichtnahme auf Ausdehnung u. chem. Widerstand solcher Sodaemails. — Bei gleichzeitigem Auftreten von Engpässen an Soda u. Flußspat lassen sich gewisse industriell hergestellte Hilfsstoffe, z. B. Sothal, Sodaentschwefelungsschlacke, zur Herst. gut fließender Grundemails mit stark ausgeweitetem Erweichungsintervall vorteilhaft verwenden. (Emailwaren-Ind. 21. 49—50. Juni 1944.) PLATZMANN

Otto Krüger, *Verbesserung der Haftung von Emails auf Gußeisen.* Es zeigte sich nach Verss., daß boraxhaltige Emails besser haften als die heutigen borfreien Kriegsemails. Durch Zusatz von Na-Titansilicat u. durch verringerten Quarzgeh. zur Mühle konnte die Haftfestigkeit der Emaillierung verbessert werden, wobei die des boraxhaltigen Emails sogar übertroffen wurde. Die Prüfung wurde mittels der Druckprobe durchgeführt. (Emailwaren-Ind. 21. 59—61. Juli 1944.) PLATZMANN

L. Stuckert, S. G. Feng und Irmgard Kästner, *Die Beurteilung der Haftfestigkeit von Grundemails für Stahlblech mittels einer photometrischen Meßmethode.* Es wird der Vers. gemacht, auf Grund der Flächenhelligkeit (y) des von Email befreiten Stahlbleches sich ein quantitatives Bild von der Größe der Haftkraft (x) des auf gebrannten Emails u. der Wirksamkeit des angewendeten Haftoxyds zu machen. Die gemessene Flächenhelligkeit läßt nicht nur die Wrkg. der verschied. Haftoxyde erkennen, sondern gibt uns sogar ein im großen u. ganzen zutreffendes Bild von der in der Praxis schon seit langem bekannten Beziehung zwischen Haftkraft u. verschied. Konz. des CoO. Die mathemat. Formulierung der Beziehung zwischen Haftkraft u. Flächenhelligkeit würde im Falle der Gleichung $x = K/y$ zu Konstanten K führen, die haftoxydfreie u. haftoxydhaltige Emails eine in Anbetracht der Unsicherheit der Messungen an verschied. (amerikan. u. deutschem) Stahlblech u. des Unterschiedes der Haftvorgänge in beiden Fällen doch größenordnungsmäßig bemerkenswerte Übereinstimmung besitzen. Im Falle der Gleichung $x = K/y^2$ würden sich sogar für haftoxydfreie u. haftoxydhaltige Emails prakt. gleich große Konstanten ergeben. Es scheint also ein allg. Gesetz zwischen Haftkraft u. Haftfestigkeit zu bestehen. Die Konstante K bedeutet diejenige Haftkraft, welche besteht, wenn die Flächenhelligkeit $y = 1$, d. h. wenn bei haftoxydhaltigem Email die Fe-Oberfläche prakt. schwarz wäre. (Emailwaren-Ind. 21. 43—46. 1944. München, Techn. Hochschule, Untersuchungslabor. für Silicatchemie.) PLATZMANN

E. D. Tillyer, H. R. Moulton und T. M. Gunn, *Ein neues optisches Glas.* Zur Herst. eines opt. Glases mit höheren Eigg. wird kein SiO₂ (Sand) verwendet, vielmehr besteht es

aus *Borsäure*, *Zinkoxyd* u. *Aluminiumhydroxyd*. Ein anderes Glas des gleichen Typs enthält *CdO* für *ZnO*. Es wird darauf verwiesen, daß *CdO* erstmals als Hauptbestandteil eines Glases benutzt wird. Im Vgl. zu *SiO₂*-haltigem Glase hat das neue höhere Lichtbrechungsvermögen u. zeigt geringeren Regenbogeneffekt. (Science [New York] [N. S.] 97. Suppl. 12. 11/6. 1943.)

FREYTAG

—, *Die Verteilung der Temperatur in geschmolzenen gefärbten und farblosen Gläsern*. Wiedergabe u. Besprechung des einschlägigen Schrifttums, bes. der Arbeit von R. HALLE, E. PRESTON u. W. E. S. TURNER (C. 1939. II. 4304). (Sprechsaal Keram., Glas, Email 77. 149—152. 173—76. 20. 8. 1944.)

FREYTAG

J. B. Murgatroyd, *Die Wirkung der Form auf die Wärmefestigkeit von Glasstäben*. (Vgl. C. 1943. 1. 319.) Aus veröffentlichten Verss. (vgl. SCHÖNBORN, C. 1937. II. 1873) über die Wärmefestigkeit von Glasstäben wurde eine allg. Beziehung zwischen

jener u. dem Radius der Stäbe abgeleitet, die durch die Formel
$$\Theta = \frac{T(1-\mu)}{\alpha \cdot E} \cdot \frac{1}{A_0 \cdot f(r)}$$
 ausgedrückt wird. Darin bedeuten E den YOUNG'schen Modulus, μ das POISSON'sche Verhältnis, α den linearen Wärmeausdehnungskoeff., T die Zugfestigkeit des Glases, A_0 eine nur von ihm abhängige Konstante u. $f(r)$ eine Funktion des Stabradius. Die Betrachtungen des Vf. gingen aus von Ergebnissen, die an *Borosilicat-* u. *Natron-Kalk-Silicat*-Gläsern gewonnen worden waren. In einer Tabelle werden der Ausdruck $\Theta/Q = 1/f(r)$ für verschied. Gläser nach Verss. außer von SCHÖNBORN noch von K. TABATA u. T. MORIGA (J. Amer. ceram. Soc. 13. [1934.] 34) berechnet, indem die experimentell nach der Meth. des GLASS STANDARD COMMITTEE ermittelten Wärmefestigkeitswerte Θ mit $f(r)$ multipliziert wurden. Es ergaben sich für jedes Glas u. für alle Radien der Stäbe konstante Q-Werte. (London, Edinburgh Dublin philos. Mag. J. Sci. [7.] 35. 17—29. Jan. 1944.)

FREYTAG

A. M. Robertson, *Elektrische Glasfädenisolierung*. (Vgl. C. 1914. I. 783.) Die Ausführungen des Vf. behandeln die bekannten Vorzüge der textilen Glasfädenfertigungen (*Glasfäden* u. *Glasfaser*) zur therm. bzw. elektr. Isolierung in Verb. mit *Lack-* u. anderen *Imprägnierungen*. (Glas 20. 151. Juni 1943.)

FREYTAG

Franz Krczil, *Polymerisationsprodukte als Zwischenschichten für Sicherheitsglas*. Zusammenfassende Patentübersicht. Im einzelnen werden behandelt: 1. Zwischenschichten aus KW-stoffen bzw. chlorierten KW-stoffen; 2. Zwischenschichten aus Polyvinylverb. (Polyvinylalkoholen, -acetalen, -äthern, -kotonen, -estern); 3. Zwischenschichten aus Acrylharzen (Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, Methacrylsäurenitril); 4. Zwischenschichten aus anderen polymeren Estern, 5. aus Mischpolymerisaten u. aus Polymerisaten mit Cellulosederivaten. (Kolloid-Z. 98. 117—27. 376—84. März 1942. Aussig.)

KLEVER

Oct. Dony Hénault und Boris Polydoroff, *Vorläufige Mitteilung über die Herstellung neuer keramischer Gefäßmaterialien, die aus leichten Atomen bestehen (Metallfluoride)*. Neuer der Suche nach neuen Gefäßmaterialien, welche resistent gegen Alkalimetaldämpfe bei hohen Tempp. sind, stellen Vf. einfache kleine keram. Geräte aus *NaF*, *CaF₂*, *MgF₂* oder *LiF* her, indem sie die feinkörnigen Fluoride (techn. Reinheitsgrades) formen u. bei Tempp. etwas unterhalb ihrer FF. fritten. Bei *NaF* genügt eine Erhitzung von 1 Stde. auf 925°, um hinreichend feste, wenig poröse u. gegen *Na-Dampf* bis ca. 900° vollkommen beständige Gefäße zu erhalten. Die M. ist in 3 mm dicker Schicht durchscheinend. Auf die Beschaffenheit der Prodd. ist die Atmosphäre im Brennofen von wesentlichem Einfluß. — *CaF₂* wird bei 1200—1300° gebrannt. *MgF₂* gibt weniger feste Körper. Diese beiden Stoffe werden von *Na-Dampf* bei 900° langsam angegriffen. *LiF* scheint weniger gut geeignet, da es mit anderen Materialien bereits bei verhältnismäßig tiefen Tempp. reagiert (mit Quarz bei 300°). — Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, derartige Materialien aus leichten Atomsorten in der Röntgentechnik anzuwenden. (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5]. 28. 67—72. 1942.)

BRAUER

E. Matoušek, *Das Kornverteilungsgesetz von Rosin und Rammler und seine Anwendbarkeit auf Zement*. Das Korngrößengesetz für Kohlenstaub von P. ROSIN u. E. RAMMLER ist nicht ohne weiteres anwendbar auf Zement, da dieser ein Gemisch von hartgebranntem Klinker, Rohgips, etwas Ofenansatz u. gegebenenfalls gewissen Zusätzen ist; die untere Grenze der Korngrößest. nach der Sichtmeth. liegt bei etwa 30 μ . Im Hinblick auf eine kommende Normenrevision ist es nicht erforderlich, die Beziehungskorngröße von zur Zeit 88 μ (= Rückstand auf dem 4900-Maschensieb) zu ändern. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 10. 193—94. Juni 1944. Zementfabrik Roche (Vaud.)

PLATZMANN

Kurt Döring, *Gekörnter (granulierter) Hochofenschlackensand als Zuschlagstoff für Leichtbeton*. Es werden zusammenfassend Herst., Eigg. u. Verarbeitung des gekörnten

Hochofenschlackensandes unter bes. Berücksichtigung der Verwendung als Zementzuschlag erörtert. (Betonwaren u. Betonwerkstein 3. 103—05. 15/7. 1944.)

PLATZMANN

A. H. Gawith, *Kies für den Straßenbau*. Mit Rücksicht auf den derzeitigen Ausfall bituminöser Straßendecken wird die Möglichkeit der Verbesserung der ehemals üblichen „Chaussée“ ohne Abschlußdecke erörtert. Dabei werden im einzelnen erörtert: Kornabstufung des Kies, Zugfestigkeit, chem. Zus., Beurteilung des Kies nach Augenschein, Verbesserung durch Mischen verschied. Kiessorten, chem. Zusätze (CaCl₂, NaCl, Seewasser, Kalk u. gemahlener Kalkstein, Bindemittel), Verdichtung. (Munic. Engng., sanit. Rec. munic. Motor 109. 238—39. 21/5. 1942. Melbourne, Munic. Engng. Branch.)

PLATZMANN

Owens-Corning Fiberglas Corp., Toledo, O., V. St. A., *Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von gekräuselten Fäden aus geschmolzenem Glas oder aus ähnlichem in der Wärme plastischem Material* unter Verwendung einer schnell umlaufenden Stabziehtrommel, an der der aus der Düse auslaufende Faden in tangentialer Richtung entlang geführt wird. Der noch plast. Faden wird durch einen kräftigen Luftstrom gegen die horizontalen Trommelstäbe gepreßt; dabei dringt der Faden etwas in die Zwischenräume der Trommelstäbe ein u. erleidet dabei eine Kräuselung. Gleichzeitig wird der Faden durch das Haftvermögen u. Anpressen durch die Luft an die Trommelstäbe in rascher Weise mitgerissen. — Zeichnung. (Holl. P. 56 082 vom 26/11. 1940, ausg. 15/4. 1944. A. Prior. 12/9. 1939.)

M. F. MÜLLER

Jean Charles Fournanoit, Belgien, *Verbesserung der Eigenschaften von Formkörpern, z. B. feuerfesten Ziegelsteinen, die für den Bau metallurgischer Öfen, wie elektrischer Öfen usw., besonders geeignet sind, durch Imprägnierung unter Druck mit Bitumen oder Teer*. 1000 kg feuerfeste Ziegelsteine werden nach bis zur Entfernung jeglicher Feuchtigkeit erfolgten Trocknung u. nach einer 6std. Behandlung im Vakuum bei 70 cm Quecksilberdruck, damit alle eingeschlossenen Gase entweichen können, in einem Autoklaven mit 2000 kg eines bis 250° erwärmten Bitumens imprägniert. Man läßt einen Druck von 10 kg/qcm bei einer Temp. von etwa 250° 96 Stdn. darauf einwirken. Das überschüssige Bitumen läßt man abfließen. (Belg. P. 443 275 vom 5/11. 1941. Auszug veröff. 28/2. 1943 u. F. P. 879 016 vom 2/11. 1942, ausg. 11/2. 1943. Belg. Prior. 5/11. 1941.)

BEWERSDORF

Jean-Charles Fourmanoit, Belgien, *Verbesserung der Eigenschaften von Dolomit zum Zwecke der Weiterverarbeitung z. B. der Herstellung von Ziegelsteinen*. Eine in bekannter Weise durch Sintern, Zerkleinern, Aussieben usw. gleichartig gemachte Menge Dolomit wird noch vor der Verarbeitung mit Teer, Bitumen oder Ölen unter Druck imprägniert. — 1000 kg gesinteter, gesiebter, gleichartiger Dolomit, mit einer Korngröße unter 10 mm, wird bis zur Entfernung jeglicher Feuchtigkeit getrocknet. Im Autoklaven wird dann die M. einem Vakuum bei 70 cm Quecksilberdruck 6 Stdn. ausgesetzt. Sodann läßt man 2000 kg eines 250° heißen Bitumens bei einem Druck von 10 kg/qcm 96 Stdn. lang einwirken. Man erhält ein zur Verkleidung von Öfen geeignetes Material. Zur Herst. von Ziegelsteinen kann die Formung mit oder ohne zusätzliches Bindemittel vorgenommen werden. Außer reinem Dolomit können auch Mischungen von Dolomit mit Magnesit, Eisenoxyd usw. verarbeitet werden, Teer oder Bitumen können durch pflanzliche oder tier. Öle ersetzt werden. (Belg. P. 443 276 vom 5/11. 1941, Auszug veröff. 28/2. 1943 u. F. P. 879 017 vom 2/11. 1942, ausg. 11/2. 1943. Belg. Prior. 5/11. 1941.)

BEWERSDORF

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Deutschland, *Erhöhung der chemischen Widerstandsfähigkeit von Gefäßen aus Tonerde*. Die Ausgangsstoffe sollen weitgehend frei sein von β -Corindon oder Alkali- oder Erdalkalialuminat. Sie sollen auch keine Stoffe enthalten, die die Bldg. dieser Verb. begünstigen, z. B. Alkali- oder Erdalkalioxyde. (F. P. 888 808 vom 7/12. 1942, ausg. 23/12. 1943. D. Prior. 20/12. 1941.)

M. F. MÜLLER

Geoffrey Herbert Cheesman, Wimbledon, London, *Herstellung von Bauelementen*, wie Blöcken, Bausteinen u. dgl. von zelliger Struktur, dad. gek., daß 1. man ein hydraul. Bindemittel, Zuschlag, W. u. ein schaubildendes Mittel intensiv bewegt, wobei Luft in das Gemisch eingeführt u. eine plast. M. von zelliger Struktur gebildet wird, worauf diese M. durch die Düse einer Strangpresse gepreßt wird u. das austretende Strangmaterial in die gewünschten Längen geschnitten wird; — 2. nach der Einführung von Luft in das Gemisch u. vor dem Strangpressen der M. ein weiterer Zuschlag zugegeben wird; — 3. W. in einer solchen Menge zugesetzt wird, daß die Strangmasse nach dem Verlassen der Düsenöffnung ihre Form beibehält; — 4. das Verh. Wasser:hy-

draul. Bindemittel höchstens 0,6 ist. — 3 (Gewichtsteile) scharfer, sauberer Bausand werden mit 1 Portlandzement u. soviel W. vermischt, daß ein Verhältnis W./Zement von 0,6 entsteht. In dem Anmacherwasser werden 0,15 Gewichts-% des Zementes an käuflichem sulfoniertem Octylalkohol als schaubildendes Mittel gelöst. (Schwz. P. 229 378 vom 6/1. 1942, ausg. 17/1. 1944. E. Prior. 20/1. 1941.) M. F. MÜLLER

Jules Brand, Bern, *Herstellung eines Bauelementes*, dad. gek., daß 1. Torf mit einem Bindemittel vermischt u. zu einer M. von breiiger Konsistenz verarbeitet wird, wonach der so entstandene Brei in die gewünschte Form gepreßt u. getrocknet wird; — 2. das Bindemittel dem Torf zu 1—2 Gewichts-% zugesetzt wird; — 3. als Bindemittel geschwämmt oder ungeschwämmt Kaolin in Pulverform, oder Speckstein oder Pyrophyllit verwendet wird. — Das Bauelement kann je nach seiner Zweckbestimmung in Platten- oder jeder anderen Form hergestellt werden. Bes. eignet es sich für die Herst. von Wärme-, Kälte- u. Schallisolationen. (Schwz. P. 229 573 vom 17/9. 1942, ausg. 1/2. 1944.) M. F. MÜLLER

Theodor Schol, Betzdorf-Sieg, und Carl Georg, Niederschelderhütte, *Herstellung von Bauplatten*, dad. gek., daß ein die Bewehrung der Platte bildender, aus sich kreuzenden Holzeisten bestehender Rost in einem Formkasten mit abbindendem Sägemehlbroi umgossen u. auf die Oberfläche des so erhaltenen u. getrockneten Körpers eine dünne Schicht einer erhärtenden Schlichtmasse auf kaltem Wege als Abschluß aufgetragen wird. — Zeichnung. (Schwz. P. 230 872 vom 21/8. 1942, ausg. 17/4. 1944.) M. F. MÜLLER

Fred Fahrni, Wien, *Herstellung von Piefholzkunstplatten, besonders für Fußbodenbeläge*, dad. gek., daß mindestens die Hälfte der Holzteilchen die Form von Schuppen von je einem Flächeninhalt von 5—100 qmm u. einer Dicke von 0,1—1,0 mm aufweist. Da die Schuppen einander im gepreßten Verband vielfach übergreifen, tritt eine Art „Absperrung“ ein, so daß man mit einem geringen Anteil an Bindemitteln auskommt u. eine größere Bruchfestigkeit erhält als bei einem Verband aus feinerem Sägemehl. Als Ausgangsmaterial für die Schuppen kommen in erster Linie die bei den Sägewerken anfallenden Stückabfälle von Laubholz, z. B. Buche u. Eiche, in Frage. (Schwz. P. 229 373 vom 7/5. 1942, ausg. 17/1. 1944. D. Prior. 22/5. 1941.) M. F. MÜLLER

Hermann Basler, Berlin, *Herstellung von Hartplatten aus vegetabilischer Fasermasse*, bes. Holzfasermasse, dad. gek., daß 1. eine unprofilierte vorgepreßte Platte aus verdichteter, vegetabil. Faserm. mit einem Feuchtigkeitsgeh. von mindestens 5% in profilierten Matrizen unter einem Druck von mindestens 10 kg/qcm fertiggereßt u. hierbei gleichzeitig die Oberfläche der Hartplatte profiliert wird; — 2. das Fertigpressen unter Erwärmen stattfindet; — 3. als nichtprofiliert, vorgepreßte Platte eine solche mit 2—20% Bindemitteln verwendet wird; — 4. als Bindemittel Tungöl, Casein oder Phenoplast verwendet wird. — Die Platte enthält z. B. Phenol-Kresol-Formaldehyd-kondensationsprod. als Bindemittel u. wird bei etwa 80° vorgepreßt u. bei etwa 140° fertiggereßt. (Schwz. P. 228 215 vom 3/3. 1942, ausg. 1/11. 1943.) M. F. MÜLLER

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

Folke Andrén, *Einige Ergebnisse aus Beizversuchen mit Getreidesaat aus dem Jahr 1943*. Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse mit handelsüblichen Präpp; zur Verwendung gelangten: U. T. 1875 b, Germisanpulver, Abavit-Neu, Fusariolpulver, Betoxin 61, Panogén, Uspulun Feuchtbeize u. Abavit Feuchtbeize. Herbstweizen: im Durchschnitt lieferte Panogén, weiter Uspulun Feuchtbeize die besten Ergebnisse. Eine Wrkg. der Beizmittel war stets zu beobachten bei nicht sicheren gegenseitigen Unterschieden. Die Erntesteigerung beruhte hauptsächlich auf der Wrkg. auf den Brand. Der Beizeffekt war im Durchschnitt ca. 99,5%. — Die Verss. mit Roggen gaben nur an einer von insgesamt 4 Anbaustellen Vorteile für die Beizung. Bestes Ergebnis mit Uspulun Feuchtbeize, Ertragssteigerung von ca. 210 kg/ha. — Bei Gerste brachten sämtliche Beizverss. guten Erfolg. Keine Unterschiede der Beizmittel, am besten waren Germisan Feuchtbeize u. Uspulun Feuchtbeize, von den Trockenbeizen Betoxin 61. — Der Vers. mit Hafer war wenig glücklich wegen der großen Vorsommerdürre in Verb. mit relativ schwer zu bearbeitendem Acker. Wrkg. auf Ernteertragssteigerung u. gegen Haferflugbrand. Bei den 1943 als Indikatoren angewandten Krankheiten hatten die Beizmittel eine sehr gute Wrkg., im Durchschnitt betrug der Beizeffekt bei Brand 99,5, bei Streifenkrankheit 99,8 u. bei Haferflugbrand 95,6%. Die Erntesteigerung betrug im Vgl. zu ungebeizter Saat für Herbstweizen 12,7, Herbstroggen 1,3, Gerste 18,8 u. Hafer 5,1%. Der ungewöhnlich niedrige Wert bei Gerste ist auf Ausbleiben des Schimmelangriffs zurückzuführen. Tabellen. (Statens Växtskyddsanst., Växtskyddsnot. 1944. 19—23. 15/4.) WULROW

Olof Ahlberg, *Anwendung von Arsenikverbindungen im Pflanzenschutz*. Kurze Besprechung der Verarbeitungsvorschriften für Arsenikverb. als Pflanzenschutzmittel nach dem neuen Giftgesetz. (Statens Växtskyddsanst., Växtskyddsnot. 1944. 17—19. 15/4.) WULKOW

J. L. Schnicker, *Die Chemikalienkontrolle 1943*. Kurzer Bericht über die 1943 untersuchten Bekämpfungsmittel bes. in bezug auf die Erfüllung der gesetzlichen Vorschriften. (Tidsskr. Planteavl 48. 689—93. 1944.) E. MAYER

Chr. Stapel und H. Ingvar Petersen, *Prüfung von chemischen Bekämpfungsmitteln gegen Pflanzenkrankheiten und Schädlinge*. I. Gasarolpuder, 20 kg/ha, erwies sich gleich gut wie Dana Derris 33 gegen Meligethes aeneus, Erdflöhe, Byturus tomentosus (30 kg), gut wirksam ferner gegen Anthonomus rubi, Pieris brassicae, P. rapae, dagegen wirkungslos gegen Athalia spinarum. Gegen Fusicladium zeigten sich Cuprasol-Mittel (As-Cu-Oxychloridverb.) gleichwertig mit den Standardspritzmitteln, sollen aber vor der Blüte angewandt werden. Koll. Schwefelpräpp. haben geringere Wrkg., sind aber dafür mehr schonend. Germisan (Phenylquecksilberbrenzcatechin) ergab gute Resultate u. kann allein oder in Kombination mit anderen Mitteln in solchen Fällen gebraucht werden, wo die Giftgefahr nicht hindernd wirkt. Dinitro-o-kresolpräpp. (Elgetol, Lipan, Selinon) sind gut wirksam gegen Eier von Blattläusen, Blattflöhe, Cheimantobia brumata, Tmetocera, Oletreutes u. a., weniger gegen Paratetranychus pilosus u. wirkungslos gegen Fusicladium dendriticum. Die Metaldehydpräparate (Satán, Pecotol) wiesen gute Erfolge gegen Ackerschnecken auf. (Tidsskr. Planteavl 48. 631—54. 1944. Staatl. Versuchsanst. f. Pflanzenkultur.) E. MAYER

H. Ingvar Petersen, *Unkrautuntersuchungen der Staatlichen Unkrautversuche in den Jahren 1918—1928*. Aus den Verss., die in vielen Tabellen veranschaulicht werden, ergibt sich, daß Eggen des Unkrauts, wenn rechtzeitig unternommen, eine größere Mehrausbeute ergibt, Hacken u. Jäten bei unreinem Acker die Ausbeute bis zu 60% erhöht u. die Bespritzung mit 500 kg 10—30%ig FeSO₄ u. 500 kg 1—4%ig. roher Schwefelsäure pro Hektar um 10% verbessert. Agropyrum repens (I), Sonchus arvensis (II) u. Taraxacum officinalis konnten durch Tiefpflügung, Tussilago farfarus sowie I u. II durch längere oder kürzere Austrocknung der „Ausläufer“ vernichtet werden. 200—300 kg/ha NaClO₂ gestreut oder eingepflügt, tötete alle Disteln, wobei nur ausnahmsweise schädliche Wrkg. auf die Ernte festgestellt werden konnte. (Tidsskr. Planteavl 48. 655—88. 1944. Staatl. Inst. f. Pflanzenkultur.) E. MAYER

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges. [Gampel], Basel, *Herstellung von Superphosphat in körniger Form*. Feingemahlene Phosphorite werden mit H₂SO₄ aufgeschlossen u. die halbf. Aufschlußmm. zuerst einer mechan. homogenisierenden Verarbeitung unterworfen, bis daraus eine teigig-pastenartige, noch mindestens 75° heiße M. entsteht, deren Geh. an freier Säure, als P₂O₅ berechnet, auf 11% oder weniger gesunken ist. Dann erst werden die sich im verkittenden Erstarrungszustand befindlichen MM. einer zerteilenden Behandlung in einer Körnungs-App. unterworfen. (Schwz. P. 230 707 vom 1/7. 1939, ausg. 17/4. 1944.) KARST

De Directie van de Staatsmijnen in Limburg, Heerlen, *Herstellung von Dicalciumphosphat und Calciumnitrat aus Rohphosphaten und Salpetersäure in einem Kreisprozeß*. Rohphosphate u. HNO₃ werden einer sauren CaO, P₂O₅, N₂O₅ u. H₂O enthaltenden Reaktions sg. in solchen Mengen zugefügt, daß das Phosphat nach der Gleichung $Ca_3(PO_4)_2 + 2 HNO_3 \rightarrow 2 CaHPO_4 + Ca(NO_3)_2$ umgesetzt wird, worauf das abgeschiedene CaHPO₄ bei Temp. von 100—120° u. das auskryst. Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O bei 10—15° abgetrennt wird. (Holl. P. 56 289 vom 25/9. 1941, ausg. 15/5. 1944.) KARST

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges. [Gampel], Basel, *Mischdünger*. Der Dünger besteht aus einem Gemisch von körnigen Nitrophosphat u. körniger Kaliumchlorid-Ammonitratmelze, wobei beide Kornarten ungefähr gleiche Größe aufweisen u. in bezug auf ihr Verh. gegen Feuchtigkeit u. auf ihre Lagereigenschaften gleichartig sind. Die Mischung enthält N, P₂O₅, K₂O u. CaO in leicht assimilierbarer Form. Der N ist sowohl in Ammoniak als auch in Nitratform vorhanden. (Schwz. P. 229 432 vom 9/7. 1942, ausg. 1/2. 1944.) KARST

Lista AG., Liestal, Schweiz, *Zerstäuber zum Zerstäuben trockener, fein gemahlener Pflanzenschutzpräparate*. (Schwz. P. 230 645 vom 17/12. 1941, ausg. 1/4. 1944.) M. F. MÜLLER

Arzola Vegyészeti K. F. T., Ungarn, *Verfahren zur Erhöhung der fungiciden Wirkung von kupferhaltigen Spritzflüssigkeiten* für die Bekämpfung von Pflanzenschädlingen. Der Fl. wird fein gemahlene Holzkohle u. bzw. oder Tierkohle gegebenenfalls zusammen (mit einem Netzmittel) zugesetzt. Auf 100 kg Fl. werden etwa 0,5 kg Kohle zugegeben. (F. P. 887 688 vom 13/11. 1942, ausg. 19/11. 1943.) M. F. MÜLLER

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

C. H. Mathewson, *Zukunftsmetalle. Möglichkeiten der Verwendung bisher ungebrauchlicher Metalle in der Zukunft.* Vf. gibt in einer Darst. des period. Syst. mit Anführung des prozentualen Vork. der einzelnen Elemente in der Erdrinde (Al=100 gesetzt) eine Übersicht über die zur Verfügung stehenden Metallmengen. Neben Aluminium u. Magnesium, die unter den Metallen ihrer Häufigkeit nach den 1. u. 6. Platz einnehmen (100 bzw. 26) werden bes. Verwendungsmöglichkeiten diskutiert für die Edelmetalle, Ge (0,00 000 001), Ga (0,00 000 001), In (0,00 000 001), Ti (8), Zr (0,32), Cr (0,45) u. die Lanthaniden ($\Sigma < 0,18$). Auch für alle übrigen Metalle werden Verwendungsmöglichkeiten in kürzerer Form diskutiert. Ferner wird eine kurze Übersicht über die Kristallstruktur der Metalle u. die damit zusammenhängenden mechan. Eig. gegeben. (Metal Ind. [London] 64. 150—52. 166—67. 17/3. 1944.) G. GÜNTHER

Paul Bastien, *Das Gießen von Metallen und Legierungen.* Die Gesetzmäßigkeiten über die Gießbarkeit der reinen Metalle, bin. u. tern. Legierungen werden erläutert. Gießbedingungen bei den Stählen u. der Einfl. kleiner Beimengungen. Abhängigkeit der Gießbarkeit von Viscosität u. Oberflächenspannung. Anwendung zur Unters. von Legierungen. (Rev. Métallurg. 40. 353—67. Dez. 1943.) SCHAAL

J. E. Hurst, *Entwicklung des Fliehkraftvergusses in Amerika.* Der Fliehkraftverguß ist bei der Massenherst. bes. zweckmäßig u. liefert gegenüber sonstigen Verff. höhere Ausbeute (65—90 gegenüber 50—65%). Vf. unterscheidet den Verguß mit Drehbewegung um die waagerechte bzw. senkrechte Achse unter Benutzung von Metallkokillen bzw. Metallkokillen oder Sandformen. Wenn eine große Anzahl gleichprofilierter Abgüsse hergestellt wird, ihre Form ein leichtes Herausnehmen aus der Kokille zuläßt, u. eine hohe Abkühlungsgeschwindigkeit empfehlenswert ist, sind Metallkokillen, wenn aber das Metall einen langen Strömungsweg hat, die Form nach dem Verguß zerschlagen werden muß, Abmessung u. Form der Abgüsse geändert werden sollen u. gleichmäßige Abkühlung des ganzen Querschnitts angestrebt wird, sind Sandformen zweckmäßiger. Es kann auch mit Kernen unter Drehbewegung bzw. unter Druck vergossen werden. Die Umdrehungsgeschwindigkeit N muß zum Halbmesser des Abgusses R in folgender Abhängigkeit stehen: $N = 1675/\sqrt{R}$. Ausführungsbeispiele u. Betriebserfahrungen verschieden. amerikan. Firmen werden besprochen. (Iron and Steel 17. 9—12. Okt. 1943.) POHL

L. L. Wyman und D. Basch, *Präzisionsguß. Anwendung des „lost-wax“-Verfahrens auf Massenproduktion.* Vf. beschreibt ein Verf. der Herst. von Gußformen für das Gießen bes. von kompliziert geformten Gußstücken aus schwer bearbeitbaren Legierungen. Hierbei wird unter Berücksichtigung von Schwunderscheinungen beim Erstarren u. Erkalten des Gußstückes ein Wachsmodell angefertigt, auf dieses eine dünne Schicht einer physikal. u. chem. äußerst beständigen, schnell abbindenden kiesel säurehaltigen Masse im Tauch- oder Spritzverf. u. schließlich weiteres billigeres Formmaterial aufgebracht. Aus der Form wird dann das Wachs durch Ausschmelzen oder Lösen entfernt u. in der Form das Metall gegossen. Die Herst. der Formen u. die Operation des Gießens (bes. Schleuderguß) werden an Hand von Abb. eingehend beschrieben. (Metal Ind. [London] 64. 219—20. 7/4. 1944.) G. GÜNTHER

F. Eriksen, *Der Guß von Metallplatten für das Heißrollen. Resultate nach dem Verfahren mit der flachen Kühltform.* Vf. beschreibt ein Verf. des Schnellgusses von Barren bzw. dicken Platten von Aluminium, Al-Legierungen, Zinklegierungen, Messing u. Kupfer, bei dem als Gußform ein schwenkbarer flacher Kasten dient, dessen Grundfläche aus einer Metallplatte besteht u. dessen elektr. heizbare Seitenwände abnehmbar sind. Die hiermit erhaltenen Gußkörper sind von bes. hoher Qualität (Freiheit von gasförmigen u. schlackenartigen Einschlüssen) u. von einer die Weiterverarbeitung erleichternden Form. (Metal Ind. [London] 64. 232—33. 14/4. 1944.) G. GÜNTHER

Fr. Holub, *Blick über die Gießerei.* Neuere Erkenntnisse über Perlit. (Železo Průmysl-Obchod-Nástroje Stroje-Technické Potřeby 26. 36—37. 25/1. 1944.) ROTTER

W. Davies und W. J. Rees, *Britischer Bestand an Sand für Stahlgußformen.* Zusammenfassung eines Aufsatzes über 5 engl. Sandgruben u. ihre Merkmale. Die Anforderungen an Sand für Gußformen sind gleichmäßige Körnung (0,3—1 mm), SiO₂-Geh. nicht unter 80%, Kaolin- bzw. Feldspatgeh. möglichst gering bzw. bis zu 10%, derartige Sandsteinbeschaffenheit, daß der zerkleinerte Stoff möglichst wenig zusammengesetzte Körner enthält u. die Quarzkörner in nicht gespanntem Zustand vorliegen. Ein kleiner Brauneisenteingeh. ist günstig. (Refractories J. 19. 236—37. Juli 1943.) POHL

Raymond Chavy, *Das Vergießen sehr dünner Werkstücke aus nichtrostendem Stahl für Zahnprothesen. Herstellungsmöglichkeit im laufenden Gießereibetrieb.* Zahnersatzteile

unterliegen starkem Angriff durch Speichel (meist alkal.), CO₂, Magensäure (HCl) u. Nahrungsbestandteile (organ. Säuren, S-Verbb., Salze). Die geforderten physikal.-mechan. Eigg. sind Härte (120—150 VICKERS-Einheiten), Druck- u. Biegefestigkeit, tiefer F., hoher elektr. Widerstand, mäßige Wärmeleitfähigkeit, gute Polierbarkeit u. gefällige Farbe. Die korrosionsfesten Mo- u. Ti-haltigen 18/8%ig. Cr-Ni-Stähle sind unbrauchbar, da sie beim langsamen Abkühlen der Abgüsse von 900 auf 400—500° Carbide ausscheiden, die ihre Widerstandsfähigkeit herabsetzen. Bestbewährt haben sich Ni-reiche Ni-Cr-Legierungen mit u. ohne Fe-Geh., bes. eine Ni-Cr-Mo-Legierung mit F. 1300°, Ausdehnungskoeff. $13 \cdot 10^{-6}$, Zugfestigkeit 45 kg/qmm, Dehnung 2—5%, Elastizitätsgrenze 25—28, BRINELL-Härte 130—140, Schnittfestigkeit 50—55 kg/qmm. Besonderheiten der Gießtechnik werden besprochen. Handarbeit ist vorzuziehen. Bes. Schwierigkeiten bietet die Auswahl des Formwerkstoffs, der bei gutem Ausdehnungsvermögen eine Widerstandsfähigkeit bis 1500° besitzen muß. Die sonst bei Au-Teilen benutzten CaSO₄-haltigen Formwerkstoffe ergeben bei dieser Temp. eine Gipszers., wobei die gebildeten SO₂-Gase eine gute Formausfüllung hindern. (Bull. Assoc. techn. Fond. 17. 49—54. Okt./Dez. 1943.) POHL

L. G. Whybrow Palethorpe, *Verstickung. Kastenhärtung von Stahl mittels Stickstoff*. Der Verstickung durch gasförmiges NH₃ werden fertige (wärmebehandelte u. mechan. bearbeitete) Stähle bei 500° während längstens 90 Stdn. (erreichbare Eindringtiefe 0,03—0,035 in. BRINELL-Härte 900—1100) ausgesetzt. Bestgeeignet sind 1,4 bis 1,8/0,9—1,3/0,1—0,25%ig. Cr-Al-Mo-Stähle mit 0,45—0,55, 0,35—0,45, 0,23—0,35 bzw. 0,1—0,25% C, Zugfestigkeit 70—90, 55—65, 40—55 bzw. 35—45 t/sq. in., Streckgrenze 70—90, 43—55, 28—42 bzw. 25—35 t/sq. in., Dehnung bei 2 in. Proben 10—16, 16—22, 22—30 bzw. 25—35%, Einschnürung 30—50, 45—55, 50—65 bzw. 55—70% u. Kerbzähigkeit 20—40, 30—50, 40—70 bzw. 50—90 ft/lb. Zur Verbesserung der Bearbeitbarkeit enthalten die Stähle mitunter S bzw. Se. Auch Cr-Ni-Mo-, Cr-Ni-V- u. austenit. Cr-Ni-Stähle werden, allerdings unter Erzielung geringerer Härte, wie oben verstickt. Nach FREY entsteht bei <580° u. geringer N-Aufnahme eine feste Lsg.; sonst wird der N als Fe₄N bzw. Fe₂N mit 5,9 bzw. 11,1% N gebunden. Zum Unterschied von einsatzgehärteten Oberflächen (Höchsthärte 650—700 BRINELL-Einheiten) ist der Härteabfall gegen den Kern zu bei der Verstickung schroffer. Höchste Härte wird erst nach Abtragung einer 0,001 in. Oberflächenschicht erreicht, wodurch aber die sonst gegenüber einsatzgehärteten Oberflächen größere Korrosionsermüdungsfestigkeit leidet. Höchste chem. Widerstandsfähigkeit haben grauverstickte Oberflächen. Unverstickt zu bleibende Abschnitte können verzinkt oder mittels ZnCl₂-Flußmittel überdeckt werden. Vernickelungen erfordern große Schichtstärken, um genügend wirksam zu sein. (Chem. Age 50. 11—14. 1/1. 1944.) POHL

A. N. Demjanetz und Je. M. Demjanetz, *Stufenweise Flotation von Kupfer-Zinkerzen*. (Vgl. C. 1911. II. 399.) Die Flotation verläuft derart, daß nach der ersten Stufe der Flotationsrückstand noch einmal zerkleinert u. flотиert wird. Es wurden dabei Kupferkonzentrate mit 60% Kupfer u. Zinkkonzentrate mit 80—84% Zink erhalten. Die Verluste an Begleitmetallen (Gold) sind bei dieser Verarbeitungsweise bedeutend geringer als bei einstufiger Flotation. (Цветная Металлургия [Nichteisen-Metallurg.] 16. Nr. 18/19. 36—37. Mai 1941.) TROFIMOW

J. W. Bryant, *Bronzeguß. Die Vorteile der Verwendung von Kokillen*. Vf. beschreibt das Verf. des partiellen Kokillengusses bei der Herst. von Bronzegußkörpern bes. mit starken Querschnittsverengungen. Bei diesem Verf. lassen sich die Vorteile des vollständigen Kokillengusses (permanent mould) mit denen des reinen Sandgusses vereinigen. (Metal Ind. [London] 64. 231. 14/4. 1944.) G. GÜNTHER

W. G. Mochrie, *Zinkrauch in der Gießerei*. Die schädliche Entw. von ZnO-Rauchen beim Gießen von Mn-Bronze kann durch Herabsetzung der Gießtemp. von 1090° auf 890° vermieden werden, ohne daß dabei die mechan. Eigg. u. die Struktur der Legierung merklich beeinflußt werden. (Foundry Trade J. 73. 71—72. 25/5. 1944.) HENTSCHEL

H. Sutton, *Nichteisenmetalle in feindlichen Kriegsflugzeugen. Brennstoff-, Öl- und Kühlwassertanks — Kupferlegierungen — Kolben*. Ergebnisse der Unters. von Leichtmetalltanks, Kupferlegierungensteilen u. Kolben aus in Feindeshand gefallenen deutschen u. italien. Flugzeugen hinsichtlich Zus. u. mechan. Eigg. der verwendeten Materialien. (Metal Ind. [London] 64. 278—80. 5/5. 1944.) G. GÜNTHER

B. J. Brajniskoff, *Hochfrequenzelektrothermie in der Technologie der Leichtmetalle*. (Vgl. C. 1944. II. 472.) Ausführliche Beschreibungen von Kondensatoröfen, Hochfrequenzöfen u. Hochfrequenzgeneratoren. (Light Metals [London] 7. 55—61. Febr. 1944.) G. GÜNTHER

Erich Meyer-Räbber und **Heinz Heberer**, *Herstellung und Erprobung eines Warmzerreißens für Leichtmetallproben*. Beschreibung des ausgearbeiteten Warmzerreißens für 120 mm lange Leichtmetallproben u. Temp. von 100—400°. Er diente zur Unters. von Kolbenringen aus Al-Si-Cu-Ni-Guß „Mahle 124“ u. der Al-Mg-Legierung „ML 39“ (Glühzeiten 0,5—60 Stdn.) u. hat sich bewährt. Vff. fanden dabei, daß die Warmfestigkeit des ersten sparstoffarmen Gusses bei 300° sogar etwas höher als bei der „ML 39“-Legierung ist. Nach längerer Glühzeit ist die Festigkeit etwas geringer u. die Dehnung viel höher. Die Festigkeit wird durch verschied. Vergütung wenig beeinflusst; auch verschied. Verpressung wirkt sich nicht aus. Höher vergütete Werkstoffe haben aber geringe Widerstandsfähigkeit gegen das Auslühen; so z. B. nahm die BRINELL-Härte von angelassenen bzw. abgeschreckten u. angelassenen Proben nach 60 Stdn. bei 300° von 87 bzw. 120 auf 66,5 bzw. 56 kg/qmm ab. (Gießerei 31. 69—75. Mai 1944.)

POHL

A. I. Beljajew und **I. Je. Nikulin**, *Elektrolytische Raffination von Aluminium nach der Zweischichtenmethode*. Es wurde das Verh. von Si-, Fe-, Cu-, Zn- u. Mg-Zusätzen bei dem elektrolyt. Raffinationsprozeß von Aluminium nach der Zweischichtenmeth. im schweren Elektrolyten untersucht u. festgestellt, daß ein Geh. bis zu 25% Si, 23% Cu, 22% Zn, 16% Mg, 8% Fe in der Anodenlegierung den Prozeß nicht stört u. keine Verunreinigung des kathod. Aluminiums hervorruft. Die gemessene Polarisationsspannung des Raffinationsprozesses von Aluminium ist höher als 0,5 Volt. (Цветная Металлургия [Nichteisen-Metallurg.] 16. Nr. 20. 29—32. Mai 1941.)

ТРОФИМОВ

S. B. Hirst, *Metallauslauf in Magnesiumgießereien*. Bewährte Vorbeugungsmaßnahmen. Vf. bespricht die Erscheinungsformen des Metallauslaufs in Magnesiumgießereien sowie akute u. präventive Schutzmaßnahmen für Belegschaft u. Betrieb. Bes. eingehend wird die Überwachung u. Reparatur der Schmelztiegel u. Öfen behandelt. (Metal Ind. [London] 64. 185—86. 24/3. 1944.)

G. GÜNTHER

—, *Probleme beim Schmelzen und Warmbehandeln von Magnesium*. Beschreibung von Einrichtungen für das Schmelzen, Warmhalten u. Gießen von Ultraleichtmetallen (Basis Magnesium) nach dem Spritzgußverf. u. Betrachtungen über die jeweiligen Vorteile der Anwendung schützender Ofenatmosphären (SO₂, CO₂, partiell verbranntes Kokereigas) oder des Schutzes der Badoberfläche durch schwimmende Salzschmelzen, bes. Alkalibichromate. (Light Metals [London] 7. 72—75. Febr. 1944.)

G. GÜNTHER

S. F. Dorey, *Radiologie in der Technik*. Verschiedene Untersuchungsmethoden. Zusammenfassender Überblick über die Anwendungen der Röntgen- u. γ -Strahlenradiologie zur Materialunters., bes. von Stählen. (Iron Coal Trades Rev. 148. 675—76. 5. Mai 1944.)

ERBE

—, *Röntgenstrahlen-Krystallanalyse*. Ihre Anwendung bei der Werkkontrolle. Überblick über die Meth. u. ihre Anwendungen, bes. in der Metallindustrie. Die Charakteristika von Röntgenaufnahmen u. die jeweilige Deutung sind in einer Tabelle zusammengestellt. (Metal Ind. [London] 62. 290—92. 7/5. 1943.)

ERBE

M. H. Chantry, *Wärmebehandlung von Metallen*. Fehlergebnisse bei der Wärmebehandlung von Metallen werden durch rasche Erhitzung, geringe Metallwärmeleitfähigkeit u. große Abmessungen der Werkstücke gefördert. Bisherige Betriebserfahrungen mit den von unten beschickten mechan. Rosten für Wärmebehandlungsöfen sind nicht günstig, was Vf. auf die Außerachtlassung nötiger Änderungen der Brennstoffkammerleistung zurückführt; diese Frage wird eingehend besprochen. Die Lebensdauer der feuerfesten Auskleidung (beste schott. Steine) betrug nach Eigenerfahrungen des Vf. bei Hand- bzw. mechan. Rostfeuerung 2 Jahre bzw. 5 Monate u. ließ sich im letzten Fall durch Verwendung eines Steins mit 28% SiO₂ u. 65 Al₂O₃ (gegenüber entsprechend 57 u. 37%) infolge Steigerung der Feuerfestigkeit bei 50 lb/sq. in Belastung von 1530 auf 1660° wesentlich erhöhen. Der höchste Ofenwirkungsgrad stellte sich bei Hand- bzw. mechan. Rostfeuerung auf 5—7,5 bzw. 15 höchstens 20% u. hat bei hochwertigsten Öfen 29% nicht überschritten. (Gas J. 243. (96.) 538—41. 26/4. 1944.)

POHL

Trott, *Blankglühen im Schutzgas mit Unterdruck*. Die Kombination des Glühens im Vakuum u. unter Schutzgasatmosphäre, d. h. das Glühen im Schutzgas unter geringem Druck, bietet gewisse Vorteile u. apparative Vereinfachungen u. verkürzt die Abkühlungszeit. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 41. (24.) 375. 10/10. 1943. Pforzheim.)

HENTSCHEL

K. Gottwein, *Preßluft als Kühlmittel bei spanabhebender Metallbearbeitung*. Die Anwendung von Preßluft kann für das Kühlen bei spanabhebender Bearbeitung im

allg. nicht empfohlen werden, da meist außer der kühlenden Wrkg. eine schmierende Wrkg. des Kühlmittels erforderlich ist. (Anz. Maschinenwes. 66. Nr. 22. 2. 27/5. 1944.)

FRICK

Wullhorst, *Die galvanische Abscheidung glänzender Metallüberzüge*. Zusammenfassende Betrachtung, unter Verwendung neuerer Literatur, über die Wirkungsweise u. Wartung von Glanz-Ni-, Cr-, Cd-, Ag-, Cu-, Zn- u. Messingbädern. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 41. 137—42. 10/4. 1943.)

DENGEL

A. Pollack, *Wie steht es mit der galvanischen Abscheidung von Wolfram?* An Hand einer kurzen Literaturübersicht wird festgestellt, daß das Problem einer galvan. Abscheidung von reinem W, möglichst bei gewöhnlicher Temp., noch ungelöst ist. (Schleif-, Polier- u. Oberflächentechn. B. 21. 81—82. Juni 1944.)

HENTSCHEL

—, *Galvanische Manganniederschläge. Bildung von Überzügen auf Kupfer, Messing, Eisen und Aluminium*. Bericht über die Unterss. von TERECHOW, REICHSTADT u. IWANOWA, die als günstigstes Bad für Mn-Ndd. 100 g/l MnSO₄, 75 g/l (NH₄)₂SO₄ u. 50 g Glycerin empfehlen, bei einer Temp. von 25° u. 10—15 Amp/dm². Nachteilig ist die zu hohe Anodenlöslichkeit. (Metal Ind. [London] 64. 268. 28/4. 1944.)

HENTSCHEL

Aug. Kufferath, *Die Hartverchromung*. III. *Die Technik des Hartverchromungsbades*. (II. vgl. C. 1944. II. 894.) Allg. Übersicht. (Schleif-, Polier- u. Oberflächen-technik 21. 45—47. April 1944.)

HENTSCHEL

T. E. Purcell und S. F. Whirl, *Schutz vor Laugenversprödung durch zusammengesetzte Phosphat-pH-Überwachung*. Die bei 26 Sterling-Kesseln beobachtete Laugenversprödung des Werkstoffs (20 Kessel waren sehr stark geschädigt) erfolgte trotz Einhaltung der in Amerika genormten Schutzmaßnahmen u. bewog Vff. zu Sonderunterss. mit Hilfe des Prüfgeräts nach SCHROEDER, BERK u. O'BRIEN. Die Proben bestanden aus kalt- bzw. warmgewalztem SAE-1020- u. -1112-Stahl- bzw. Fe-Blech u. versagten bei 3 bis 5 p. p. m. OH-Geh. in 95 Tagen, während bei 1 p. p. m. nach 175 Tagen keine Laugenversprödung eintrat. Diese Beobachtung führte zur Ausarbeitung eines Schaubilds der Abhängigkeit zwischen PO₄-Konz. u. pH, auf Grund dessen sich die nötige Phosphatbehandlung (d. h. zulässige OH-Konz.) u. das jeweilige Verh. des Werkstoffs voraus-sagen läßt. Die theoret. Grundlagen des zusammengesetzten PO₄-pH-Überwachungs-verf. u. der Mechanismus der Laugenversprödung nach Ansicht verschied. Forscher werden besprochen. Die OH-Best. erfolgte nach verschied. Verf., wobei sich ein abgeändertes WINKLER-Verf. am besten bewährt hat. Danach wird statt BaCl₂ S₂Cl₂ benutzt u. das Phenolphthalein in den von SCHROEDER u. FELLOWS (vgl. Trans. Amer. Soc. mechan. Engr. 54. [1932.] 213) für den Purpurindicator angegebenen Mengen zugesetzt, wonach die Lsg. zum Sieden erhitzt, abgekühlt u. mit 0,02-n. Säure titriert wird. Im Vgl. zum A. P. H. A.-Verf. (Doppeltitration mit Phenolphthalein u. Methylorange) betragen die Schwankungen der Analysenzahlen in 84,1% der Fälle nur ± 2 p. p. m. (in 47,9% der Fälle wurde völlige Übereinstimmung beobachtet), während sie nach dem WINKLER-Verf. (BaCl₂ u. Phenolphthalein) um 4—8 p. p. m. höher lagen. (Beama J. Brit. electr. Ind. 51. 107—11. 137—40. April 1944. Pittsburgh, Pa., Duquesne Light Co.)

POHL

E. Jaudon, *Untersuchungsverfahren für Oberflächenreaktionen*. Theoret. Grundlagen des elektr. Verf. zur Überwachung des Reaktionsverlaufs auf der Metalloberfläche. Als sein Vorteil bes. gegenüber der Korrosionsunters. durch Best. der Gewichtsänderungen ist die Möglichkeit genannt, die Rkk. im Anfangsstadium zu überwachen. Es wurde mit einem Element: gesätt. Kalomelektrode/KCl/Metallprobe zur Unters. von phosphatiertem u. blankem Fe bzw. 13/8% ig. Cr-Ni-Stahl benutzt. Hierbei zeigte es sich, daß nicht die Angriffsweise, sondern nur die -geschwindigkeit geändert wird. Die Verlangsamung der letzteren in Ggw. einer Phosphatschutzschicht äußert sich nur verhältnismäßig kurze Zeit. Beim Anritzen des Phosphatfilms tritt eine Angriffs-lokalisierung ein. Beim Stahl nahm die negative Spannung zuerst stark zu u. blieb dann unverändert. (Mét. Corrosion Usure 19. (20.) 12—17. Jan. 1944.)

POHL

W. Wiederholt, *Korrosion von Metallen durch Bestandteile von Kunstharzpreßstoffen*. Vortragsbericht. Im wesentlichen ident. mit der C. 1943. II. 666 referierten Arbeit. (Kunststoffe 33. 67—68. März 1943.)

KLEVER

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Abdichten von Gußstücken*, bei dem eine Lsg. vermittels Unterdruck in die Poren der Gußstücke eingebracht u. anschließend aus der Lsg. feste Bestandteile in den Poren der Gußstücke abgelagert werden, dad. gek., daß die Gußstücke unter Anwendung von Unterdruck mit einer Lsg. eines indifferenten polymeren organ. Stoffes in einem Gemisch von mindestens zwei Lösungsm. verschied. Flüchtigkeit behandelt werden, worauf sie zu-

nächst in Luft bei gewöhnlicher Temp. getrocknet u. anschließend bis zum vollständigen Verdampfen der Lösungsm. erwärmt werden. (Schwz. P. 229 014 vom 18/3. 1942, ausg. 16/12. 1943. D. Prior. 31/12. 1938.) M. F. MÜLLER

Rudolf Schmidt, Wien, *Erhöhung der Festigkeit von dünnen Blechen, Stangen oder Drähten aus Metall*. Man unterwirft die Gegenstände einer kalten Verdrehung unter gleichzeitiger Anlegung einer achsialen Druckspannung, die jedoch die Fließgrenze des Materials nicht überschreiten darf. Das Verf. dient vor allem zur Vorbehandlung von Stäben u. Drähten zum Eisenbetonbau. (Dän. P. 61 626 vom 16/4. 1940, ausg. 29/11. 1943. D. Prior. 18/4. 1939.) J. SCHMIDT

J. A. Schenkels, Solingen, *Herstellung von Messern aus rostfreiem Stahl*. Das Klingennmaterial wird zunächst von etwa 1100—1200° bis auf Raumtemp. allmählich abgekühlt, dann in austenit. Zustand, also noch weich, fertig geschmiedet u. darauf bei einer Temp. in der Nähe ($\pm 50-70^\circ$) der Temp., die zur Martensitbildg. führt, in einer Kohlemischung gehärtet. Man erhält Messer mit guten Schneideigenschaften. (Dän. P. 61 165 vom 16/5. 1940, ausg. 26/7. 1943. D. Prior. 17/6. 1939.) J. SCHMIDT

E. H. Schwarz, Zürich, Schweiz, *Stahllegierung, besonders für Fräswerkzeuge, Matrizen u. dgl.*, durch einen Geh. von 0,25—1,3% C, 2—16% Cr, 3—6% W, 0,25—2,5% Mo, 0,25—6% Co u. 0,25—3% Ta u. gegebenenfalls geringen Mengen Mn, Si oder V. Durch den Ta-Zusatz werden die Gußeigg. des Stahles weitgehend verändert, so daß ohne Schwierigkeiten scharfkantige Werkzeuge hergestellt werden können, ohne daß es einer besonderen Nachbearbeitung bedarf. (Schwed. P. 108 575 vom 22/7. 1939, ausg. 28/9. 1943. Schweiz. Prior. 25/7. 1938.) J. SCHMIDT

Caro-Werk G. m. b. H., Wien, (Erfinder: G. Bühler), *Lagermetall*, bestehend aus einer über 70% Zn enthaltenden Legierung, gekennzeichnet durch einen Geh. von 0,1—1,5% P. Z. B. erhält eine Legierung aus 92% Zn, 3% Al u. 5% Cu durch Ersatz von 0,6% Zn durch P bessere Laufeigenschaften als guter Rotguß. (Schwed. P. 108 805 vom 7/2. 1941, ausg. 19/10. 1943. D. Prior. 21/2. 1940.) J. SCHMIDT

Lin de Righetti, Frankreich, *Lötverfahren*. An der Lötstelle werden bei der Fertigung des einen zu lötenden Gegenstandes bereits vorgesehene Teile so gebogen, daß ein Näpfchen entsteht, in das das Lot eingebracht wird. In das geschmolzene Lot wird dann der andere zu lötende Gegenstand eingesetzt. Das Verf. ist bes. geeignet beim Löten von Cu u. Al. (F. P. 880 477 vom 21/11. 1941, ausg. 26/3. 1943.) VIER

Richard Braun, Stuttgart, *Lötzwischenlage bei Schlitzlötungen*. In der Zwischenlage ist als Grundmetall Metall von höherem F. als dem des Lötmetalls, z. B. bei Cu als Lötmetall Ni oder Fe, vorhanden u. so angeordnet, daß es an der Oberfläche der Zwischenlage in Feldern zutage tritt, wobei die Gesamtfläche, mit der das Lötmetall an der Oberfläche der Zwischenlage beteiligt ist, größer ist als die des Grundmetalles. Hierdurch wird eine zusammenhängende Lötverb. erzielt. (Schwz. P. 227 635 vom 2/12. 1941, ausg. 16/9. 1943. D. Prior. 13/9. 1941.) VIER

Alexander Clavel, Basel, *Lot für Werkstücke aus Aluminium*, dad. gek., daß es Sn, Cd u. Ag enthält. — Es kommen vorzugsweise Lote mit je bis zu 45% Sn u. Cd u. 10—20 Ag in Betracht. Ein geeignetes Lot besteht z. B. aus je 42 Sn u. Cd u. 16 Ag. Das Lot ist korrosionsfest u. eignet sich vorzugsweise für Lötungen an Kabeln, bes. an Unterwasserkabeln. (Schwz. P. 229 466 vom 2/10. 1941, ausg. 1/2. 1944.) GEISSLER

Alexander Clavel, Basel, Schweiz, *Löten von Folien aus Aluminium und Aluminiumlegierungen*, dad. gek., daß die zu verbindenden Folien auf einer erwärmten Unterlage unter Verwendung eines Bi, Pb, Sn, Cd u. Ag enthaltenden Lotes miteinander verlötet werden. — Es kommt z. B. ein Lot in Frage, das 55—57,5% Bi, 6,9—12 Pb, 20 bis 20,6 Sn, 8—9,2 Cd u. 5—5,8 Ag enthält. Mit dem Lot, das bei etwa 120° schmilzt, können auf einer bis 90° erwärmten Unterlage Folien bis herab zu 7/1000 mm Stärke gelötet werden. (Schwz. P. 227 636 vom 6/5. 1942, ausg. 16/9. 1943.) GEISSLER

Jaques Steiger und **Paul Culioli**, Frankreich, *Bemustern von Aluminium und seinen Legierungen*. Al wird in bekannter Weise oxydiert, gefärbt u. nachbehandelt. Dann wird auf die Stelle, die das Muster darstellen sollen, eine Deckschicht, z. B. aus Paraffin aufgebracht. Die abgedeckten Stellen werden durch die nachfolgende Laugenbehandlung nicht angegriffen, während sonst die gefärbte Schicht entfernt wird u. so das Muster zutage tritt. (F. P. 881 232 vom 16/12. 1941, ausg. 19/4. 1943.) VIER

Mannesmannröhren-Werke, Düsseldorf, *Plattieren von Röhren*. Das Verf. des Hauptpatents, wonach die Plattierschicht durch ein Gas gegen das zu plattierende Rohr gepreßt wird, wird angewendet zum Plattieren von Stahlrohren mit korrosionsfestem Stahl, z. B. austenit. Cr-Ni-Stahl. Dabei wird bei einer Temp. von etwa 1300° plattiert. (It. P. 395 016 vom 19/12. 1941. D. Prior. 24/12. 1940. Zus. zu It. P. 392 177; G. 1944. I. 1463.) VIER

IX. Organische Industrie.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf, *Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Behandlung von flüssigen organischen Verbindungen mit flüssigen chemischen Mitteln* im abgemessenen Mengenverhältnis, dad. gek., daß man 1. das chem. Mittel u. den zu behandelnden organ. Stoff in einem kühlbaren Behälter auf einem mit mindestens 500 Umdrehungen je Min. rotierenden Teller, der am äußeren Rande u. in einem Abstand davon mindestens zwei senkrechte, oben nach innen umgebogene Begrenzungswände besitzt, die mit auswechselbaren, bei benachbarten Wänden gegeneinander versetzten Düsen versehen sind, unter ständigem Zu- u. Ablauf umsetzt; — 2. die Umsetzung unter Hindurchleiten trockener Kühlluft ausführt. — Zeichnung (Schwz. P. 229 415 vom 2/5. 1942, ausg. 17/1. 1944. D. Prior. 28/5. 1941.)

M. F. MÜLLER

○ Texas Co., New York, übert. von: Arthur R. Goldsby und Ernest F. Pevere, Beacon, Louis A. Clarke, Fishkill, und George B. Hatch, Beacon, N. Y., V. St. A., *Alkylieren von Kohlenwasserstoffen*. Ein Gemisch von Olefinen u. überschüssigen niedrigsd. Isoparaffinen wird mit starker H₂SO₄ behandelt, wobei Alkylierung der Isoparaffine stattfindet; die gebrauchte Säure wird von den Reaktionsprodd. abgetrennt. Wenigstens einen Teil der gebrauchten Säure bringt man, um sie von absorbierten Olefinen zu befreien, mit olefinfreien Isoparaffinen zusammen u. führt dann die Mischung der Isoparaffine u. der von der Säure abgetrennten KW-stoffe dem Alkylierungsgefäß zu. (A. P. 2256 450 vom 18/6. 1938, ausg. 16/9. 1941. Ref. nach „Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 16/9. 1941.)

BEIERSDORF

○ Pure Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: Carlisle M. Thacker, Toledo, O., V. St. A., *Überführung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen in Olefine*. Niedrigsd. paraffin. KW-stoffe werden in Olefine mit der gleichen Zahl von C-Atomen durch Erhitzen mit einem Katalysator übergeführt, der durch Imprägnieren von Kieselsäuregel mit einer Lsg. von Cu-Wolframat, Trocknen u. Zers. mit Luft bei erhöhter Temp. hergestellt ist. (A. P. 2 242 488 vom 10/12. 1937, ausg. 20/5. 1941. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/5. 1941.)

NOUVEL

○ Sinclair Refining Co., New York, N. Y., übert. von: Harold J. Baker, jr., Flossmoor, Ill., und William Mendius, Munster, Ind., V. St. A., *Polymerisieren von Olefinen*. Olefine werden in der Gasphase über Katalysatoren bei Temp. bis zu etwa 265° polymerisiert, wobei das Umsetzungsgemisch auch höhere normalerweise gasförmige Olefine enthalten soll. Das Reaktionsprod. wird kondensiert u. stabilisiert. Die Restgase der Stabilisierung, die arm an höheren Olefinen sind, werden in die Polymerisationszone zurückgeleitet. (A. P. 2 242 771 vom 23/6. 1937, ausg. 20/5. 1941. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/5. 1941.)

J. SCHMIDT

○ Phillips Petroleum Co., übert. von: Thomas G. Strickland, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Nichtspaltende katalytische Hydrierung von Olefinen*. Die Olefine werden in einer 1. Stufe über einen bereits geschwächten Kontakt aus Ni, Cu u. Al auf Trägern von den nicht aus KW-stoffen bestehenden Verunreinigungen befreit u. dann in einer 2. Stufe über einem frischen Katalysator der gleichen Zus. nichtspaltend hydriert. Vor der 2. Stufe setzt man soviel gesätt. KW-stoffe zu, daß das Verhältnis von gesätt. zu ungesätt. KW-stoffen 1 : 1—10 : 1 beträgt. Die Kontakte sollen 0,3—1 lbs. Katalysator je Gall. Trägermaterial enthalten u. 5—25% der Kontaktmetalle als Al u. 10—50% als Cu aufweisen. (A. P. 2 242 627 vom 12/11. 1938, ausg. 20/5. 1941. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/5. 1941.)

J. SCHMIDT

Donau Chemie A. G., Wien, (Erfinder: O. Fruwirth), *Herstellung von Perchloräthylen, gegebenenfalls zusammen mit Tetrachlormethan*. Aliphate KW-stoffe oder deren Halogenverbb., die vergasbar sind (mit Ausnahme von n-Butan u. Butylen), werden mit etwa der theoret. Menge Cl₂ bei 300—800°, bes. bei 500—600°, in Ggw. großoberflächiger Stoffe umgesetzt. Z. B. wird Propan mit Cl₂ bei 550° umgesetzt. Die Ausbeute an Perchloräthylen u. Tetrachlormethan entspricht 90% der Theorie. Mit n-C₄-KW-stoffen wird hauptsächlich Hexachlorbutadien erhalten. (Schwed. P. 108 137 vom 12/9. 1942, ausg. 10/8. 1943. D. Prior. 15/9. 1941.)

J. SCHMIDT

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, *Herstellung von Hexachlorbutadien*. Ein Gemisch aus 1,1,2,3,4,4-Hexachlorbutan u. a. Chlorkohlenwasserstoffen (erhalten bei der Dest. des techn. Tetrachloräthans) wird nach Abtrennung der niedrig- u. höchstd. Anteile chloriert u. dann der HCl-Abspaltung unterworfen. — 16 (kg) Tetrachloräthanrückstände (enthaltend 60% Hexachlorbutan) werden mit 25 l Kalkmilch (20%ig) 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht u. dann fraktionierend destilliert. Die hochsd. Fraktion wird in Ggw. von 10 g Eisenchlorid bei 70—80°

chloriert u. anschließend zur HCl-Abspaltung auf 170° erhitzt. Chlorierung u. HCl-Abspaltung werden mehrmals wiederholt. Das Endprod. enthält 7 *Hexachlorbutadien* u. 2,5 *Hexachloräthan*. (Schwz. P. 228 370 vom 3/6. 1940, ausg. 1/11. 1943. Zusatz zu Schwz. P. 207 500; C. 1940. II. 3762.)

MÖLLERING

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M., *Nutzbarmachung der fühlbaren und latenten Wärme von Gasen*, die aus der katalyt. Umwandlung von Methanol in Formaldehyd stammen. Die überhitzten Dämpfe, die aus dem Reaktionsraum kommen, geben einen Teil ihrer Wärme an einen Heizkessel ab u. werden dann in das wss. Kondensationsprod. geleitet, derart, daß die abgegebene Wärme unmittelbar auf einen Wärmeaustauscher übertragen u. das Kondensationsprod. evakuiert wird. Zeichnung. (Belg. P. 449 988 vom 1/4. 1943, Auszug veröff. 13/1. 1944. D. Prior. 4/4. 1942.)

NOUVEL

Eastman Kodak Co., übert. von: Frederick J. Hopkinson, Rochester, N. Y., V. St. A., *Ketene*. Man führt von einem ketenisierbaren Ausgangsstoff durch Erhitzen auf 500 bis 1000° nur $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{3}$ in Ketene über, indem man das Erhitzen durch Berührung mit Heizgasen so abstuft, daß es im Anfang u. gegen das Ende geringer ist als an einem Zwischenpunkt. Dann wird das Keten zusammen mit dem nichtumgewandelten Stoff in einem Wärmeaustauscher im Gegenstrom mit Dämpfen des ketenisierbaren Stoffes gekühlt, deren Kp. nicht wesentlich höher ist als der des nichtumgewandelten Stoffes, wobei eine Unterkühlung des Reaktionsgemisches vermieden werden soll. Durch weiteres Kühlen wird das Reaktionsgemisch kondensiert, das Keten abgetrennt u. das in der Fl. noch gelöste Keten durch Erhitzen abgetrieben. (A. P. 2 258 985 vom 5/1. 1937, ausg. 14/10. 1941. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 14/10. 1941.)

NOUVEL

Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Akt.-Ges. [Gampell], Basel, *Herstellung von Ameisensäure* durch Spaltung von *Ameisensäureestern tertiärer Alkohole in Olefine* u. *Ameisensäure* durch Erhitzen gemäß dem Verf. des Hauptpatents, dad. gek., daß man das bei der Spaltung entstandene Olefin mit H₂SO₄ von 30—70% verestert u. die den Ester u. tert. Alkohol enthaltende Reaktionsfl. mit W. behandelt u. mit einem wasserschwerlös. bzw. wasserunlös. Lösungsm. für den tert. Alkohol auswäscht, wonach man die abgetrennte Lösungsm. u. Alkohol enthaltende Waschfl. in die Komponenten zerlegt, dann den A. durch Einw. von CO in Ggw. von Katalysatoren in Ameisensäureester verwandelt u. letzteren wiederum durch Erhitzen in *Ameisensäure* u. Olefin spaltet. Die beim Aufarbeiten anfallende verd. H₂SO₄ wird wieder konz. u. zu einer neuen Hydratation des Olefins in der vorhergehenden Stufe des Verf. verwendet. Die Veresterung des Olefins geschieht mit einer H₂SO₄ von 40—60%. Den Alkohol verwandelt man durch Einw. von CO in Ggw. von Katalysatoren unter Druck in Ameisensäureester. Die Behandlung der Rk.- u. Waschfl. wird ununterbrochen in hintereinandergeschalteten Kolonnen durchgeführt, derart, daß man in einer ersten Waschkolonne die Reaktionsfl. mit W. behandelt u. gleichzeitig mit dem Lösungsm. im Gegenstrom auswäscht u. daß man in einer weiteren Kolonne die abgetrennte, Alkohol u. Lösungsm. enthaltende Waschfl. durch fraktionierte Dest. in die Komponenten zerlegt. In der Kolonne, in welcher man Lösungsm. u. Alkohol durch Dest. trennt, erzeugt man durch Behandlg. des tert. Alkohols mit Alkalihydroxyd, gleichzeitig mit dem Abdest. des Lösungsm., Alkalialkoholat, welches bei der Bldg. des Esters aus dem Alkohol u. CO katalyt. wirkt. (Schwz. P. 227 917 vom 15/3. 1940, ausg. 1/10. 1943. Zus. zu Schwz. P. 222 245; C. 1943. I. 1417.)

M. F. MÜLLER

Soc. An. des Établissements Émile Gazagne, Frankreich, *Rektifikation ternärer azeotroper Gemische, besonders von Äthylacetat, Wasser und Äthylalkohol*. Man führt die Rektifikation in einer einzigen Kolonne durch, wobei das Kopfdestillat kondensiert, durch W.-Zusatz in eine obere acetatreiche u. eine untere alkoholreiche Schicht zerlegt wird. Die acetatreiche Schicht wird oben auf die Kolonne aufgegeben, während die alkoholreiche unterhalb der Zuführungsstelle für das tern. Gemisch eingeführt wird. Von einem der oberen Böden wird dann Äthylacetat u. etwas tiefer A. abgezogen. Unten läuft aus der Kolonne das überschüssige W. ab. (F. P. 890 640 vom 5/10. 1942, ausg. 14/2. 1944.)

J. SCHMIDT

Ernst Komm und Firma Theodor Schlüter sen., Dresden, *Herstellung fester Milchsäurepräparate* durch Umsetzung von Metallverbb. in der Wärme mit mehr Milchsäure als zur Bldg. neutraler Lactate erforderlich ist, dad. gek., daß 1. Gemische von verd., an sich zur Verfestigung nicht befähigter Milchsäure, wie sie vorteilhaft bei der Vergärung von Kohlenhydraten entsteht, mit entsprechenden Metallverbb. bis zur Entziehung eines kristallisierbaren Prod. konzentriert werden; — 2. ein Gemisch verd. Milchsäure mit Lactat, welches durch Zusatz von nur soviel Zersetzungssäure zu Lactat-

lsgg. hergestellt wird, daß mindestens eine zur Verfestigung der gebildeten u. danach konz. Milchsäure ausreichende Lactatmenge verbleibt. — 140—160 (kg) 40—50% ig. Milchsäure werden mit 5 CaCO₃ versetzt, wobei sich dieses unter CO₂-Entw. auflöst. Danach wird unter Vakuum bei 40—50° auf 100—110 kg eingedickt u. zur Krystallisation gebracht. (D. R. P. 745 526 Kl. 12o vom 5/10. 1939, ausg. 19/4. 1944.)

M. F. MÜLLER

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Glutarsäure*, dad. gek., daß man 1,5-Pentandiol der Formel HO·(CH₂)₃·OH mit einer mindestens 50% ig. HNO₃ bei höchstens mäßig erhöhter Temp. oxydiert. Die HNO₃ enthält vor teilhaft etwas HNO₂. — Zu 500 Teilen HNO₃ von 40° B_e läßt man unter Rühren bei 25—30° 104 Teile 1,5-Pentandiol langsam zulaufen u. rührt noch einige Zeit nach. Nach dem Neutralisieren mit NaOH wird im Vakuum bei 70—80° eingedampft. Durch Extraktion des Rückstandes mit Methanol, Tetrahydrofuran u. dgl. wird die entstandene *Glutarsäure* in fast farblosen Krystallen erhalten. (Schwz. P. 228 927 vom 11/5. 1942, ausg. 16/12. 1943. D. Prior. 13/6. 1941.)

M. F. MÜLLER

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Nitrilen* aus Gemischen von NH₃ u. aus bei gewöhnlicher Temp. festen Carbonsäuren oder deren stickstoffhaltigen funktionellen Derivv. durch Überleiten in Dampfform über wasserabspaltende Katalysatoren bei Temp. zwischen 300 u. 550°, dad. gek., daß man eine Mischung der Ausgangsstoffe mit W. verwendet, deren F. unter dem der Carbonsäure oder deren funktionellen Derivaten liegt. Man verwendet z. B. eine Mischung, deren F. unter 100° liegt; bes. wendet man einen Überschuß an NH₃ an. — In ein Gemisch von 2400 (Teilen) *Adipinsäure* u. 600 W. leitet man so lange NH₃ ein, bis eine klare Fl. bzw. Schmelze entstanden ist. Das Gemisch, das bei 77° schmilzt, besteht aus etwa 20% W., 75% *Adipinsäure* u. 5% NH₃. Man bringt das Gemisch in einen Verdampfer u. leitet die Dämpfe zusammen mit dem sechs- bis achtfachen Überschuß der theoret. benötigten Menge NH₃ bei 350° über einen aus Borphosphat bestehenden Katalysator. Das so erhaltliche *Adipinsäurenitril* hat einen Reinheitsgrad von 98—99%. (Schwz. P. 230 068 vom 27/3. 1942, ausg. 1/3. 1944. D. Prior. 14/12. 1940.)

M. F. MÜLLER

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Di-n-propyläther- ω , ω' -dicarbonsäure*, dad. gek., daß 1. man γ -Butyrolacton (I) mit höchstens der äquimol. Menge Alkalihydroxyd in der Hitze umsetzt u. die Dicarbonsäure durch Ansäuern in Freiheit setzt; — 2. man das Gemisch aus der gesamten Menge I u. Alkalihydroxyd erhitzt; — 3. man zunächst einen Teil des I mit mehr als der ihm äquimol. Menge Alkalihydroxyd umsetzt u. erst nach erfolgter Umsetzung zum Dialkalisalz der Oxybuttersäure den Rest des γ -I hinzufügt u. bis zur Beendigung der Rk. weitererhitzt. — 437 (Gewichtsteile) I vermischt man unter kräftigem Rühren u. unter Erwärmen auf etwa 100° mit 1356 40% ig. NaOH. Die entstandene Lsg. wird eingedampft, der feste Rückstand zerkleinert u. im Vakuum bei 200° getrocknet. Die erhaltene Ätherdicarbonsäure bildet farblose, in W., A. u. Ae. leichtlösl., in KW-stoffen schwerer lösl. Krystalle, F. 81°. Kp._{1,1-1,2} 196—223°. Sie dient als Zwischenprod. für die Herst. von Kunststoffen. (Schwz. P. 230 500 vom 27/5. 1942, ausg. 16/3. 1944.)

M. F. MÜLLER

○ Coals and Chemical Ltd., Los Angeles, Calif., übert. von: Alexander S. Ramage, Detroit, Mich., V. St. A., *Herstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Olefinen*. Niedere Olefine werden in der Dampfphase bei etwa 1 at u. etwa 560—650° mit etwa 10—30% Dampf u. etwa der gleichen Mengen CO wie Olefindampf u. W.-Dampf zusammen über fein verteiltes Fe geleitet. Neben aromat. KW-stoffen werden auch niedrigsd. Alkohole gebildet. (A. P. 2 242 836 vom 7/6. 1937, ausg. 20/5. 1941. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/5. 1941.)

J. SCHMIDT

○ Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Alexander N. Sachanen und Arlie A. O'Kelly, Woodbury, N. J., V. St. A., *Alkylieren von aromatischen Kohlenwasserstoffen*. Für die Alkylierung von aromat. KW-stoffen vom Kp. des Bzl. mit Olefinen bei etwa 400—600° wird ein Katalysator aus SiO₂ u. Al₂O₃ verwendet. Es wird bei erhöhtem Druck gearbeitet. (A. P. 2 242 960 vom 27/8. 1939, ausg. 20/5. 1941. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/5. 1941.)

J. SCHMIDT

Knoll A. G. Chemische Fabriken, Ludwigshafen a. Rh., *Leicht lösliches Salz der 4-Aminobenzolsulfonylaminomethansulfonsäure*. Die Säure wird mit der äquimol. Menge Triäthanolamin behandelt. (Belg. P. 450 539 vom 8/5. 1943, Auszug veröff. 15/2. 1944. D. Prior. 12/5. 1942.)

NOUVEL

Cilag, Chemisches Industrielles Laboratorium A. G., Schaffhausen, *Darstellung von p-Aminobenzolsulfonylthioharnstoff*, dad. gek., daß man ein *p-Acylaminobenzolsulfonamid* (I) mit HCN behandelt u. den dabei erhaltenen *p-Acylaminobenzolsulfonylthioharnstoff* durch Einw. eines hydrolysierenden Mittels in den *p-Aminobenzolsulfonyl-*

thioharnstoff überführt. — 100 g I (Acetyl) werden in einer Lsg. von 200 g K-Rhodanid in 2 l W. suspendiert. Unter Rühren wird HCl zugesetzt. Danach wird 2 Stdn. gerührt u. im Vakuum zur Trockne eingedampft. Die entstandene Thioharnstoffverb. wird in NaOH gelöst u. mit Essigsäure ausgefällt. (Schwz. P. 2.0 069 vom 2/9. 1942, ausg. 1/3. 1944.) M. F. MÜLLER

Bata A. S., Böhmen-Mähren, *Herstellung von Cyclohexanonoxim aus Cyclohexanon* u. einer Lsg. von *Hydroxylaminsulfonat* durch Einw. bei Temp. unterhalb 70°, z. B. bei 20—30°. Das Oxim wird aus einer sauren Lsg. von $p_H = 4,5 - 6,0$, bes. bei $p_H = 5$ gefällt. Die Regelung des p_H -Wertes geschieht mit Carbonaten oder Bicarbonaten, z. B. mit Na_2CO_3 , wasserfrei. Das Oxim hat den F. 87—88°. (F. P. 889 047 vom 14/12. 1942, ausg. 29/12. 1943. Schwz. Prior. 15/12. 1941.) M. F. MÜLLER

Bata A. G., Böhmen-Mähren, *Herstellung von Isoximen (Lactamen) durch Umlagerung von Oximen* in schwefelsaurer Lsg. in Ggw. von freiem SO_2 . — In 180 g Oleum mit 1% freiem SO_2 werden 100 g *Cyclohexanonoxim* unter Kühlung gelöst. Diese Lsg., läßt man tropfenweise langsam durch ein Glasrohr von 20 mm Durchmesser fließen, das durch ein sd. W.-Bad von außen beheizt wird. Dabei findet die Umlagerung statt. (F. P. 889 048 vom 14/12. 1942, ausg. 29/12. 1943. D. Prior. 16/12. 1941.) M. F. MÜLLER

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Herstellung des Cyclohexan-carbonsäurechlorids*, dad. gek., daß man *Cyclohexan* mit einer den Rest $\cdot COCl$ abgebenden Verb. unter Bestrahlung mit kurzwell gem Lcht unterhalb des Kp. des Cyclohexans umsetzt. Zur Umsetzung geeignet ist z. B. Phosgen. Man kann die Umsetzung auch in Ggw. von geringen Mengen an tert. Amin-en, Percxyden, Aktivkohle oder anderen Stoffen, die die Rk. des Phosgens begünstigen, vornehmen. — Ein Gemisch von 23,3 (Gewichtsteilen) *Cyclohexan* u. 41 *Phosgen* wird bei einer mittleren Temp. von -10° mit kurzwelligem Licht 8 Stdn. lang bestrahlt. Dabei entsteht das *Cyclohexancarbonsäurechlorid* oder *Hexahydrobenzoylchlorid*, $Kp_{18} 75-79^\circ$. (Schwz. P. 228 931 vom 17/7. 1942, ausg. 3/1. 1944.) M. F. MÜLLER

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kohlensäuremischestern des 1,2-Di-(p-oxyphenyl)-1,2-diäthyläthylens* (I). Dieses wird gegebenenfalls auch in Form seiner Salze mit Chlorkohlensäureestern umgesetzt, oder man verestert den Chlorkohlensäureester von I mit Alkoholen oder Alkoholaten, oder man geht von den Kohlensäuremischestern des 1,2-Di-(p-oxyphenyl)-1,2-diäthyläthanolis aus u. führt diese in die Äthylenverb. durch Behandlung mit wasserabspaltenden Mitteln über. 13,4 g I werden in 22 ccm Pyridin gelöst u. bei 70' langsam mit 20 g Chlorkohlensäure-äthylester versetzt. Danach wird 2 Stdn. lang bei 70—75' erhitzt u. anschließend in 300 ccm Eiswasser gegossen. Das ausgefallene Prod. wird abgetrennt u. mit 2,5% ig. HCl mehrmals gewaschen. Der Ester kryst. aus A. (F. 118°). (F. P. 887 719 vom 22/7. 1941, ausg. 22/11. 1943. D. Prior. 11/2. 1939.) M. F. MÜLLER

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Dekahydro- β -naphthol* durch katalyt. Hydrierung von β -Naphthol bei erhöhter Temp. u. hohem Wasserstoffdruck in flss. Phase, dad. gek., daß man 1. das β -Naphthol über den fest angeordneten Katalysator laufen läßt; — 2. im Schmelzfluß hydriert; — 3. in Ggw. eines Lösungsmittelgemisches aus Alkoholen u. KW-stoffen arbeitet. Als Katalysatoren sind die üblichen Hydrierungskatalysatoren geeignet, z. B. akt. Nickelkatalysatoren. Man arbeitet z. B. bei Temp. zwischen 150—250°, bes. zwischen 180 u. 200° u. bei hohem H_2 -Druck, z. B. von etwa 200 at. Die Red. kann im H_2 -Kreislauf durchgeführt werden. — Ein röhrenförmiger Hochdruckofen wird mit einem mit Chrom akt., auf Bimsstein niedergeschlagenen Ni-Katalysator gefüllt. Man erhitzt den Katalysator einige Zeit auf 350° im H_2 -Strom u. leitet dann bei 185° eine Lsg. von 1 Teil β -Naphthol in einem Gemisch von 1 Teil Cyclohexan u. 1 Teil Methylalkohol unter einem Druck von 200 at H_2 in solchen Mengen darüber, daß im Laufe von 24 Stdn. pro Liter Kontakt-raum 4,2 kg der Lsg. durch den Ofen gehen. Man erhält beim Aufarbeiten zu 90% *Dekahydro- β -naphthol*, $Kp_{18} 85-93^\circ$. Daneben ist wenig Dekahydronaphthalin u. Tetrahydronaphthol entstanden. (Schwz. P. 229 420 vom 8/6. 1942, ausg. 17/1. 1944. D. Prior. 30/7. 1940.) M. F. MÜLLER

Westfälische Zellstoff A. G. „Alphalint“, Arnsberg, *Abtrennen von Furfurol aus Lösungen oder Dämpfen*. Die zu behandelnden Lsgg. werden portionsweise im Gegenstrom durch Schichten von A-Kohle geleitet. Das angereicherte Furfurol wird dem Adsorptionsmittel entzogen u. das letztere wieder verwendet. (Belg. P. 451 265 vom 28/6. 1943, Auszug veröff. 29/2. 1944. D. Prior. 24/4. 1942.) NOUVEL

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *1-Aryl-3-methylpyrazolon-5*. Man läßt Diketen mit NH_3 oder einem prim. oder sek. Amin reagieren u. setzt das entstandene

Acetessigsäureamid unter Ausschluß von Luft mit einem Arylhydrazin um, wobei Ringschluß stattfindet. (Belg. P. 450 727 vom 21/5. 1943, Auszug veröff. 15/2. 1944. D. Prior. 11/3. 1939.) NOUVEL

Pharmaceutica Italia, Mailand, Italien, *p*-Aminobenzolsulfonamidothiazole. Die Acetylderiv. werden durch Waschen mit verd. Essigsäure gereinigt u. mit H₂SO₄ verseift. Durch Hydrolyse der Sulfate erhält man die *p*-Aminobenzolsulfonamidothiazole. Die Reinigung des 2-Sulfonamidothiazols erfolgt durch Krystallisation aus A. bei 60°. (Belg. P. 450 645 vom 15/5. 1943, Auszug veröff. 15/2. 1944. It. Prior. 18/5. 1942.) NOUVEL

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Pyridin*. Homologe des Pyridins werden mit Chromsäure oder deren Salzen (unter Zusatz von Mineralsäuren) in Ggw. von W. unter Druck auf höhere Temp. erhitzt. (Belg. P. 448 921 vom 27/1. 1943, Auszug veröff. 29/2. 1944. D. Prior. 12/2. u. 24/4. 1941.) NOUVEL

Soc. Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly, Renory-Ougrée, Belgien, *2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin*. Man hydrolysiert Ca-Cyanamid in einer Suspension von W. oder von einer erschöpften Lauge aus einer voraufgegangenen Umsetzung, fällt das Ca mit CO₂ aus, entfernt das CaCO₃ u. führt das Cyanamid in Dicyandiamid über. Durch Konz. u. Krystallisation erhält man reines Dicyandiamid u. harnstoffhaltige Mutterlaugen, die mit CH₂O kondensiert werden. Das Dicyandiamid wird mit NH₃ durch Erhitzen unter Druck in Melamin umgewandelt. (Belg. P. 451 171 vom 19/6. 1943, Auszug veröff. 29/2. 1944. F. Prior. 22/6. 1942.) NOUVEL

Deutsche Revisions- und Treuhand A. G., Berlin, (Erfinder: K. Freudenberg und W. Lautsch), *Gewinnung von wasserunlöslichem, schwefelarmem Lignin aus Sulfitecellulose-ablaugen*. Man behandelt die Ablaugen unter Druck bei Temp. über 100° bis etwa 200° in Ggw. von dehydrierend wirkenden Stoffen, Hydroxyden von Alkalimetallen u. gegebenenfalls Metallen, wie Cu, Pd, Pt, oder Luft oder O₂. Z. B. erhält man bei Behandlung bei 140° u. 5 at in einer halben Stde. ein Lignin mit etwa 3,0% S in einer Ausbeute von etwa 69%, bezogen auf vorhandenes ligninsulfonsaures Na. (Schwed. P. 109 536 vom 13/11. 1942, ausg. 18/1. 1944. D. Prior. 15/11. 1941.) J. SCHMIDT

Schering A. G., Berlin, *Polymetallkeratinsäuren und deren Alkali- und Erdalkalisalze*. Man führt in die Abbauprodukt. des Keratins zwei oder mehr verschied. Schwermetalle, bes. Sn, Cu, Ag oder Au, ein. Gegebenenfalls werden die so erhaltenen Prodd. in wasserlösl. Alkali- oder Erdalkalisalze umgewandelt. (Belg. P. 451 248 vom 26/6. 1943, Auszug veröff. 29/2. 1944. D. Prior. 26/6. 1942.) NOUVEL

Chemische Fabrik Grünau Akt.-Ges., Berlin-Grünau, *Kondensationsprodukte aus Eiweiß oder dessen Abbauprodukten*. Man läßt Chloride von capillarakt. Säuren u. Chloride oder Anhydride von nichtcapillarakt. niedrigmol. aliph. oder arom. Carbonsäuren in Ggw. von Alkali auf hochmol. Eiweißstoffe einwirken. Z. B. versetzt man ein aus Lederabfällen erhältliches *Peptidgemisch* in Ggw. von Alkali innerhalb von 2 Stdn. bei 40° mit *Essigsäureanhydrid* u. dann innerhalb von 5 Stdn. bei 35° mit *Oleylchlorid*. Es entsteht ein wasserlösl. Produkt. Ein ähnliches Ergebnis erhält man beim Behandeln von *lysalbinsäurem Na* mit *Oleylchlorid* u. *Benzoylchlorid*. (Holl. P. 56 437 vom 22/9. 1941, ausg. 15/6. 1944. D. Prior. 7/10. 1940.) NOUVEL

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

H. S. Coleman, *Drucken von Kunstseidengeweben*. Allg. Winke unter bes. Berücksichtigung der gegenwärtigen engl. Verhältnisse. (Text. Weekly 33. 250—54. 18/2. 1944.) FRIEDEMANN

S. Wigfall, *Drucken von Kunstseidenvelvet und -plüsch*. Techn. Ratschläge für den Druck von Plüsch mit Baumwoll- oder Leinengrund u. Viscose- oder Acetatflor. Gedruckt wird meist mit substantiven oder bas. Farbstoffen. Bes. Winke für den Netzdruck mit *Formosul* u. für die Behandlung von Acetatseidenflor. (Text. Manufacturer 70. 79—81. Febr. 1944.) FRIEDEMANN

Pierre Guesdin, *Drucken mit Indigosolfarbstoffen auf Geweben aus Wolle und Zellwolle*. Besprechung des Druckes mit *Indigosolen* nach dem Chromatverfahren. — Entwickelt wird in einem oxalsauren u. schwefelsauren Bade, das von fast allen Indigosolen — mit Ausnahme des Indigosol O — vertragen wird. (Ind. textile 61. 37. Febr. 1944.) FRIEDEMANN

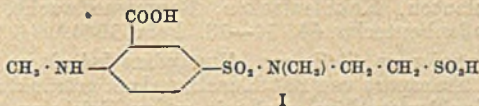
—, *Hypochlorite in der Druckerei*. Anwendung schwacher Hypochloritlsgg. zum Klären angeschmutzter Weißen oder starker Lsgg. zum Entfernen von Farbstoffflecken mit Hand. (Text. Weekly 33. 26—28. 7/1. 1944.) FRIEDEMANN

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Max Kerth, Bad Soden, und Werner Kirst, Königstein, Taunus), *Druckmuster auf Färbungen* der nach D. R. PP. 709 723, C. 1941. II. 3279; 717 023, C. 1942. I. 30. 2; 732 081, C. 1943. I. 2759 u. 734 401, C. 1943. II. 2331 *durch Lackbildung und Oxydation auf Cellulosefasern hergestellten metallhaltigen Azofarbstoffe*. Man bedruckt die direkten Färbungen der metallfreien Azofarbstoffe mit alkal. reagierenden, Reduktionsmittel enthaltenden Druckpasten, in denen der Träger der alkal. Rk. zweckmäßig ganz oder teilweise aus Oxäthylaminen besteht u. die noch unter den Arbeitsbedingungen beständige, fixierbare Farbstoffe enthalten können, dämpft u. behandelt mit Chromaten oder Kobaltsalzen oder mit Mischungen aus Co-Salzen u. Chromaten, Persulfaten, Perboraten oder H₂O₂ nach. — Man erhält schöne Weiß- u. Buntätzen. (D. R. P. 735 476 Kl. 8n vom 15/10. 1939, ausg. 18/5. 1943.)

SCHMALZ

Constantin, Jean David, Caluire, Frankreich, *Herstellen von Mustern auf Papier, Leder oder Gewebe*. Das Papier wird auf beiden Seiten angefeuchtet, zerknittert u. schnell getrocknet, dann wird geglättet u. in das Farbbad getaucht. Zuletzt wird poliert. (Schwz. 230 274 vom 9/11. 1942, ausg. 1/3. 1944. F. Prior. 26/11. 1941.) VIER

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Diazoaminoverbindung*. Man läßt die Diazoverb. von 1 Mol 1-Amino-2-methyl-5-chlorbenzol auf die mit einem Überschuß von Na-Acetat versetzte Lag. von 1,1 Mol des Di-Na-Salzes einer Verb. der Formel I einwirken, macht mit NaOHalk. u. salzt mit NaCl aus. Die gebildete Diazoaminoverb.



ist in W. leicht lösl. u. dient zur Herst. von Farbstoffen auf der Faser. — Der Stabilisator der Formel I ist durch nacheinander erfolgende Umsetzung von 2-Chlorbenzoesäuresulfonsäurechlorid mit Methylaminoäthansulfonsäure u. dann mit Methylamin erhältlich. (Schwz. P. 227 977 vom 19/7. 1941, ausg. 16/10. 1943. D. Prior. 27/6. 1939.)

NOUVEL

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Monoazofarbstoffe*. Man kuppelt Diazoverbb., die metallkomplexbildende Gruppen enthalten können, mit Pyrazolonderivv., die aus 2-Aminodiphenylen in üblicher Weise erhältlich sind u. 1-(6'-Diphenyl)-5-pyrazolone darstellen u. überführt die Farbstoffe gegebenenfalls in Metallkomplexverbindungen. — Je nach Wahl der Diazoverbb. erhält man saure Farbstoffe, Direktfarbstoffe oder Pigmente, die je nach Zus. tier. Fasern, wie Wolle (B) oder Seide, ferner Leder oder Cellulosefasern färben. — Die Herst. der folgenden Farbstoffe ist beschrieben: 1-Aminobenzol-6-sulfonsäure → 1-(6'-Diphenyl)-5-pyrazolon-3-carbonsäure (I) oder 1-(6'-Diphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon (II) oder die entsprechenden Pyrazolone der Diphenylsulfonsäure (III), färben B aus saurem Bade gelb; 1-Amino-4,6-dichlorbenzol-2-carbonsäure → I, B rotstichig gelb, nachchromiert (n) braungelb oder → II oder → III; 1-Aminobenzol-4-sulfonsäure-6-carbonsäure, 1-Amino-2-chlorbenzol-6-carbonsäure, 1-Amino-2-brom-oder -2,4-dibrombenzol-6-carbonsäure, 1-Amino-4-nitrobenzol-6-carbonsäure oder 1-Aminobenzol-5-sulfonsäure-6-carbonsäure → I, II oder III; 1-Amino-3-nitro-6-oxybenzol-5-sulfonsäure → I, II oder III, B rotgelb, n rotstichig orange; 1-Amino-6-oxy-5-nitrobenzol, 1-Amino-6-oxy-4-nitrobenzol, 1-Amino-6-oxy-3-nitro-5-chlorbenzol, 1-Amino-6-oxy-3-chlor-5-nitrobenzol, 1-Amino-6-oxy-3,5-dinitrobenzol, 1-Amino-6-oxybenzol-5-sulfonsäure, 1-Amino-6-oxy-5-nitrobenzol-3-sulfonsäure oder 1-Amino-6-oxy-5-chlorbenzol-3-sulfonsäure → II; 1-Amino-6-oxy-5-nitrobenzol-3-sulfonsäure → I, Cu-Verb., B braun, Leder ebenso; Dehydrothio-p-toluidin-*mono-* oder *-disulfonsäure* → I, B orange, Baumwolle oder regenerierte Cellulose ebenso, oder → II oder III. (F. P. 880 214 vom 13/3. 1942, ausg. 17/3. 1943. Schwz. Prior. 29/3. 1941.)

SCHMALZ

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Dis- und Polyazofarbstoffe*. Zu Schwz. P. 220 751; C. 1943. I. 1003 u. den Schwz. PP. 223 709 u. 223 710; C. 1943. I. 2539 sind die folgenden Farbstoffe nachzutragen: 2 Mol 1-Amino-5,6-dichlorbenzol → Diphenyl-4',4''-di-(3-methyl-5-pyrazolon)-6,6''-disulfonsäure (I), färbt Wolle (B) aus saurem Bade in reinen, waschchten gelben Tönen; 2 Mol 4-Amino-1,1'-azobenzol → I, B braun; 2 Mol 4-Amino-1,1'-azobenzol-4'-sulfonsäure oder 4-Amino-3,6'-dimethyl-1,1'-azobenzol → I, B braun; 2 Mol Dehydrothio-p-toluidin oder die entsprechende *Mono-* oder *Disulfonsäure* → I, B gelb; 2 Mol 1-Amino-6-chlorbenzol-2-carbonsäure, 1-Amino-4,6-dichlorbenzol-2-carbonsäure oder die entsprechenden *Mono-*

u. *Dibromaminobenzolcarbonsäuren* → I, B rotstichig gelb, nachchromiert grünstichig gelb. (F. P. 880 249 vom 16/3. 1942, ausg. 17/3. 1943. Schwz. Prior. 29/3. 1941.)

SCHMALZ

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Leukoschwefelsäureester eines Küpenfarbstoffes*. Zu F. P. 875 627; C. 1943. I. 1825) ist nachzutragen: Behandelt man den gemäß D. R. P. 533 500; C. 1931. II. 3049 aus 5-(Bz₁-Benzanthronylamino-) 1,2-dianthrimid durch Einw. von alkal. Mitteln erhältlichen Küpenfarbstoff mit metall. Cu u. einem Gemisch aus einem veresternd wirkenden Abkömmling der Schwefelsäure u. Pyridinhomologen, so erhält man einen Leukoschwefelsäureester, der sich in W. mit olivgrüner Farbe löst u. rotstichig graue Färbungen gibt, die im Farbton u. den Echtheitseig. den mit dem zugrunde liegenden Küpenfarbstoff erhaltenen völlig gleichen. (Schwz. P. 227 297 vom 20/8. 1941, ausg. 16/8. 1943. D. Priorr. 26/9. 1940 u. 16/1. 1941. Zus. zu Schwz. P. 222 800; C. 1943. I. 1825.)

ROICK

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

—, *Lacke und Anstrichfarben ohne fette Öle*. Verwendung einheim. Bitumenanstrichmittel (Teeröl, Holzteer usw.). (Mécanique 28. 78. März 1944.) SCHEIFELE

Th. Temme, *Bituminöse Anstrichmittel*. Verwendung im Bautenschutz, Säurebau, Rohrerschutz. Normvorschriften der Reichsbahn usw. Technik der Verarbeitung von Bitumenkörpern, Bitumenpachtelmassen, heißverarbeitbaren Bitumenmitteln, Bitumenemulsionen, Bitumenlacken, Kokillenlacken, Baumwundwachs, Stockschutzmassen. (Asphalt u. Teer, Straßenautechn. 44. 10—13. Febr. 1944.)

SCHEIFELE

W. Laehr, *Hartpapier an Stelle von Aluminium bei einem Transportband*. Ein Umstellbeispiel. Zum Transport von mit Kunstharzlack getränktem Papier durch den Trockenkanal einer Lackiermaschine wird mit gutem Erfolg an Stelle eines endlosen Transportbandes aus geflochtenem Al-Draht ein nicht schieflaufendes Band aus Hartpapierwinkel (gleichschenkelig, 2200 mm Länge, 15 × 25 mm Schenkellänge, 3 mm Dicke) verwendet. Das zu trocknende Papier ruht beim Durchgang durch den Trockenkanal auf dem zur Schneide ausgebildeten einen Schenkel des Hartpapierwinkels (Abb.). Zweijähriger einwandfreier mechan. Betrieb bei erhöhter Trockenleistung. (Kunststoff-Verein. Kunststoff-Techn. u. Kunststoff-Anwend. 34. 50 März 1944.) SCHEIFELE

G. Zeidler und H. v. Szalatnay, *Die Bestimmung der anorganischen Gifte in Schiffsbodenfarben*. Gewisse Quellfähigkeit des Farbfilms zwecks allmählic' er Auslaugung der Giftstoffe. Optimale Wirkung durch HgO, Cu₂O u. As-Verbindungen. Isolierung durch Zentrifugieren der gut aufgerührten Farbe (Rückwägung). Hg wird nach ESCHKA durch Überführung in Au-Amalgam bestimmt oder umständlicher durch Fällen mit H₂S, wobei letztere Meth. leicht etwas zu niedrige Werte liefert. Die Best. von As erfolgt durch Destillation als AsCl₃ u. anschließende Titration mit KBrO₃ oder J₂. Cu wird orimetr., jodometr. oder elektrolyt. bestimmt. (Chim. Peintures 7. 30—34. März/April 1944.)

SCHEIFELE

H. Strzelba, *Porositätsmessungen an Anstrichfilmen*. Porenbildg. an Lackfilmen tritt häufiger bei härtbaren Kunstharzen, Chlorkautschuk usw. auf. Porennachw. durch chem. oder elektr. Methoden. Farbreaktionen mit K-Ferrocyanid bei Fe als Untergrund, Hg-Salzen bei Leichtmetall, Cu-Sulfat bei Zn. Zweckmäßig läßt man die gefärbten Schichten in einem Träger (angepr. Btes Filtrierpapier) zur Ausbildung kommen, um ein Bild von Lage u. Zahl der Poren zu erhalten. Die elektr. Methoden können das Bild der normalen Verhältnisse schon etwas verzerren. Porenprüfergeräte von NISSEN-RÖHRS, DUFFEK, SIEMENS-Hol. feuchtigkeitsmesser. Prüfung an freien Filmen gibt leicht falsche Werte, da hier die Wrkg. der schützenden Haftzone Film-Untergrund fehlt. (Korros. u. Metallschutz 20. 5—6. Jan. 1944. Leipzig.)

SCHEIFELE

E. Greulich, *Die Einwirkung von Lösungsmitteln und Tränklacken auf Kunstharzlackdrähte*. (Vgl. C. 1939. II. 534.) Vergleichende Prüfung der Filmhärte nach der Bleistiftmethode von WILKINSON-ROSSMANN (C. 1942. I. 3147) von 0,90 mm Öllackdraht, 0,90 mm Kunstharzlackdraht u. 1,45 mm-Kunstharzlackdraht im Verh. gegen Testben in, Transformatorenöl, Methanol, Äthanol, Reinbzl. u. sechs ölfreie Kunstharz-Tränklacke. Außer der Filmhärte wurde auch die absorbierte Lösungsm.-Menge (Quellzahl) durch Wägung der Drahtproben sofort nach der Quellung sowie nach Ablösen der Lackschicht mit geschmolzenem NaOH ermittelt. Behandlungszeit 1 Sek. bis >48 Stunden. Bei den Lacken dienten die bei der Siedeanalyse erhaltenen Destillate zur Prüfung. Resultate: Die Bleistiftprobe gibt guten Einblick in den Vorgang der Einw., solange nur Quellung der Lackschicht eintritt. Tritt jedoch noch ein Lösen von Filmbestandteilen ein, so bleibt die Härte unbeeinflusst. Daher veran-

dem Methanol, A. u. Bzl. bei Ölackdrähten nur wenig. Tränk'lacke geben höheren Härteverlust der Lackschicht als Lösungsmittel. (Kunststoffe-Verein. Kunststoff-Techn. u. Kunststoff-Anwend. 34. 51—57. März 1944.)

SCHEIFELE

Paul Nowak und Wilhelm Esch, *Prüfverfahren für Kunststoffrohstoffe und -fertig-erzeugnisse*. (Vgl. C. 1943. II. 546.) Einheitliche Prüfverf. u. Richtwerte für Kunststoff-Folien sowie techn. Grenzwerte von Weichmachern. Chem. Prüfung von Cellulose-triester (bez. v. Polyvinylchlorid)-Folien: W.-Aufnahme (<5%), p_H -Wert vor u. nach Alterung (>5 bzw. >4), Abdampfverlust (<4%), Essigsäure (>61%), Visosität vor u. nach Alterung (>100 bzw. <25 cP); mechan. Prüfung: Zugfestigkeit vor u. nach Alterung (>5 kg/qmm), Bruchdehnung vor u. nach Alterung (>15 bzw. >10%), Doppel-falzzahl, Schrupfbeständigkeit; elektr. Prüfung: Durchschlagsfestigkeit (<1000 kV/cm); dielekt. Verlustfaktor bei 800 Hz u. Raumtemp. <20 · 10⁻³, Isolationswiderstand >100 · 10¹² Ohm · cm, Dielektrizitätskonstante 4. Geräte zur Best. der Leitfähigkeit u. Flüchtigkeit von Weichmachern (2 Abb.). (Kunststoffe-Verein. Kunststoff-Techn. u. Kunststoffe-Anwend. 34. 59—61. März 1944.)

SCHEIFELE

Deutsche Celluloid-Fabrik A. G., Eilenburg, (Erfinder: H. Wackermann und E. Kratz), *Herstellung von Lackrohstoffen*. Man verknetet Lacknitrocellulose, die mit A. befeuchtet ist, mit Harzen, z. B. Dammarharz, Schellack, Polyvinylacetat, in Abwesenheit eines Weichmachungsmittels, bis man eine celluloidartige M. erhält. Es wird stets etwas mehr Nitrocellulose als Harz angewendet. (Schwed. P. 108 728 vom 30/3. 1943, ausg. 12/10. 1943. D. Prior. 31/3. 1939.)

J. SCHMIDT

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Otto Wilke, Mannheim), *Lacke* nach Patent 734 241, gek. durch einen Geh. an Benzotrichlorid oder Benzalchlorid oder deren Homologen. Diese Verbb. wirken als Härtungsmittel. — 90 (Teile) här-tes Phenolformaldehydharz werden mit 10 eines Kondensationsprod. aus Dimethylol-harnstoff u. Acetylen gemischt u. mit Sprit zu einer 40% ig. Lsg. verdünnt. 90 dieser Harzlg. werden mit 5—10 einer Benzotrichloridlsg., hergestellt durch Mischen von gleichen Teilen Benzotrichlorid u. A., versetzt. Man erhält einen kalt härtenden Lack, der nach dem Aufstrich in 2—3 Stdn. durchhärtet. (D. R. P. 737 030 Kl. 22h vom 11/12. 1940, ausg. 6/7. 1943. Zus. zu D. R. P. 734 241; C. 1943. II. 2331.)

SCHWECHTEN

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Weichmacher*. Es handelt sich um Diurethane zweifertiger aliph. Alkohole von mindestens 4 C-Atomen, in denen die am N sitzenden H-Atome durch aliph., aromat. oder hydroaromat. Reste ersetzt sind. Sie sind brauchbar für die Herst. von Lacken. (Belg. P. 450 155 vom 13/4. 1943, auszug veröff. 13/1. 1944. D. Prior. 7/8. 1941.)

NOUVEL

Dr. F. Raschig G. m. b. H., Deutschland, *Wasserlösliche Kondensationsprodukte*. Sulfanilsäure wird mit Crotonaldehyd kondensiert. Z. B. erhitzt man 105 (kg) Sulf-anilsäure u. 105 Crotonaldehyd in Ggw. von 90 W. unter Rückfluß 10 Stdn. auf 80 bis 100°. Das entstandene pastöse Harz kann durch Dest. im Vakuum oder durch Ver-dünnen mit W. auf die gewünschte Konz. eingestellt werden. Es wird, im Gegensatz zu Sulfanilsäure-CH₂O-Harzen, weder durch Mineralsäuren noch durch Alkalien aus der wäss. Lsg. ausgefällt. Der Crotonaldehyd kann z. T. durch CH₂O ersetzt werden. *Textil-veredlungsmittel* u. *Weichmacher*. (F. P. 887 021 vom 20/10. 1942, ausg. 2/11. 1943. D. Prior. 22/10. 1941.)

NOUVEL

Dynamit A. G. vorm. Alfred Nobel & Co., Troisdorf bei Köln, *Pastöse synthetische Massen und Weichmacher*. Eine krümelige Mischung von synthet. MM., Weichmachern u. gegebenenfalls Trägerstoffen, Stabilisatoren usw. wird durch Röhren hindurch-gepreßt. (Belg. P. 450 070 vom 8/4. 1943, Auszug veröff. 13/1. 1944. D. Prior. 16/4. 1942.)

NOUVEL

„Montecatini“ Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Mailand, Italien, *Plastifizieren von plastischen Massen*. Man erhält die MM. in fester Form durch Gelatinieren von thermoplast. Harzen (Polyvinylverbb.) in der Wärme. Hilfs-mittel, wie Beschleuniger u. Antioxydationsmittel, können der M. einverleibt werden. (Belg. P. 451 215 vom 23/6. 1943, Auszug veröff. 29/2. 1944. It. Prior. 9/7. 1942.)

NOUVEL

Hanns Fickert, Frankfurt a. M., und Dr. Alexander Wacker, Ges. für Elektrochemi-sche Industrie G. m. b. H., München (Erfinder: Hanns Fickert, Frankfurt a. M., Hermann Unterguggenberger, München, und Hermann Ehrenberg, Langen, Hess.), *Herstellung von Kopiermodellen und Kopierschablonen für Kopierfräsmaschinen*, dad. gek., daß das abzuformende Holzmodell lediglich mit einer Kautschuklösung bzw. -lack, d. h. mit einer eventuell mit lacktechn. Zusätzen versehenen Lsg. von Kunstharz abstoßenden

kautschukartigen Stoffen, überzogen u. darauf durch Kunstharz abgegossen wird. Man kann auch mit farbigem Kunstharz abgießen. Bei Gipsformen z. B. bei der Herst. von Zahnersatz, entfällt dadurch die übliche Abdeckung mit Sn-Folie. (D. R. P. 732332 vom 9/7. 1939, ausg. 27/2. 1943. **Zus. zu D. R. P. 722 758; G. 1942. II. 1971.**)

PANKOW

Dr. Alexander Wacker Ges. für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., München (Erfinder: Hanns Fickert, Hermann Unterguggenberger und Hermann Ehrenberg), *Herstellung von Kopiermodellen und -schablonen für Kopierfräsmaschinen*. Statt der im D. R. P. 732 332 (vgl. vorst. Ref.) genannten Kautschuklg., die zum Überziehen des Modells vor dem Verformen mit Kunstharz (I) dient, kann man auch Lsgg. von *Buna* oder *Oppanol* (*Polyisobutylene*) verwenden; als I kann *Polyvinylacetat* angewandt werden. (It. P. 394 122 vom 8/7. 1940. D. Prior. 8/7. 1939. **Zus. zu It. P. 387 752; G. 1943. I. 2766.**)

PANKOW

Imre Markus und Ernö Baumann, Budapest, *Horn- und knochenähnlicher Kunststoff*. Man erhitzt ein Gemisch von Cellulose oder cellulosehaltigem Material, z. B. 0,2 (Gewichtsteile), 0,6 Lauge, 8 CH₂O, u. 1 Phenol, 15—20 Min. am Rückfluß, trinkt mit der er alteten Fl. Pappe oder Papier, z. B. Papierpulver, trocknet u. preßt heiß. Man erhält Formkörper, die besser sein sollen als die aus den bekannten Phenolharzpreßmassen. (E. P. 531 019 vom 8/7. 1939, ausg. 23/1. 1941.)

SARRE

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

L. Rosenthaler, *Was ist ein ätherisches Öl?* Polemik zu der von BAUER u. POHLONDEK (C. 1943. II. 1902) vorgeschlagenen Definition. (Pharmac. Acta Helvetiae 19. 213. 10/6. 1944. Istanbul, Univ., Galen. Inst.)

HOTZEL

I. W. Winogradowa, *Versuche über Rosenverarbeitung*. Übersicht über Ausbeute u. Qualität des Rosenöls aus verschied. Sorten u. verschied. Destillatfraktionen. (химия и Индустрия [Chem. u. Ind.] 21. 201—03. 270—73. 295—96. Juni 1943.)

R. K. MÜLLER

Jaroslav Hojka, *Elektrolytische Barterweichung vor dem Rasieren*. Mitt. über diesbezügliche Forschungen. (Časopis Mydlář Včňavkář 22. 28. 1/4. 1944.)

ROTTER

Florence E. Wall, *Kosmetika*. Übersicht über die üblichen Präparate. (Farmac. nueva 9. 170—76. März 1944.)

HOTZEL

H. Stanley Redgrove, *Hautschutzcremes*. Vorschriften unter Verwendung von Stearyl- u. Cetylalkohol in Mischung mit Derivv. sulfurierter Alkohole, fl. Paraffin, wasserfreiem Lanolin u. a. (Perfum. essent. Oil Rec. 32. 16—17. 22/1. 1941.)

ELLMER

James W. Fuller, *Untersuchung von Augenkosmetika*. Kurze Angaben über Nachw. u. Best. von Teerfarben (Wollfadenprobe), flüchtigen Bestandteilen, Asche, Arsen u. Titanoxyd. (Manufact. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 15. 105—06. März 1944.)

HOTZEL

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Riechstoffgemisch*. Pfefferöl aus piper nigrum wird weitgehend ersetzt durch 1-Oxy-3-methyl-4-isohexylcyclohexan. (I). — Künstliches Pfefferöl: 97 (%) I. 0,5 Limonen, 0,5 Eugenolmethyläther, 0,5 Borneol, 0,5 Isobornylacetat, 0,3 Anisaldehyd u. 0,7 Benzylalkohol. (Schwz. P. 230 908 vom 15/10. 1942, ausg. 17/4. 1944. D. Prior. 17/12. 1941.)

MÖLLERING

Cosmetische Laboratoria „Florimont“, Maastricht, Niederlande, *Herstellung von Mitteln für Körperpflege und Kosmetik*, die aus mehreren Stoffen zusammengesetzt sind, wie Toilettenpulvern, Babypulvern, Gesichtspulvern, Schönheitskremen, Sonnenschutzsalben, Zahnpasten, Maskenkleie, Pomaden, Seifen, Mund- u. Haarwässern, dad. gek., daß mindestens ein Teil dieser Stoffe in getrenntem oder gemischtem Zustande zweckmäßig während des Vermischens oder Vermahlens mit Ozon oder ozonisierter Luft in Berührung gebracht wird. Die Stoffe können auch in einer Ozonatmosphäre zerstäubt werden. Bei dem Vermischen der Stoffe wird das Ozon unter Überdruck in die Mischvorr. eingeführt. Auch ist es zweckmäßig, in die Behälter, in denen die Mittel aufbewahrt werden, eine weitere Menge Ozon einzuführen. (Schwz. P. 230 595 vom 15/12. 1941, ausg. 1/4. 1944. Holl. Priorr. 16/12. 1940 u. 27/10. 1941.)

GRÄGER

Dr. Madaus & Co., Radebeul-Dresden, *Herstellung von Verreibungen mit hohem Gehalt an wirksamen Stoffen*, bes. an äther. Ölen, durch Verreiben von frischen Pflanzen bzw. Pflanzenteilen mit Polysacchariden als Verreibungsmittel, dad. gek., daß als *Polysaccharide* das Walzmehl von Knollen der *Helianthus tuberosus* zugefügt

wird. Bis zu 98% der wirksamen Stoffe werden durch diesen Zusatz gewonnen. (Holl. P. 56 419 vom 18/4. 1941, ausg. 15/6. 1944. D. Prior. 8/5. 1940.) GRÄGER

Siegfried Wiechowski, Wien, *Herstellung eines haltbaren Haar- und Hautpflegemittels* durch vorsichtige alkal. Hydrolyse von Haar, dad. gek., daß das durch Hydrolyse bei etwa 50—70° erhaltene Reaktionsgemisch unmittelbar nach der Bldg. der Keratosen durch Neutralisieren mit einer oder mehreren höheren Fettsäuren u./oder Fetten in den festen Zustand übergeführt wird. Vorteilhaft wird das Neutralisationsprod. in eine neutrale Seife verarbeitet. Z. B. werden 1000 g gewaschenes Haar bei einer Temp. von 50—70° in 5000 g NaOH (12° Bé) zur Lsg. gebracht. Der noch warmen Lsg. werden 2800 g geschmolzene Stearinsäure (oder Stearin), die nicht über 70° erhitzt worden ist, zugeführt. Das erhaltene Gemisch wird im noch fl. Zustand mit 50 kg neutraler Kernseife verrührt. (Holl. P. 56 239 vom 8/11. 1940, ausg. 15/5. 1944. D. Prior. 18/12. 1939.) GRÄGER

Piero Mora, Mailand, Italien, *Herstellung eines Haarfärbemittels*. Ein Stoff, der in seinem Mol. einen Pyrrolring aufweist, bes. Pyrrol selbst, wird zweckmäßig in Mengen von 1—2 Gewichts-% in W. oder wss. Fl., die neutral, alkal. oder sauer sein können, gelöst. Je nach der gewünschten Farbwrkg. kann das Haar vor, während oder nach der Behandlung mit der Pyrrolslg. mit oxydationsfördernden Stoffen, wie Peroxyden, Perboraten, Permanganaten, Persulfaten, enzymat. Stoffen oder Oxydationskatalysatoren, behandelt werden. (Schwz. P. 229 397 vom 17/10. 1030, ausg. 3/1. 1944. It. Prior. 9/8. 1939.) GRÄGER

Dr. Madaus & Co., Radebeul-Dresden, *Herstellung von Mitteln gegen das Prickeln der Haut* durch Lsg. von Senföl in Ggw. von Ameisensäure u. einem Lösungsmittel für diese, wie Äthylacetat, in Bzn. oder CCl₄, dad. gek., daß ein oder mehrere Fettsäureester, die schwer verseifbar sind u. beim Verseifen keinen A. bilden, wie Butylacetat, allein oder mit etwas Äthylacetat als Lösungsmittler zugefügt werden. (Holl. P. 56 451 vom 6/1. 1942, ausg. 15/6. 1944. D. Prior. 13/2. 1941.) GRÄGER

Emanuel Hauser, New York, und Carl Ronzi, Zürich, *Vorrichtung zum Aufbringen von verflüssigtem Paraffin auf die Haut* zwecks Herst. von Paraffinpackungen, mit welcher das Paraffin mittels eines die physiolog. Vorgänge der Haut spezif. beeinflussenden Gases aufgespritzt wird, dad. gek., daß Mittel zur Aufnahme u. Verflüssigung des zu zerstäubenden u. aufzuspritzenden Paraffins sowie eine Druckgasquelle u. ein Zerstäuber vorhanden sind. — Zeichnung. (Schwz. P. 227 461 vom 13/3. 1941, ausg. 1/9. 1943.) M. F. MÜLLER

Cirine-Werke Böhme & Lorenz K. G., Chemnitz, *Herstellung von sauren Schaumwädem mit Coniferenöl*. Als schaumbildende Mittel werden esterartige Kondensationsprod. aus höheren Fettsäuren mit Amino- oder Oxalkylsulfonsäuren verwendet. Z. B. verwendet man Alkalisalze von Oleylmethylenaminoäthylsulfonsäure oder Oleyloxäthansulfonsäure. Ein gut schäumendes Mittel besteht z. B. aus 15 g oleylmethylenaminoäthylsulfonsaurem Na, 30 g MgSO₄ u. 5 g Kiefernöl. (N. P. 66 020 vom 28/4. 1942, ausg. 29/3. 1943. D. Prior. 16/12. 1941.) J. SCHMIDT

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

G. Wimmer, K. Sammet und W. Lesch, *Der Einfluß wechselnder Bodenfeuchtigkeit auf Ertrag und Beschaffenheit verschiedener Zuckerrübensorten*. (1. vgl. C. 1914. II. 81.) Es wurden 2 Rübensorten geprüft, Kleinwanzleben E u. Z. Je nach Bodenfeuchtigkeit verhielt sich die Aufnahme von N, K₂O u. P₂O₅ bei beiden Sorten verschieden. Der N-Geh. sinkt bei beiden Sorten mit Zunahme der Bodenfeuchtigkeit. Der K₂O- u. P₂O₅-Geh. sinkt bei Sorte E, steigt aber bei Sorte Z in der geköpften Rübe mit zunehmender Bodenfeuchtigkeit. Da alle Rüben gleiche Nährstoffmengen erhielten, die Erträge aber je nach Bodenfeuchte wechselten, kommt dem W. neben der Rolle eines Nährstoffes auch die eines Vermittlers wechselnder Nährstoffaufnahme oder verschiedenartiger Nährstoffverwertung zu. Je größer die Bodenfeuchte, um so größer die durch 1 Teil Nährstoff erzeugte Trockensubstanz. Für die Zuckerbildung kommt in der Hauptsache das Kalium in Betracht (z. B. bei Sorte Z steigender Zuckergeh. mit steigender K₂O-Aufnahme). Auf die absterbenden Blätter übte die Bodenfeuchtigkeit kaum einen Einfl. aus. Der Futterwert des Krautes der Z-Rübe ist wahrscheinlich größer als der der E-Rübe (höherer Eiweißgeh., mehr Zucker im Kopf). (Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. 94. 2—25. Jan./März 1944. Anhalt. Versuchsstation Bernburg.) DÖRFELDT

S. Gericke, *Stallmistdüngung im Zuckerrübenbau*. (Vgl. C. 1943. I. 2643.) Die mittlere Leistung von 100 dz Stallmist beträgt bei alleiniger Düngung 30 dz Zuckerrüben, bei gleichzeitiger mineral. Volldüngung nur 10 dz. Die Wirtschaftlichkeit der

Stallmistdüngung ist nur im ersten Fall gesichert. Vf. schlägt daher vor, bei der notwendigen mineral. Volldüngung die sonst übliche Gabe von 300 dz/ha auf 200—150 dz/ha Stallmist herabzusetzen, dafür aber zur besseren Ausnutzung der Nährstoffe den Mist sofort unterzubringen u. die Herbstanwendung durch eine Frühjahrsgabe zu ersetzen. Die Ausnutzung der Stallmistnährstoffe durch die Zuckerrübe ist geringer als die von mineral. Düngern. (Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. 94. 26—40. Jan./März 1944. Berlin-Dahlem.) DÖRFELDT

J. Smékal und L. Dostál, *Einige Kapitel aus der Wärmewirtschaft der Zuckerrabrik*. Die wärmewirtschaftliche Wrkg. einer Änderung der Druckwassertemp. u. des Abzuges bei der Rübenauslaugung wird an einigen Beispielen besprochen. Auf den evtl. schädlichen Einfl. der mehr ausgelauten Nichtzuckerstoffe auf die Saftreinigung, die Krystallausbeute u. den Melasseanfall wird eindringlich hingewiesen. (Z. Zuckerind. Böhmen-Mähren 67. (4.) 209—12. 30/6. 1944.) DÖRFELDT

Bohumír Ptáček, *Zuckertechnische Ermittlung des Dampfverbrauches beim Kochen*. Kurze Angaben zur Berechnung des Verbrauchsmaximums, des Optimalverbrauches u. des tatsächlichen Verbrauches an Heiznormaldampf. (Z. Zuckerind. Böhmen-Mähren 67. (4.) 215—16. 30/6. 1944.) DÖRFELDT

Bohumír Ptáček, *Zuckertechnische Ermittlung der Wasserzugabe bei Nachproduktfüllmassen*. Angabe einer Faustformel, ausgehend von einer „Normal“-Nachproduktfüllmasse (95 Bx, 55 Stdn. Maischdauer, 55° Schleudertemp., 40%ig. Ausbeute u. normale Handelsmelasse.) (Z. Zuckerind. Böhmen-Mähren 67. (4.) 222—23. 14/7. 1944.) DÖRFELDT

A. Hase, *Ist die schwedische Diffusionsdruckwassermessmethode frei von Mängeln?* Krit. kurzer Hinweis auf 2 Mängel: 1. Das konstante Verhältnis Füllung des Diffuseurs zur Gesamtdruckwassermenge wird nicht berücksichtigt, 2. Luftpolster behindern das genügende Eintreten des Maischwassers u. bedingen so Mehrabzüge. (Z. Zuckerind. Böhmen-Mähren 67 (4). 223—224. 14/7. 1944.) DÖRFELDT

F. Tödt, *Korrosionsprobleme in der Zuckerindustrie unter besonderer Berücksichtigung der Wasserrücknahme*. Der p_{r} -Wert hat nicht den angenommenen entscheidenden Einfl. auf die Korrosion bei Rücknahmearbeit. Meist wird man die Ggw. von O₂ verantwortlich machen müssen. Anorgan. Salze, sofern sie nicht oxydierend wirken oder alkal. sind, begünstigen sie, organ. Stoffe, bes. wenn sie stark angehäuft sind, setzen sie herab (Inhibitoren). Betriebsverss. werden an Stelle von Laborverss. empfohlen. Zur Korrosionsverhütung wird vorgeschlagen, Schutzanstriche (auf Kunstharzbasis) zu verwenden u. die Ansammlung von Luft-O₂ durch schnellen Umlauf, hohe Temp. u. Vermeiden totz. Räume u. enger Durchlässe zu vermeiden. Zum Schluß werden einige Bemerkungen über die Bedeutung u. Wrkg. der Kolloide bei der Rücknahmearbeit u. der Saftreinigung gemacht. (Zuckerind. 2. 130—31. 8/7. 1944. Berlin.) DÖRFELDT

Ivan Vavruch, *Einwirkungen des Mediums auf die Höhe des polarographischen Sauerstoffmaximums der Raffinade*. Alkalien rufen bis zur Konz. $4 \cdot 10^{-3}$ n. in 1n-Zuckerlösung beim Erwärmen bis 70° keine polarograph. feststellbaren Veränderungen hervor. Polarograph. schlechtere Zucker unterliegen beim Erhitzen auf 140° (fest oder in Lsg., $\frac{1}{4}$ Std. bis 5 Stdn.) leichter der Zersetzung. Die herbei erhöhte Bldg. capillarkativer Stoffe setzt das Sauerstoffmaximum herab. Unter Luftleere wird schon nach 24 Stdn. das Sauerstoffmaximum erhöht, da flüchtige Stoffe, die das charakterist. Aroma bedingen, entweichen. Durch Störung des Gleichgewichtes der Gase wird beim Erwärmen von Zuckerlösungen das Sauerstoffmaximum herabgesetzt, nach Durchschütteln mit Luft erreicht es aber seinen ursprünglichen Wert wieder. Diese Störung des Gleichgewichtes vergrößert sich mit zunehmender polarograph. Reinheit der Raffinade. (Z. Zuckerind. Böhmen-Mähren 67. 61—71. 3/12. 1943. Prag, Forschungsinst. d. Zuckerind.) DÖRFELDT

Richard F. Jackson und Emma J. McDonald, *Bestimmung von Invertzucker in Raffinade. Prüfung der Methode Ofner*. Die Meth. ist genauer u. einfacher als die Meth. HERZFELD u. gleichwertig mit der Meth. SPENGLER, TÖDT u. SCHEUER. Vf. prüften den Einfl. kleiner Abweichungen in der Kochzeit, verschied. Natriumphosphatmengen u. verschied. Konz. der Jod- u. Thiosulfatlösungen. Die Originalvorschrift wird entsprechend abgeändert u. eine neue Korrektions-tabelle (Einfl. der Saccharosemenge) aufgestellt. (Int. Sugar-J. 46. 41—43. Febr. 1944. Washington, Bureau of Standards.) DÖRFELDT

Deutsche Bergin-Akt.-Ges. für Holzhydrolyse, Mannheim-Rheinau, *Gewinnung von für technische Zwecke bestimmten Zuckerlösungen aus Cellulose durch Verzuckerung*

mit Mineralsäure, mindestens zum Teil mit HCl, dad. gek., daß Cellulose in wss., hochkonz. HCl allmählich aufgelöst u. verzuckert wird u. nach Beginn des Aufschlußprozesses in die schon zuckerhaltige Aufschlußfl. mit weiterem Celluloseeintrag allmählich HCl-Gas in die Rk.-M. eingeleitet wird. Gegebenenfalls wird in die schon zuckerhaltige Aufschlußfl. neben HCl-Gas konz. H_2SO_4 eingeleitet. — In 1 cbm einer 41,3%ig. HCl (D. = 1,21) werden 100 kg reine Cellulose (mit 10% Feuchtigkeit) eingetragen u. verzuckert. Unter nun einsetzendem kontinuierlichem Einleiten von HCl-Gas u. unter Rühren werden allmählich weitere 650 kg Cellulose (mit 10% Feuchtigkeit) zugegeben u. hydrolysiert. Nach 5 Stdn. erhält man eine Lsg. von 2085 kg, die 740 kg Zucker enthält. Vgl. Belg. P. 444 898; C. 1944. I. 252. (Schwz. P. 228 914 vom 20/5. 1941, ausg. 16/12. 1943. D. Priorr. 16/11. 1940 u. 12/2. 1941.)

M. F. MÜLLER

Les Usines de Melle, Frankreich, *Verzuckerung von Cellulosematerial mittels verdünnter Mineralsäuren*, dad. gek., daß nach jeder Hydrolyse das Cellulosematerial bis zur Erschöpfung von dem Zucker befreit wird, der bei der Hydrolyse entstanden ist. Dies geschieht durch Diffusion nach dem Prinzip des Gegenstromverf. unter Verwendung einer wss. Fl., die sich außerhalb der Hydrolysekammer befindet. Als Extraktionsfl. dient z. B. eine wss. saure Diffusionsfl., die für die folgende Hydrolyse verwendet wird. Bei der Ausführung der nacheinander folgenden Hydrolysen arbeitet man mit steigenden Temp., aber mit schwächer werdender Acidität, z. B. anfangs mit 6–10 g HCl im Liter u. gegen Ende mit 2–3 g HCl im Liter. Die Temp. steigen z. B. von 150–200°. — Zeichnung. (Schwz. P. 230 684 vom 4/3. 1942, ausg. 17/4. 1944. F. Prior. 27/3. 1941.)

M. F. MÜLLER

Olli Viljo Anton Ant-Wuorinen, Helsinki, Finnland, *Verfahren und Anlage zur Herstellung eines nicht hauptsächlich zur Ernährung bestimmten Zuckers aus Holz, Stroh und anderem hexosan- oder pentosanhaltigem Material durch Hydrolyse mit einer SO_2 -Lösung unter Druck*, dad. gek., daß das feinzerteilte Rohmaterial bei allmählich steigender Behandlungstemp. der Einw. nacheinander folgender Portionen SO_2 -Lsg. ausgesetzt wird u. während der Einw. des SO_2 eine Zirkulation der Fl. durch das Rohmaterial erfolgt. — Bei Verwendung von Holz als Rohmaterial u. bei Anwendung von mehreren seriengeschalteten Hydrolysekokchern besteht das Verf. darin, daß die Hydrolysefl. die Kocher kontinuierlich durchläuft, wobei die frische Verzuckerungsfl. zuerst mit dem am meisten abgebauten Holz in Berührung kommt u. danach mit immer frischerem Holz. — Zeichnung. (Schwz. P. 228 915 vom 25/6. 1941, ausg. 16/12. 1943. Finn. Prior. 12/8. u. 19/9. 1940.)

M. F. MÜLLER

André Hereng, Frankreich, *Vorrichtung zum Trocknen der Ligninrückstände von der Holzverzuckerung u. Wiedergewinnung der in den Ligninrückständen enthaltenen Salzsäure unter Zuhilfenahme eines überhitzten Gasstromes*. Die mit den Gasen in innige Berührung gebrachten Rückstände werden in einem stehenden zylindr. Gefäß über mehrere übereinander angeordnete Bleche von oben nach unten geleitet u. dabei getrocknet. — Zeichnung. (F. P. 888 417 vom 27/7. 1942, ausg. 13/12. 1943.)

M. F. MÜLLER

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Maurice Piettre u. Lisette Piettre, *Untersuchungen über den Triticum monococcum*. Es wird über Unterss. an Triticum monococcum berichtet. Die Analyse auf W., N, Stärke, Rohfaser u. Asche ergab, daß der Triticum monococcum im Vgl. zum n. französ. Weizen einen auffallend hohen Klebergehalt besitzt, d. h. 13,8% zu n. nur 11,5%. Der Kleber ist außerordentlich kurz u. brüchig, so daß der Teig nach einer Schrotgärzeit von nur 6 Min. vollständig zerfällt. Ferner wurde gemessen die Durchlässigkeit des n. u. des mit Lösungsmitt. entfetteten Triticum monococcum für W., verschied. Lsgg. von Farbstoffen u. verschied. Lösungsmittel. (C. R. heb. Séances Acad. Agric. France 30. 93–96. 1944.)

HAEVECKER

C. W. Herd, *Die Bestimmung von Eisen, Calcium und Phytinsäure im Getreide*. Teil III. Vf. gibt eine kurze Übersicht über die Bestimmungsmeth. von Phytinsäure (I) nach PRINGLE u. MORAN. Analysentabellen anderer Autoren unterrichten über den Geh. an I im Brot unter dem Einfl. verschied. Mengen Ca in Form von „Creta praeparata“. Weiter werden tabellar. Übersichten gegeben über die I-Verteilung im Weizen, die Zusammenhänge zwischen Rohfasergeh. u. I-Geh., zwischen Ca u. I, über den I-P-Geh. im Weizen, Mehl, Brot u. Getreideprodd. sowie in den verschied. Vermahlungspassagen. (Food 12. 93–96. April 1943.)

HAEVECKER

E. G. Whittle, *Die Anwendung der Methode von Reindollar zur Bestimmung des Saccharins*. Bei der Unters. von Lebensmitteln geht man von äther. Extrakten aus, die man zur Trockne bringt. Man löst den Rückstand in 1 ccm 10%ig. NaOH, füllt auf 100 ccm auf u. verwendet zur Rk. einen etwa 0,05–0,1 mg Saccharin (I) entsprechenden

Teil. Die Lsg. wird zur Trockne gebracht u. mit 2,5 ccm einer Mischung von Phenol u. H_2SO_4 (1:1) 2 Stdn. im Trockenschrank auf 135—140° erhitzt. Man löst, macht die Lsg. alkal. u. füllt auf 100 ccm auf. Man vergleicht die Farbe (Phenolrot) mit einer analog hergestellten Lsg. aus reinem I. Coffein stört die Best. u. muß vorher aus der alkal. Lsg. mit Chlf. extrahiert werden. Vanillin sublimiert beim Erhitzen des äther. Extraktes u. stört dann nicht mehr. (Analyst 69. 45—47. Febr. 1944.) **HOTZEL**

P. Balavoine, *Die Geschmacksprobe von Lebensmitteln und Getränken*. (Vgl. C. 1943. II. 481.) Die Meth. der Geschmacksgrenze ist mangels anderer Mittel u. App. die beste, den Geschmack auf objektive Weise zu messen. Einzelbeispiele mit analyt. Daten. Tabellen. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 34. 368—73. 1943.) **SCHINDLER**

„Deback“ Deutsche Backmittel Gesellschaft Quaschnig & Co., Hamburg, (Erfinder: **H. F. W. Hundertmark**), *Backen von Brot*. Beim Backen von Brot, bes. von dunklen Brotsorten, wird dem Teig als Backmittel ein Prod. zugesetzt, das aus cellulose- u. stärkehaltigen Stoffen, wie Roggenkleie, Mehl, durch Erhitzen mit Zucker oder Melasse oder Sirup u. W. auf über 100° aufgeschlossen, dann getrocknet u. fein gemahlen wurde. Man kann der Roggenkleie usw. vor dem Aufschluß auch etwas Diastase zufügen u. sie teilweise verzuckern. Z. B. werden zur Bereitung des Backmittels 100 kg Roggenkleie mit 22 kg Melasse u. 300 l W. mit Dampf bei etwa 5 atü aufgeschlossen. Durch den Zuckergeh. des Backmittels wird das Hefewachstum im Brotteig stark begünstigt. Der Zuckergeh. kann über 20% betragen u. macht sich bes. bei der Herst. von Schwarzbrot u. Pumpernickel vorteilhaft bemerkbar. (Schwed. P. 109 839 vom 30/8. 1938. ausg. 22/2. 1944.) **J. SCHMIDT**

Koninglijke Industriele Maatschappij voorheen Noury & van der Lande N. V., Deventer, Holland, (Erfinder: **E. Staudt** und **H. John**), *Verbesserung des Backvermögens von Mehl*. Man setzt dem Mehl oder dem daraus bereiteten Teig eine geringe Menge (wenige Gramm je 100 kg) organ. Brom- oder Jodverb. zu, wie Dibromessigsäure, Dibrombrenztraubensäure, Dibromlävulinsäure, Dibrombarbitursäure, Dibromdibarbitursäure, Tribromacetaldehyd, Dibrompropylalkohol, 5-Monobrombarbitursäure, Monojodessigsäure oder deren Salze oder Ester. Die Zusatzstoffe bewirken eine Erhöhung des Brotvolumens. (Schwed. P. 108 194 vom 20/1. 1942, ausg. 17/8. 1943. Holl. Prior. 1/3. 1941.) **J. SCHMIDT**

Industrie Aktiengesellschaft vormals Joh. Dav. Starck, Prag, *Backpulver aus kohlenäurespaltenden Mitteln und einer sauren Komponente*. Als saure Komponente wird erfindungsgemäß *Mononatriumcitrat* verwendet. Z. B. verwendet man ein Gemisch aus 100 (Teilen) *Mononatriumcitrat* u. 77 $NaHCO_3$. Das Prod. zeichnet sich bes. durch Lagerbeständigkeit u. leichte Löslichkeit aus. (Dän. P. 61 936 vom 20/10. 1941, ausg. 21/2. 1944. D. Prior. 14/12. 1940.) **J. SCHMIDT**

H. Altschwager, Zippendorf bei Schwerin, **H. Neubaur**, Berlin-Friedenau und **K. Wildermuth**, Düsseldorf, *Herstellung von flüssigen oder pastenartigen aromatischen Flüssigkeiten*. Man erhitzt Fruchtsäfte mit einem Gemisch von Zuckern u. vorzugsweise unter Zugabe von geringen Mengen wasserbindenden Stoffen, wie feinstem Mehl, Pektin oder Dextrin, die ein Quellvermögen aufweisen. Die Erhitzung wird bei Temp. unter 85° bis zur gewünschten Konsistenz getrieben, worauf das so erhaltene Vorprodukt unter Zusatz von einem weiteren Zuckergemisch aus Traubenzucker, Maltose u. Amylose unter Erwärmen vermischt wird. Das fertige Prod. gibt auch bei der Verarbeitung mit hyroskop. oder leicht wasserlös. Stoffen kein W. ab. Es dient vor allem als Zwischenschicht für empfindliches Gebäck (Waffeln), Bonbons oder Schokoladen. (Schwed. P. 108 108 vom 28/5. 1941, ausg. 3/8. 1943 u. Dän. P. 61 360 vom 28/5. 1941, ausg. 27/9. 1943. Beide D. Prior. 8/6. 1940.) **J. SCHMIDT**

Anciens Etablissements Kleinermann & Cie. (Ste. Cooperative), Brüssel, *Ein-dampfen oder Eintrocknen von sirupartigen Flüssigkeiten (Milch), die kolloidale Teilchen enthalten*. Die zu verdampfende Fl. wird vorerhitzt u. dann unter Druck mit einem etwa gleich heißen inerten Gas verstäubt u. in eine Verdampferkammer hinein entspannt. (Belg. P. 451 289 vom 30/6. 1943, Auszug veröff. 29/2. 1944.) **J. SCHMIDT**

J. Senn, Bern, *Überführung von Sahne oder Milch in Butter mittels Kohlensäure*. Bei der bekannten Butterherst. unter Behandlung von Sahne oder Milch unter Druck mit CO_2 wird das Butterfett aus dem Druckkessel unmittelbar unter Ausschluß von Luft u. Licht in eine Schraubenpresse überführt, in der sich das restliche Wasch- u. Kühlwasser abtrennt, während die Butter durch die Schraube herausgepreßt wird, ohne daß durch Emulgierung große Verluste entstehen. (Schwed. P. 109 364 vom 24/5. 1940, ausg. 21/12. 1943. Schweiz. Prior. 27/5. 1939 u. 4/4. 1940.) **J. SCHMIDT**

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Walter Speer**, Ludwigs-hafen a. Rh. und **Arnold Bohne**, Wuppertal-Elberfeld), *Konservierung von safthaltigen*

Grünfütter durch Verwendung von p-Aminobenzoesäure oder ihrer Salze oder Derivv. als Sicherungszusatz bei der Einsäuerung in Silos. Durch diese Zusatzstoffe werden die Milchsäurebakterien zu erhöhtem Stoffwechsel angeregt, u. gleichzeitig wird auch der Eiweißabbau in dem silierten Grünfütter wesentlich vermindert. (D. R. P. 745 291 Kl. 53g vom 29/1. 1942, ausg. 10/6. 1944.) KABST

C. F. Günther & Co., Hamburg, *Herstellung von Futterstoffen aus Cellulose*. Trockene Cellulose in Pappenform wird mittels Raspeln od. dgl. in spanartige oder körnige Teilchen aufgeteilt u. dann mit anderen Futterstoffen, wie Melasse, Mais, Sojabohnenextraktabfällen, Treber, vermischt. In dieser zerkleinerten Form wird die Cellulose bes. gut von den Tieren verdaut. (N. P. 66 514 vom 2/2. 1942, ausg. 19/7. 1943.)

J. SCHMIDT

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

K. Ståhlberg, *Richtlinien für künftige Untersuchungen über Harzschwierigkeiten*. Vortrag. Harzschwierigkeiten werden durch plast., unpolare Substanzen, die in Zellstoff Suspensionen vorhanden sind, ausgelöst. Hinweise zur Vermeidung der Harzschwierigkeiten durch Entfernen des Harzes aus dem Zellstoff oder durch Veränderung der Harzeigg. bzw. des Maschinenparks in den Papierfabriken. Kurven. (Svensk Papperstidn. 47. 181—85. 30. April 1944. Veitsiluoto.) WULKOW

Hilding Bergström und K. G. Trobeck, *Verluste von flüssigem Harz in Sulfatfabriken*. Die Sulfatcellulosefabriken gewinnen nur teilweise das fl. Harz aus dem für die Kochungen verwandten Holze wieder. Die Verluste finden sich hauptsächlich wieder in dem von den Diffuseuren kommenden Zellstoff + Zellstoffwasser u. in der Lauge, die im Sodahaus verbrannt wird. Vff. berichten über Unterss. zur Feststellung der Verluste an fl. Harz in 7 Sulfatcellulosefabriken. In der gleichen Zeitperiode wurde das fl. Harz in den Kochschnitzeln, im Zellstoff + Zellstoffwasser u. in der zum Sodahaus gehenden Lauge ermittelt. Gleichzeitig wurde die in den Fabriken gewonnene Menge fl. Harz bestimmt. Danach blieben die Verluste an fl. Harz auf Zellstoff + Zellstoffwasser u. die zum Sodahaus gehende Lauge beschränkt. Probenahme, Best. des fl. Harzes im Holz, Zellstoff u. -W., der Dicklauge, Ausbeute u. Verluste sowie Möglichkeiten zur Verringerung der Verluste werden beschrieben. Einzelheiten mit Abb. u. Tabellen im Original. (Svensk Papperstidn. 47. 29—33. 31/1. 1944.) WULKOW

Holger Erdtman, *Die Sulfitierung des Lignins bei der Sulfitkochung*. Autorreferat. Die Fraktionierung von Sulfitablaugen aus techn. Kochungen mit organ. Basen hat u. a. α -Säuren geliefert, die ungefähr ein Schwefelatom auf 20 C-Atome (2 OCH_3) enthalten. C- u. H-Werte nebst Absorption im UV. weisen auf den typ. Lignincharakter dieser Säuren hin. Weiterhin wurden β -Säuren isoliert, die schwefelreicher u. methoxylärmer sind als die α -Säuren. UV-Absorption war bei den α - u. β -Säuren dem OCH_3 -Geh. proportional. Gerechnet auf den OCH_3 -Geh. gaben β -Säuren mehr Vanillin als α -Säuren. Das Vork. von carboxylhaltigen Verb. in Sulfitablaugen konnte durch potentiomet. Titration der Ablaugen, die mit Hilfe von Organolithen von Kationen befreit waren, gezeigt werden. Die Neutralisationskurve hat einen flacheren Verlauf als die Neutralisationskurven der isolierten α - u. β -Säuren. Unvollständig sulfitierte *Ligninsulfonsäuren* konnten durch Erhitzen von Holz mit dest. W. (nach KULLGREN) erhalten werden, wobei das Holz mit einer Kochfl. von ungefähr p_H 5,5 sulfitiert wurde, einem Gemisch von NaHSO_3 u. Na_2SO_3 , Auswaschen der Na-Ionen mit schwacher HCl u. Waschen mit dest. W. bis zur Cl-Ionenfreiheit. Bei Fraktionierung der herausgelösten Ligninsulfonsäuren wurden α -Säurefraktionen S : $\text{CH}_3 = 1 : 4,25$ erhalten, die mit Leichtigkeit durch Erhitzen mit Sulfitkochsäure gewöhnlicher Zus. weitersulfitiert werden konnten. Hierbei bildeten sich schwefelreiche Sulfonsäuren, die unvollständig (bis 70%) von Bis-dimethylaminodiphenylmethan (I), aber vollständiger (94%) mit Strychnin gefällt wurden. Vermutlich tritt bei der fortgesetzten Sulfitierung dieser Säuren eine Spaltung gewisser Moll. zu niedermol. Sulfonsäuren ein. Die unvollständig sulfitierten Prodd. können als Ligninsulfonsäuren aufgefaßt werden, die keine sulfitierten, aber weiterhin sulfitierbares Ligninelement enthalten, das späterhin vom Standpunkt der Sulfitkochung als natives Lignin betrachtet werden kann. Die unvollständig sulfitierten Säuren sollen im Hinblick auf verschied. Rkk. u. spektrale Eigg. des Lignins untersucht werden. Die Ba-Salze dieser Säuren blieben im Gegensatz zu den Ba-Salzen n. α -Säuren nach Erhitzen während einiger Stdn. im trockenen Zustande bei ungefähr 105° wasserunlöslich. Dies dürfte auf der Thermolabilität des unsulfitierten Ligninelementes beruhen. Diese Prodd. besitzen Kationenaustauschereigenschaften. Beim

Herauslösen von Ligninsulfonsäuren mit dest. W. wurden auch Sulfonsäuren analog denen der β -Säuren aus techn. Ablaugen erhalten. Diese Säuren waren extrem OCH_3 , aber auch schwefelärmer als die n. Säuren aus techn. Ablaugen. Die bemerkenswerteste Eig. dieser Fraktionen war das große Reduktionsvermögen, das bei Hydrolyse mit HCl eintritt. (Cu-Zahl für Ba-Salz [Ba = 12,4%] vor Hydrolyse 12,4, nach Hydrolyse 130.) 90% des Reduktionsvermögens der hydrolysierten Lsg. gehen bei Fällung mit bas. Bleiacetatlg. verloren. Je energischer der Holzaufschluß, desto weniger wird die Reduktionssteigerung der β -Fraktion nach der Hydrolyse erhöht. Gegen Schluß von n. Sulfitkochen tritt deutlich unter den dabei herrschenden, bei Kochung für Kunstseide bes. ausgeprägten, sauren Bedingungen eine Hydrolyse irgendeines Bestandteiles in Ablaugen auf, der weder mit I noch mit Strychnin ausfällt. Tabelle. (Svensk Papperstidn. 1944. 262. 15/6.)

WULKOW

Heinz Heiwinkel, *Schwefelhaltige Kohlenhydratverbindungen in Sulfitlauge*. Die Sulfitkochen ist von einer weitgehenden Zuckerzerstörung begleitet, wobei bekanntlich ein Teil der in Lsg. gegangenen Zuckerarten in *Aldonsäuren* oxydiert wird. Vermutlich werden auch andere Reaktionsprodd. gebildet, die wahrscheinlich in der niedermol. Ligninsäurefraktion der Sulfitablaugen zum Vorschein kommen. Der Zuckerschwund hat seine Ursache darum nicht allein in der Bldg. von Aldonsäuren, sondern auch in der Entstehung von schwefelhaltigen Reaktionsprodd. von Sulfonsäurecharakter. Die Trennung dieser Sulfonsäuren von den wirklichen β -Ligninsulfonsäuren ist sehr schwierig. Deshalb wurden Sulfonsäurepräpp. aus *Holocellulose* u. aus einfachen Zuckerarten (Glucose, Galaktose, Fruktose) durch Druckerhitzen mit Sulfitkohensäure oder Natriumbisulfitlsg. hergestellt. Die Einw. von bisulfithaltigen Lsgg. auf Lactose u. Cellobiose wurde untersucht, doch konnten hierbei keine schwefelhaltigen Reaktionsprodd. isoliert werden. Die Reindarst. der *Zuckersulfonsäuren* wurde erschwert durch ihre große Löslichkeit, eine gewisse Unbeständigkeit u. die Unmöglichkeit der quantitativen Trennung von den Aldonsäuren durch einen einzigen Arbeitsgang. Die Zus. verschied. Zuckersulfonsäurepräpp. u. ihre chem. Eig. werden angegeben. (Svensk Papperstidn. 1944. 265—70. 15/6.)

WULKOW

Torolf Lassenius, *Nebenprodukte der Celluloseindustrie*. Vortrag. Übersicht der Gewinnung von Nebenprodd. in Schweden u. Finnland. Folgende Nebenprodd. werden besprochen aus der Sulfitindustrie: Cymol, Ablauge, Sprit, Hofe u. Kiesabbrände; aus der Sulfatzellstoffindustrie: Methanol, Terpentin, Schwarzlauge, Taöl u. Kautschierschlamm. Aufzählung der theoret. u. prakt. Ausbeutezahlen sowie Anwendungsgebiete u. Möglichkeiten für eine Weiterveredlung der gewonnenen Nebenprodukte. (SuomenPaperi- ja Puutavaralehti [Finn. Pap. Timber J.] 26. 73—77. 85—87. 15./4. 1944.)

WULKOW

Edwin C. Jahn, *Cellulosederivate*. Vf. gibt eine Übersicht der Cellulosederiv. u. über die bei ihrer Herst. auftretenden Reaktionen. Die verschied. Deriv. können nach ihrem chem. Charakter in 3 Gruppen eingeteilt werden: 1. Durch Abbau, wie Oxydation oder Hydrolyse entstehende Produkte; 2. Prodd., die durch ziemlich lose Bindung des Behandlungsmittels an Cellulose entstehen, z. B. Alkalicellulose; 3. durch typ. Substitutionsrkk. gebildete Prodd., einschließlich Äther u. Ester. Die techn. Bedeutung der Prodd. wird kurz besprochen. Die Cellulosederiv. haben in den letzten 20 Jahren stark an Bedeutung gewonnen. Das Ausgangsmaterial für die Herst. dieser Prodd. ist Holzcellulose, die zu 75% in allen gegenwärtig in U. S. A. hergestellten Cellulosederiv. enthalten ist. Tabellen u. Literaturhinweise. (Svensk Papperstidn. 47. 205—11. 15/5. 1944. New York State Coll. of Forestry, Syracuse Univ.)

WULKOW

—, *Bestimmung der Alkalilöslichkeit von Cellulose nach Billerud*. Beschreibung der vom ANALYSENAUSSCHUSS DES CENTRALLABOR. DER CELLULOSEINDUSTRIE geprüften Meth. (angenommen 1941). App., Lsgg., Vorbehandlung der Probe, Ausführung der Analyse, Berechnung, Toleranz u. Literaturhinweise. (Svensk Papperstidn. 47. 191 bis 192. 30. April 1944.)

WULKOW

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Herstellung eines Kondensationsproduktes eines Chlormethylderivates der Abietinsäure mit Thioharnstoff*, dad. gek. daß man ein Alkalisalz der Abietinsäure mit α,α' -Dichlordimethyläther behandelt u. anschließend das so erhaltene Chlormethylderiv. der Abietinsäure mit Thioharnstoff umsetzt. Das erhaltene Prod. ist ein gelbliches Pulver, das in warmem A. gelöst, auf W.-Zusatz eine opale Lsg. ergibt. Das Prod. dient als Textilhilfsmittel, z. B. zum Schiebefestmachen. (Schwz. P. 228 429 vom 7/2. 1941, ausg. 16/11. 1943.) M. F. MÜLLER

Wilhelm Buschmann, Hannover, *Veredeln von Textilwaren*. Man taucht diese in eine stark verd. Lsg. von Na-Thiosulfat, NaHCO_3 u. Alaun. Z. B. wird Baumwollgarn

mit einer 1%igen Lsg. eines Gemisches aus 49,5% Na-Thiosulfat, 50% NaHCO₃ u. 0,5% Alaun 1—8 Stdn. behandelt. Die Reißfestigkeit wird um 5—27,8%, die Elastizität um 3—15% erhöht. Gefärbte Waren werden aufgefrischt. Kunstseidenwaren verlieren ihren unnatürlichen Glanz u. werden in Aussehen u. Griff der Naturseide ähnlich. (N. P. 66 071 vom 4/4. 1941, ausg. 12/4. 1943. D. Prior. 15/4. 1940.) J. SCHMIDT

R. Schürenberg & Co., München-Gladbach, *Herstellung von ein- oder zweiseitig wetterbeständigen Textilstoffen*. Man bringt auf Gewebe in gespanntem Zustande durchsichtige Kunstharze kalt in zähfl. Zustande in Form von einer oder mehreren dünnen Häuten auf. Das Verf. dient bes. zum Überziehen von einseitig auf der Unterseite aufgerauhten Geweben zwecks Herst. von Polstermöbeln, Türvorhängen, Wandteppichen, Chintzstoffen für die Damenkonfektion. (Dän. P. 60 981 vom 19/5. 1939, ausg. 7/6. 1943.) J. SCHMIDT

Fritz Siegrist, Oftringen, Schweiz, *Verfahren, um bei ganz oder teilweise aus gummielastischen Textilerzeugnissen hergestellten Gebrauchsgegenständen das Gleiten der Gummifäden an gewissen Stellen zu verhindern*, dad. gek., daß 1. die zu behandelnden Stellen mit einem Klebemittel imprägniert u. mit einem Relief-Prägedruck derart versehen werden, daß die Gummifäden aus ihrer ursprünglichen Lage verdrängt werden; — 2. der Relief-Prägedruck unmittelbar auf die mit einem Klebemittel behandelte Stelle aufgebracht wird; — 3. die mit einem Klebemittel behandelten Stellen mit einem formbaren Material überzogen u. die überzogene Stelle mit einem Relief-Prägedruck versehen wird; — 4. ein solcher Relief-Prägedruck verwendet wird, daß die Gummifäden wellenförmig zu liegen kommen. — Zeichnung. (Schwz. P. 229 403 vom 25/11. 1938, ausg. 17/1. 1944.) M. F. MÜLLER

Georg M. von Hassel, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von besonders widerstandsfähigen organischen Fäden, Geweben und gewebeartigen Stoffen*. Das Verf. ist dad. gek. 1. daß Holz-, Schilf- oder Strohfasern mit einer kochenden Calciumhydroxydaufschwemmung, gegebenenfalls unter Zusatz von Natrium- oder Kaliumhydroxyd, aufgeschlossen werden, u. die entstehende koll., klebfähige Faser Masse mit angerauhten, metall. Einlagen verschied. Art in Verb. gebracht wird. — 2. daß die Metalleinlagen, z. B. Eisendrähte, einen dünnen Überzug aus einem feuchten Gemisch von Zement u. Eisenpulver oder Sand erhalten. — 3. daß der Faserstoff-M. vor dem Einbringen der Metalleinlage geringe Mengen Zement u. Sand oder Eisenpulver zugesetzt werden. — 4. daß bei Benutzung mehrerer Drähte für die Seele eines Fadens während der Drehung bei jeder Drallbildg. Fasern mit eingeflochten werden. — 5. daß die feuchte, koll. Faserstoff-M. kreuzweise übereinander geschichtet wird. — 4 Figuren. (D. R. P. 745 636 Kl 29b vom 25/12. 1938, ausg. 15/5. 1944.) PROBST

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung wasserlöslicher Mottenschutzmittel* durch Umsetzung von Mottenschutzmitteln, die mindestens eine freie phenol. Hydroxylgruppe aufweisen, mit einseitigen Halogeniden von Sulfo-carbonsäuren, dad. gek., daß man in Abwesenheit säurebindender Mittel bei erhöhten Temp. arbeitet. Als Ausgangsstoffe für das Verf. kommen Phenole, Naphthole u. Oxyverbb., die sich vom Diphenyl, Diphenylmethan oder Triphenylmethan ableiten lassen, in Betracht. (Schwz. P. 229 565 vom 6/10. 1939, ausg. 1/2. 1944. D. Prior. 18/10. 1938.) KARST

IN-CO-RASA., Genf, *Schädlingsbekämpfungsmittel*. Die zu schützenden Gegenstände, bes. Kleidungsstücke, Uniformen, Leder u. dgl., werden mit einer Lsg. eines aliphat., cycloliphat. oder araliphat. Amins bzw. eines aliphat. Polyamins, bes. Äthylendiamin, behandelt, wobei organ., inerte Lösungsm. verwendet werden. (Schwz. P. 230 680 vom 14/2. 1940, ausg. 1/4. 1944.) KARST

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verbesserung der Eigenschaften von Filmbildern*. Die Stoffe werden vor, während oder nach der Formgebung mit Verb. behandelt, die mindestens 2 Alkylenimino-Gruppen enthalten. (Belg. P. 450 975 vom 7/6. 1943, Auszug veröff. 29/2. 1944. D. Prior. 23/3. u. 14/5. 1942.) NOUVEL

Cellulose Holdings Ltd., Montreal, Canada, *Verhindern des Klebens von plastifizierten Folien aus hydrophilen Kolloiden*, z. B. aus Cellulosehydrat, Celluloseäthern, Gelatine, Casein od. dgl., dad. gek., daß man auf die Oberfläche der Folien in Form einer Dispersion oder Lsg. oder in fester oder geschmolzener Form eine hydrophobe, das Kleben verhindernde feste aliphat. Substanz (I) von wachsartigem Charakter aufbringt u. zwar in einer Menge, die zur Herst. eines zusammenhängenden Überzuges nicht ausreicht. Z. B. verwendet man in einer Menge von weniger als 0,05 Gewichts-%, berechnet auf die Folie, Fettsäuren mit mindestens 11 C-Atomen, deren Alkali- oder Erdalkalisalze, Ester, Amide oder Anhydride, ferner hochmol. Alkohole oder Ketone.

Zweckmäßig setzt man der I noch eine geringere Menge einer hydrophoben organ. Substanz zu, welche die Fettigkeit der I vermindert u. deren Härte erhöht, z. B. ein Hartwachs, einen Celluloseester oder -äther oder ein natürliches oder künstliches Harz. (E. P. 531 497 vom 24/7. 1939, ausg. 30/1. 1941. A. Prior. 5/8. 1938.) SARRE

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Hamburg, und Kurmärkische Zellwolle und Zellulose Akt.-Ges., Wittenberge, Rheinische Kunstseide Akt.-Ges., Krefeld, Rheinische Zellwolle Akt.-Ges., Siegburg, Schlesische Zellwolle Akt.-Ges., Hirschberg, und Zellwolle und Zellulose Akt.-Ges. Küstrin, Küstrin, *Herstellung von Kondensations- und Polymerisationsprodukten*. Man setzt *Dicarbaminsäureester* von aliph., hydroaromat. oder gemischt aliph. arom. Glykolen, in denen der die Carbamingruppen verbindende Rest auch substituiert oder durch Heteroatome, z. B. Schwefel, Sauerstoff oder Imino- gruppen, unterbrochen sein kann, mit aliph., hydroaromat. oder gemischt *aliph. arom. prim. oder sek. Diaminen* um. In den Aminen können die Kohlenstoffketten durch einen die Aminogruppen verbindenden Rest u. durch Heteroatome unterbrochen sein. Die als Ausgangsstoffe benutzten Glykoldicarbaminsäureester von der allg. Formel $H_2N \cdot COO - R - OOC \cdot NH_2$, worin R ein aliph., hydroaromat. oder gemischt aliph. arom. Rest ist, werden durch Einw. von Carbaminsäurechlorid oder Harnstoff auf Glykole erhalten. — 76 (Gewichtsteile) *Pentamethylendicarbaminat* werden mit 46 *Hexamethylendiamin* etwa 2 Stdn. lang bei 225° unter Druck erhitzt. Danach wird noch $\frac{1}{2}$ Stde. unter einem Vakuum von 2 mm bei 230—240° nachkondensiert. Der F. liegt bei 230°. Das Prod. ist sehr hart u. in den meisten Lösungsm. unlöslich. (Holl. P. 56 283 vom 25/8. 1941, ausg. 15/5. 1944. D. Prior. 18/11. 1940.) M. F. MÜLLER

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Hamburg, und Kurmärkische Zellwolle und Zellulose Akt.-Ges., Wittenberge, Rheinische Kunstseide Akt.-Ges., Krefeld, Rheinische Zellwolle Akt.-Ges., Siegburg, Schlesische Zellwolle Akt.-Ges., Hirschberg, und Zellwolle und Zellulose Akt.-Ges. Küstrin, Küstrin, *Herstellung von Polykondensationsprodukten* durch Umsetzung von *Dicarbonsäurediaziden* von der allg. Zus. $N_3 \cdot OC \cdot R \cdot CO \cdot N_3$ mit etwa der äquivalenten Menge *Diaminen* von der Formel $R' \cdot NH \cdot R \cdot NH \cdot R''$, worin R' u. R'' ein H-Atom oder ein aliph. oder arom. Rest u. R ein aliph., hydroaromat. oder gemischt aliph. arom. Rest ist, welcher Kohlenstoffketten u. Heteroatome enthalten kann. Die Umsetzung kann in Ggw. von Verdünnungsmitteln stattfinden. Geeignete Diamine als Ausgangsstoffe sind z. B. aliph., hydroaromat. oder gemischt aliph. arom. prim. oder sek. Diamine. — 23 (Gew.-Teile) *Sebacinsäurediazid* werden in mit Na-Metall getrocknetem Bzn. gelöst u. 10,5 *Hexamethylendiamin* in fein gepulverter Form zugegeben. Nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. beginnt die Rk. unter N_2 -Entwicklung. Das Rk.-Gemisch wird unter Fernhaltung der Luftfeuchtigkeit 12 Stdn. stehen gelassen. Danach ist die Rk. in der Hauptsache beendet u. wird durch Erwärmen zu Ende gebracht. Das abgeschiedene Rk.-Prod. wird abfiltriert u. mit kaltem W. gewaschen. Das Polykondensationsprod. ist in Bzl., A., Ae. u. W. unlöslich. Es löst sich in konz. HCl u. wird durch Verdünnen mit W. niedergeschlagen. Es besitzt gute plast. Eig., die durch kurze Nachkondensation im Vakuum noch verbessert werden können. (Holl. P. 56 563 vom 29/1. 1942, ausg. 15/6. 1944. D. Prior. 19/2. 1941.) M. F. MÜLLER

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Hamburg, und Kurmärkische Zellwolle und Zellulose Akt.-Ges., Wittenberge, Rheinische Kunstseide Akt.-Ges., Krefeld, Rheinische Zellwolle Akt.-Ges., Siegburg, Schlesische Zellwolle Akt.-Ges., Hirschberg, und Zellwolle und Zellulose Akt.-Ges., Küstrin, Küstrin, *Herstellung von Polykondensationsprodukten* durch Umsetzung von etwa äquivalenten Mengen *Harnstoffcarbonsäuren* oder *Deriv.* davon von der allg. Formel $R' \cdot OC \cdot R \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ mit *Diaminen* von der allg. Formel $R'' \cdot NH \cdot R \cdot NH \cdot R'''$, worin R ein aliph., hydroaromat. oder gemischt aliph. arom. Rest mit Heteroatome enthaltenden Kohlenstoffketten ist, R' ist eine Hydroxyl- gruppe, eine Estergruppe, ein Halogen oder eine Anhydridgruppe u. R'' u. R''' sind H oder ein einwertiger organ. Rest. Die zu kondensierenden Amine müssen an einer der Aminogruppen noch ein reaktionsfähiges H-Atom besitzen. — 50 (Gewichtsteile) *Harnstoffcapronsäure* werden mit 16 *Hexamethylendiamin* in 120 Kresol gelöst u. beim Kp. des Lösungsm. 2 Stdn. lang kondensiert. Dabei wird zur Entfernung des Luftsauer- stoffs ein CO_2 -Strom hindurchgeleitet. Nach dem Abkühlen der Kresollsg. gießt man diese in A., wobei das Polykondensat niedergeschlagen wird. Dieses wird abfiltriert, mit A. gewaschen u. getrocknet. Man erhält ein weißes Pulver, das gute thermoplast. Eig. besitzt. (Holl. P. 56 564 vom 30/1. 1942, ausg. 15/6. 1944. D. Prior. 28/2. 1941.) M. F. MÜLLER

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Hamburg, und Kurmärkische Zellwolle und Zellulose Akt.-Ges., Wittenberge, Rheinische Kunstseide Akt.-Ges., Krefeld, Rheinische Zellwolle Akt.-Ges., Siegburg, Schlesische Zellwolle Akt.-Ges., Hirschberg, und Zellwolle und

Zellulose Akt.-Ges. Küstrin, Küstrin, Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Glykoldikohlensäurediäthylestern der Formel $C_2H_5OOC \cdot O \cdot R \cdot O \cdot COOC_2H_5$ mit Diaminen der allg. Formel $R' \cdot HN \cdot R \cdot NH \cdot R''$, worin R ein aliphat., hydroaromat. oder gemischt aliphat.-aromat. Rest ist, in dem die Kohlenstoffketten z. B. O oder S enthalten können, u. worin R' u. R'' ein H-Atom oder ein einwertiger organ. Rest ist. Die Umsetzung findet bei 150—300° gegebenenfalls unter Druck oder Vakuum statt. Als Rk.-Beschleuniger dienen gegebenenfalls Alkoholate, Erdalkalihydroxyde, halogenwasserstoffsäure Salze, z. B. $ZnCl_2$ oder $SnCl_4$. Geeignete Verdünnungsmittel sind z. B. Phenol, Kresole, Acetophenon oder Paraffinöl. Zur Abhaltung des Luftsauerstoffs kann man ein indifferentes Gas, z. B. N_2 , H_2 oder CO_2 , zuleiten. Zur Aufrechterhaltung der Viscosität werden vor oder während der Kondensation Viscositätsstabilisatoren zugesetzt, z. B. Monoamine, Monocarbonsäuren oder Dicarbonsäuremonoamide. — Man erhitzt 105 (Gewichtsteile) *Hexamethylenglykoldikohlensäurediäthylester* u. 47 *Hexamethylendiamin* 2 Stdn. lang in einem Druckgefäß bei 220°. Danach wird im Vakuum bei 2—3 mm 90 Min. auf 190°, 30 Min. auf 210° u. 30 Min. auf 230° erhitzt. Das entstandene Polykondensationsprod. besitzt gute plast. Eigenschaften. Es ist in Bzn. u. Ae. unlöslich. In A. löst es sich unter Quellen auf. F. 184°. (Holl. P. 56 565 vom 17/2. 1942, ausg. 15/6. 1944. D. Prior. 13/3. 1941.)
M. F. MÜLLER

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Gravenhagen, Holland, Verbesserung von Fäden, Fasern, Bändern oder Filmen aus hochmolekularen Verbindungen, die während der Herst. mit anorgan. Säuren oder Säureanhydriden behandelt sind. Man entfernt die Säuren unter gleichzeitigem Erhitzen. Z. B. werden Fäden aus mit SO_2 behandelten Butadienpolymerisaten mit alkohol. KOH auf 78° oder mit Ricinusöl oder Triäthanolamin auf 200° erhitzt. Dabei sinkt der S-Geh., u. die Zugfestigkeit steigt. (Holl. P. 56 515 vom 21/10. 1940, ausg. 15/6. 1944.)
NOUVEL

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Schichten aus Polyamiden. Die mit W. quellbaren Polyamidfolien werden angefeuchtet u. auf Folien der gleichen Art oder auf solche von anderen plast. MM. aufgelegt. Dann wird bei erhöhter Temp. verpreßt. (Belg. P. 450 676 vom 18/5. 1943, Auszug veröff. 15/2. 1944. D. Prior. 18/5. 1942.)
NOUVEL

Ernst Siegling, Hannover, Treibriemen aus Polyamid oder ähnlichen Kunststoffen. Der Treibriemen weist als Friktionsschicht eine dünne Lage von wenig streckfestem Leder, Kork od. dgl. auf, die mit dem Kunstharz durch Vernähen, Vernageln oder auch Verbinden mit dem geschmolzenen Kunstharz fest verbunden ist. (N. P. 67 243 vom 2/2. 1943, ausg. 3/1. 1944. D. Prior. 12/10. 1942.)
J. SCHMIDT

Commanditaire Vennootschap Hollandsche Ingenieurs Mij. „Holima“, Amsterdam, Holland. Zement und Bindemittel für Bodenbelagstoffe. Zum Unterschichten u. Verkleben von Linoleum u. dgl. mit dem Boden verwendet man folgenden Ansatz: 5 (Teile) eines W. nicht bindenden Füllstoffes, wie Korkmehl, 1 Sand, 2 Zement, 2 Kolloidstoff aus Kleie u. Bitumen u. 2 Wasser. Erfindungsgemäß werden dem Ansatz 0,5—2,5 Teile eines Hartkunstharzes auf der Grundlage *Phenol- oder Harnstoff-Aldehyd-Harz* zugesetzt. Auch Kautschuk in Milchform kann mit eingearbeitet werden. (Holl. P. 56 557 vom 12/12. 1941, ausg. 15/6. 1944.)
MÖLLERING

Paul Lechler, Stuttgart, Druckelastischer Körper, bestehend aus einem Metallskelett u. Füll- u. Bindemitteln, dad. gek., daß als Metallskelett ein Gewirk aus Metalldraht verwendet ist, welches Gewirk mit einem Bindemittel versehen u. das Ganze derart gepreßt wurde, daß es eine hinreichend dichte M. bildet, bei der das Metallskelett den tragenden elast. Teil des Körpers bildet. Die Maschenform des Gewirkes gibt den verwendeten Bindemitteln, z. B. aus Natur- oder Kunstharzen, Natur- oder Kunstkautschuk u. dgl., einen bes. guten Halt, bes. wenn Flächendrähte verwendet werden. — Ein auf dem Ründstuhl erzeugtes Drahtgewirke aus Flachdraht von 0,5 mm Breite u. 0,1 mm Stärke wird sechsfach aufeinandergelegt, mit Kunstharzlg. getränkt, gewalzt u. bei 180° gehärtet, wobei eine elast., biegsame, dichte Platte entsteht. — Das Material dient als Brems- u. Kupplungsbelag, Dichtungs- u. Unterlagsmaterial. Es besitzt gute Elastizität u. Zerreißfestigkeit. (Schwz. P. 230 952 vom 5/10. 1942, ausg. 17/4. 1944. D. Prior. 27/12. 1941.)
M. F. MÜLLER

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

H. Fossett, Erdöl — seine Entwicklung in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft — mit einigen besonderen Betrachtungen über die Leistungsfähigkeit von Treibstoffen mit hohen Octanzahlen für Straßenfahrzeuge. Umfassender Überblick. (J. Instn. Automobile Engr. 12. 89—131. Mai 1944.)
ROSENDAHL

Raffail Russeff, *Die Synthese der flüssigen Brennstoffe*. Allg. Überblick: Verff.; H₂-Gewinnung; Katalysatoren; Chemismus der Hydrierung. (Химия и Индустрия [Chem. u. Ind.] 223—25. 267—69. 1943.) R. K. MÜLLER

E. Depasse, *Die Ketontreibstoffe*. Eigg. u. Gewinnung der Ketone u. der daraus herzustellenden Kraftstoffe als Ersatz für Benzin. (Bull. Assoc. Chimistes 60. 400—08. Nov./Dez. 1943.) ROSENDAHL

J. Dobrzycki, *Beitrag zur Berechnung der Wasserkorrektur bei der Kohlenheizwertbestimmung*. Ableitung einer Formel zur Umrechnung des Heizwertes auf verschied. W.-Geh. unter Berücksichtigung einer etwaigen Vortrocknung der zu untersuchenden Kohlenprobe. (Zuckerind. 2. 135. 8/7. 1944. Görchen.) SCHUSTER

Gustav Schumacher, *Berechnung des Brennstoffverlustes aus dem Aschengehalt des Brennstoffes und dem Unverbrannten der Rückstände*. Ableitung der Berechnungsgleichungen zur Ermittlung des Brennstoffverlustes aus dem Aschengeh. der Kohle in % der trockenen Rohkohle u. dem Verbrennlichen der Herdrückstände in % der gesamten Rückstände. Graph. Darst. zur Auswertung der abgeleiteten Gleichungen. (Stahl u. Eisen 64. 377—78. 8/6. 1944.) SCHUSTER

—, *Neue Entwicklung der Kohlenuntersuchung. Der Mechanismus der Verkokung*. Besprechung der Arbeiten von RILEY über die Röntgenanalyse von Kohlen. (Chem. Age 50. 461—62. 13/5. 1944.) SCHUSTER

—, *Ultramikroskopischer Aufbau und Verkokungskennwerte von Kohle*. II. Schriftumsbericht über Messungen von Benetzungswärmen, über die Beziehungen zwischen der Benetzungswärme, dem geolog. Alter u. der Backfähigkeit, über die Porosität von Koks u. über Röntgenunterss. von Kohlen. (Coke smokeless Fuel Age 6. 11—12. Jan. 1944.) SCHUSTER

R. Belcher und **C. E. Spooner**, *Die Schnellbestimmung von Feuchtigkeit und Asche in Kohle und Koks*. Die Feuchtigkeit kann entweder durch Trocknung in einem sehr raschen Stickstoffstrom oder durch Extraktion mit Methanol bestimmt werden. Die Veraschung erfolgt im Sauerstoffstrom. Vergleichsanalysen. (Fuel Sci. Pract. 23. 46—49. März/April 1944.) SCHUSTER

R. A. Mott und **C. E. Spooner**, *Die Vorbereitung von Kohle für Schnellanalysen*. Der Wert der Schnelltests von Kohle nach BELCHER u. SPOONER (vgl. vorst. Ref.) hängt davon ab, ob es gelingt, die Kohle- oder Koksprobe rasch auf die notwendige Kornfeinheit zu bringen. Dies ist bei äußerlich feuchten Brennstoffen nicht ohne weiteres möglich. Vff. haben eine Schnelltrocknemethode für diese Fälle ausgearbeitet, die beschrieben wird. (Fuel Sci. Pract. 23. 42—45. März/April 1944. Sheffield.) SCHUSTER

R. H. Parsons, *Bestimmung des maximalen CO₂-Gehaltes in Rauchgasen*. Zur Vereinfachung der Berechnung des maximalen CO₂-Geh. u. zur Umgehung der hierfür notwendigen umständlichen Analyse empfiehlt Vf. für den Fall der Abwesenheit von CO die Formel $M = 21 \cdot \text{CO}_2 / 21 - \text{O}_2$, wobei M = die theoret. mögliche CO₂-Menge, bezogen auf den verwendeten Brennstoff, bedeutet. Die Genauigkeit für M hängt nur von der Zuverlässigkeit der ORSAT-Ablesungen ab u. ist mindestens ebenso groß wie die der Gesamtanalyse des Brennstoffs. — Dividiert man M durch den tatsächlichen CO₂-Geh., so erhält man das Verhältnis der tatsächlich zugeführten Luft zu der theoret. erforderlichen Luftmenge. (Engineering 157. 375. 12/5. 1944. Medstead, Hampshire.) ECKSTEIN

S. F. Bohlken, *Die Bestimmung der Stickoxydzahl von Stadtgas*. Beschreibung einer Verbesserung der SCHUFTANSchen Methode. Ergebnisse. Schrifttum. (Gas [s'Gravenhage] 64. 70—72. 1/7. 1944.) SCHUSTER

Georges Pirou, Frankreich, *Agglomerieren von Brennstoffen verschiedener Art*, wie z. B. von Stein- oder Braunkohle, Torf, Holzkohle u. dgl. Als Bindemittel wird eine Emulsion von Pechpulver in einer wss. Lsg. von Natriumsilicat (35° B_é) verwendet. Die besten Resultate werden erhalten bei einem Verhältnis von 3% Pech u. 3% Na-Silicat. Die erhaltenen Preßlinge weisen nach 24 Stdn. eine ausreichende Härte auf. (F. P. 888 048 vom 23/2. 1942, ausg. 30/11. 1943.) HAUSWALD

Georges Ernest Noël und **Augustin Pierre Aimé Delattre**, Frankreich, *Agglomerieren von pulverförmigen Brennstoffen*. Die Rückstände u. Abfälle mineral. oder pflanzlicher Natur werden mit einer Suspension versetzt u. durchgemischt. Dann wird ein Elektrolyt zugefügt, um die Suspension zum Ausflocken zu bringen. Das überschüssige W. wird danach abgetrennt u. die ausgeflockte M. in die gewünschte Form übergeführt. Als koll. Suspension dient z. B. eine wss. Suspension von Al-Silicat, Ton, Kaoliniten, Bentoniten u. dgl. (F. P. 888 235 vom 12/2. 1942, ausg. 7/12. 1943.) HAUSWALD

Albert Fèvre und Henri Horn, Algier, Bindemittel für Brennstoffe aller Art, z. B. für Kohle, Holzabfälle, Papier u. andere brennbare Abfälle, bestehend aus einem Sirup, der durch Auslaugen der Zweige u. Blätter der wilden *Pfefferpflanze* (*poivrier sauvage*) mit W. u. durch Eindampfen gewonnen wird; dem Sirup werden im Bedarfsfalle koll. Ton, Leime, Caseine, Na- oder K-Silicate zugesetzt. (F. P. 881 910 vom 24/6. 1941, ausg. 12/5. 1943.) M. F. MÜLLER

André Mauvillain und Jaques Barrouil, Frankreich, Agglomerieren von pulverförmigen Brennstoffen. Pulverförmige Kohle wird mit etwa gleichen Anteilen von Staub, wie er bei der mechan. Verarbeitung von Pflanzenfasern anfällt, vermischt. Die Mischung wird mit W. angepastet u. die Paste verpreßt u. getrocknet. An Stelle von reinem W. kann eine Lsg. verwendet werden, die durch kurzes Kochen von Perlmoos, Algen u. Pflanzenschleim in W. u. nachfolgendes Erkaltenlassen gewonnen wird. (F. P. 887 895 vom 9/7. 1942, ausg. 25/11. 1943.) HAUSWALD

Georges Pirou, Frankreich, Verbrennungsbeschleuniger für Brennstoffbriketts. Zu einer Steinkohle oder Braunkohle, Torf, Holzkohle u. Wasserglas bestehenden Mischung, aus der die Formlinge gewonnen werden, wird zur Beschleunigung der Verbrennung eine wss. Suspension von CaSO_4 in einer Konz. von 0,5—2% zugesetzt. (F. P. 888 049 vom 23/2. 1942, ausg. 30/11. 1943.) HAUSWALD

Gabriel Bertrand, Léon Bertrand und François Gally, Gaserzeugung. Als Ausgangsstoffe dienen die Rückstände der Dest. von Trestem. Die Vergasung erfolgt in einem Generator mit Abwärtszug. Der Generator, der in seiner unteren Hälfte einen kleineren Durchmesser als im oberen Teil aufweist, besitzt innerhalb der unteren Hälfte einen Trichter, innerhalb dessen die Luftzuführung erfolgt. An diesem nach unten durch einen zylindr. Teil verlängerten Trichter schließen sich ein umgekehrter Trichter u. an diesen zwei weitere Trichter an, deren oberen Ränder jeweils den unteren Rand des vorhergehenden Trichters umfassen. Der unterste Trichterrand wird von dem anschließenden Aschebehälter umfaßt. Zwischen diesen Rändern verbleiben über den ganzen Umfang reichende Öffnungen, durch die die Gase abgeführt werden. Infolge dieser Anordnung wird die Geschwindigkeit der Gase vermindert u. damit das Fortreißen von Staub. (F. P. 887 415 vom 10/3. 1941, ausg. 12/11. 1943.) HAUSWALD

Max Ginsburg, Frankreich, Behandlung von Holz und Kohle für den Generatorbetrieb. Zur Vermeidung der Aufnahme von Feuchtigkeit, die für den Verbrennungsvorgang in dem Generator unerwünscht u. nachteilig ist, wird das Brennmaterial mit einer Fl. überspritzt, die die Poren des Materials verstopft u. der Feuchtigkeit keinen Zutritt gewährt. (F. P. 888 841 vom 30/10. 1941, ausg. 23/12. 1943.) M. F. MÜLLER

Pierre Marquand, Frankreich, Heizwerterhöhung von Generatorgas. Zu diesem Zweck werden auf die glühende Kohle Stoffe in fester oder fl. Form einwirken gelassen, wie z. B. O_2 -haltiges W., organ. oder anorgan. Nitrate, Nitrite, Chromate, Bichromate, Permanganate, Ammoniumcarbonate, Ammoniumformiat, Oxalate, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, KW-stoffe, Amine, Imine, Imide, organ. Oxide u. Peroxyde, mineral. u. pflanzliche Öle. Diese Stoffe können allein oder in Mischung verwendet werden. Endlich können diesen Stoffen Ni, Fe, Cr, Cu, Al, Erdmetalle, Erdalkalimetalle in Metall- oder Oxydform oder in Form von Salzen zugesetzt werden. Die letzteren Stoffe können auch allein zur Anwendung gebracht werden. Sie dienen als Katalysatoren für die Bldg. von *Methan*. (F. P. 887 716 vom 9/12. 1940, ausg. 22/11. 1943.) HAUSWALD

Ignacio de Lazaro Carbonell und Augustin Lafforgue, Frankreich, Gewinnung von Nebenerzeugnissen bei der Holzverkohlung. Die Kondensation der Destillationserzeugnisse erfolgt an der Innenfläche des Ofendeckels, der systemat. von außen gekühlt u. dessen Seitenwände eine genügende Neigung besitzen, um die Kondensate an den Wänden herabfließen zu lassen. Die Kondensate werden in Rinnen gesammelt, die sich an den Außenwänden der ringförmigen Schüsse, aus denen der Ofen aufgebaut ist, befinden, u. über syphonartige Rohre abgeleitet. Der als Doppelmantel ausgebildete Ofendeckel kann zusätzlich mit Kühlrippen versehen sein, um die Kühlwirkung des durchfließenden W. zu erhöhen. (F. P. 887 439 vom 18/9. 1941, ausg. 12/11. 1943.) HAUSWALD

René Petit, Frankreich, Ölschieferdestillation bei tiefen Temperaturen. Der Ölschiefer wird zunächst in einem Tunnelofen indirekt durch Abgase vorgewärmt u. dann nach Dispergierung in einem schweren Öl bei niedrigen Temp. vorteilhaft unter Zusatz von W.-Dampf geschwelt. Im Schmelofen soll die Temp. des Ölschiefers um 100—250° ansteigen. Aus den Schwelldämpfen werden die Öle durch Kondensation abgeschieden u. dann wie üblich fraktioniert. (F. P. 890 991 vom 13/11. 1940, ausg. 23/2. 1944.) J. SCHMIDT

○ **Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Percy Mather**, Chicago, Ill., *Spaltverfahren*. KW-stofföle werden unter Druck gespalten u. in einem Schnellverdampfer in Dämpfe u. hochsd. fl. Rückstand zerlegt. Dieser Rückstand wird in einem 2. Schnellverdampfer unter Entspannung teilweise verdampft, wobei jedoch ein erneutes Spalten vermieden werden soll. Dieser Rückstand wird dann unter Zusatz leichter KW-stofföle in einer weiteren Erhitzerzone milde gespalten, wobei gleichzeitig die leichteren Öle verdampfen. Dieses fl. Spaltprod. wird dann in einem 3. Schnellverdampfer unter Entspannung in Dämpfe u. einen halbfesten Rückstand, der heiß abgezogen wird, zerlegt. Die Dämpfe werden wie üblich fraktioniert u. kondensiert. (A. P. 2 242 255 vom 20/10. 1938, ausg. 20/5. 1941. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/5. 1941.)

J. SCHMIDT

○ **Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Wayne L. Benedict** und **Jacob Elston Alberg**, Chicago, Ill., V. St. A., *Katalytisches Spaltverfahren*. KW-stofföle werden zu nächst mittels selektiver Lösungsmm. in Raffinat- u. Extraktphase zerlegt. Die Raffinatphase wird dehydriert, die Extraktphase hydriert, worauf beide Prodd. katalyt. gespalten werden. Aus dem Spaltgas trennt man eine H₂-Fraktion ab u. leitet sie der Hydrierzone zu. (A. P. 2 242 504 vom 29/4. 1939, ausg. 20/5. 1941. Ref. nach Off. Unit. States Patent Office vom 20/5. 1941.)

J. SCHMIDT

○ **Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Charles L. Thomas** und **Herman S. Bloch**, Chicago, Ill., V. St. A., *Katalytisches Spaltverfahren*. Als Spaltkontakt für KW-stofföle wird ein calciniertes Gemisch aus Siliciumdioxid u. geringeren Mengen Tonerde u. Thoriumoxyd verwendet. (A. P. 2 242 553 vom 20/11. 1938, ausg. 20/5. 1941. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/5. 1941.)

J. SCHMIDT

○ **Standard Oil Co.**, übert. von: **George A. Boyd**, Chicago, Ill., V. St. A., *Katalytische Entschwefelung von Benzinen*. Diese werden bei etwa 180—240° zusammen mit CO über einen Tonerde enthaltenden Kontakt geleitet. (A. P. 2 242 387 vom 9/10. 1937, ausg. 20/5. 1941. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/5. 1941.)

J. SCHMIDT

○ **Monsanto Chemical Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Thomas W. Bartram**, Nitro, W. Va., *Motortreibstoff*, bestehend aus *Spaltbenzin*, dem eine kleine Menge eines *Phosphorsäureesters* als Antioxydationsmittel zugesetzt ist. (A. P. 2 256 187 vom 17/7. 1935, ausg. 16/9. 1941. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 16/9. 1941.)

BEIERSDORF

Soc. Bozel-Maetra, Frankreich, *Motortreibstoffe*. Zum Homogenisieren von Treibstoffen, die aus Gemischen von A. u. Bzn. bestehen, eignet sich *stabilisierter techn. Paraldehyd*. (F. P. 888 110 vom 20/4. 1942, ausg. 3/12. 1943. Schwz. P. 230 702 vom 20/4. 1942, ausg. 17/4. 1944.)

BEIERSDORF

○ **Phillips Petroleum Co.**, übert. von: **Walter A. Schulze**, Bartlesville, Okla., und **Graham H. Short**, Phillips, Tex., V. St. A., *Stabilisieren von Kohlenwasserstoffölen*. Diese werden mit Kupferreagentien raffiniert u. anschließend zwecks Verhinderung einer Zers. durch gelöst gebliebene Kupferreste nach A. P. 2 242 621 mit einer geringen Menge *Dithizon* oder nach A. P. 2 242 622 mit α -*Benzoinoxim*, oder nach A. P. 2 242 623 mit *Thionalid* oder nach A. P. 2 242 624 mit *5,7-Dibromhydrochinolin* oder nach A. P. 2 242 625 mit *Diäthylthiocarbonat* versetzt. (A. PP. 2 242 621—2 242 625 vom 28/5. 1940, ausg. 20/5. 1941. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/5. 1941.)

J. SCHMIDT

Byk-Guldenwerke Chemische Fabrik A. G., Berlin (Erfinder: **Christian J. Hansen**, Oranienburg), *Dieseltreiböl aus Steinkohlenschwelter*. Als Treibstoffe für schnell laufende Dieselmotoren eignen sich die bei der Behandlung von *Steinkohlenschwelterölen* oder deren Fraktionen mit *Aldehyden*, vorzugsweise *Formaldehyd*, gewonnenen, von den Resten der entstandenen Kondensationsprodd. u. dem Aldehyd durch Waschen mit W. unter Zusatz von *Natriumbisulfid* befreiten u. getrockneten Restöle. (D. R. P. 739 052 vom 17/7. 1938, ausg. 2/6. 1944.)

BEIERSDORF

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Isolieröl für elektrische Apparate*, bes. für Transformatoren u. Kondensatoren, bestehend aus dem *Alkylierungsprod.* eines Isomerengemisches von *Chlornaphthalinen* mit Chlorgeh. von 20—60%. Durch die Alkylierung ist der Stockpunkt u. die Krystallisationsneigung erheblich herabgesetzt, ohne daß dadurch ihre Flammwidrigkeit beeinträchtigt wird. Sie sind chem. beständig u. greifen Metalle nicht an. Die Alkylierung der Chlornaphthalinmische geschieht nach **FRIEDEL-CRAFTS** mit AlCl₃ u. z. B. mit Propylbromid, Butylchlorid, Amylchlorid oder Cyclohexylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung. (Schwz. P. 230 789 vom 7/8. 1941, ausg. 17/4. 1944. D. Prior. 31/12. 1938.)

M. F. MÜLLER

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Betrieb von Sauerstoff-Kompressoren*, dad. gek., daß man als Schmiermittel wss. Lsgg. von Alkalisilicaten verwendet, die mindestens 400 g Alkalisilicat im Liter enthalten, d. h. Lsgg., in denen das Molverhältnis Me_2O (Me = Alkalimetall) : $\text{SiO}_2 > 1$ ist. — Man benutzt z. B. eine Kaliumwasserglaslg., die 650—700 g K_2SiO_3 im Liter enthält. Diese Lsg. hat eine D. von 1,4, bei 20° eine Viscosität von 1,65° E u. bei 80° von 1,12° E. — Zweckmäßig setzt man der Lsg. Kalilauge zu u. verwendet z. B. für ein Schmiermittel im Liter 860—680 g Na_2SiO_3 u. 45—225 g KOH. Die Lsg. hat eine Viscosität bei 20° von 2,3° E u. bei 80° von 1,2 E. (Schwz. P. 230 128 vom 26/1. 1942, ausg. 1/3. 1944. D. Prior. 25/1. 1941.) M. F. MÜLLER

XXI. Leder. Gerbstoffe.

A. de Vleeschauwer und G. Heyndrickx, *Über die Rückgewinnung von Amylalkohol aus Gerberrückständen*. Zur Behebung der gegenwärtigen Knappheit an „Gerber-Amylalkohol“ haben Vff. ein prakt. Verf. für die Rückgewinnung von Amylalkohol gefunden, wobei sie die nach dem bisherigen Verf. von LABARRE erzielte Ausbeute von 40% bis auf 70% steigerten. Vff. arbeiten folgendermaßen: 1 Liter Gerberrückstand wird mit 0,3 l W. gemischt u. in einem Destillationsapp. abdest., bis das Destillat nach Abkühlung sich nicht mehr entmischt. Im allg. erhält man 100—130 ccm Destillat, das mit NaCl (15 g zu 100 ccm) gesätt. wird; im Scheidetrichter wird die alkohol. Schicht scharf abgetrennt. Zu 100 ccm Amylalkohol werden 5 g KOH zugegeben; dann wird 3 Stdn. unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Nach dem Filtrieren wird langsam destilliert. Die Fraktion mit Kp. 128—132° entspricht den physikal. u. chem. Anforderungen an „Pro Gerber-Amylalkohol“. (Meded. vlaam. chem. Vereen 6. 27—32. Febr. 1944.) MECKE

Maurice Dérivé, *Trocknung von Leder austauschstoffen mit Hilfe von ultrarotem Licht*. Kurze Angaben über die Durchführung dieser Trocknung sowie über die wirtschaftlichen Verhältnisse dieses Verfahrens. Auf alle Fälle kann man Leder austauschstoffe in einwandfreier Weise mit Hilfe von ultrarotem Licht trocknen. (Rev. techn. Ind. Cuir. 37. 31—32. 15. März 1944.) MECKE

Josef Bercher, Karlsruhe (Miterfinder: Gerhard Otto, Ludwigshafen a. Rh.), *Fetten von Leder*. Neben Schweinsleder kann man auch Chromleder anderer Herkunft mit den Salzen hochmolekularer aliphat. oder cycloaliphat. Amine oder Ammoniumverbb. u. Fettemulsionen fetten. — Chromschafleder wird mit 2% sulfoniertem Tran u. 0,5% Octadecylaminacetat bei 50° gefettet. (D. R. P. 742 670 Kl. 28a, vom 25/7. 1942, ausg. 21/12. 1943. Zus. zu D. R. P. 738 901; G. 1944. I. 407.) MÖLLEBERG

W. Holzmann, Frankfurt a. M., *Verwertung von Lederabfällen*. Geglättete u. vorgeschchnittene Lederabfälle werden zu einem großen Stück zusammengeleimt. Dieses wird nach dem Zurichten u. Fetten für die Herst. von Lederartikeln, wie Taschen oder Schuhen, benutzt. (Belg. P. 451 206 vom 23/6. 1943, Auszug veröff. 29/2. 1944. D. Prior. 22/5. 1943.) NOUVEL

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Herstellung von Schuhsteifkappen*, dad. gek., daß 1. man einen Faserstoff mit einer wss. Lsg. eines in Ggw. eines Härtungsmittels bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temp. härtbaren Formaldehydkondensationsprod. imprägniert u. den so erhaltenen Steifkappenstoff in Ggw. eines Härtungsmittels zur Steifkappe formt; — 2. man den Faserstoff mit der wss. Lsg. des Kondensationsprod. in Abwesenheit von Härtungsmitteln imprägniert u. trocknet u. den so hergestellten Steifkappenstoff mit einer wss. Lsg. befeuchtet, die das zur Versteifung des Kappenstoffes erforderliche Härtungsmittel enthält u. den so behandelten Stoff zur Steifkappe formt; — 3. das Härtungsmittel schon der Imprägnierung zugefügt u. der mit dieser Lsg. imprägnierte Steifkappenstoff direkt ohne vorherige Trocknung zur Steifkappe geformt wird; — 4. als härthares Kondensationsprod. ein Formaldehydkondensationsprod. von Stoffen der Aminotriazinreihe, z. B. 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin (Melamin), oder der Harnstoffreihe verwendet wird. (Schwz. P. 229 408 vom 28/2. 1941, ausg. 17/1. 1944.) M. F. MÜLLER

Carl Fuchs, Zürich, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Schuhsohlen aus Korkschrot*, dad. gek., daß 1. man zur Bldg. der Lauffläche in eine Form eine Lage kleiner Lederstücke u. darüber das mit einem erhärtbaren Bindemittel gemischte Korkschrot bringt, worauf die in der Form befindliche M. unter Druck gesetzt u. bis nach dem Erhärten in der Form gehalten wird; — 2. eine Form verwendet wird, deren Matrize zur Bldg. der Lauffläche der Sohle u. deren Prägestück zur Bldg. der der Fußform angepaßten Standfläche der Sohle dient. — Zeichnung. (Schwz. P. 230 487 vom 18/11. 1942, ausg. 16/3. 1944.) M. F. MÜLLER

XXIV. Photographie.

Charles Macnamara, *Ein haltbarer Entwickler*. Ein Metol-Hydrochinonentwickler folgender Zus. konnte in verschlossener Flasche 17 Jahre ohne Veränderung aufbewahrt werden: 3,6 g Metol u. 13,7 g Hydrochinon werden in 100 ccm A. gelöst. Dazu fügt man eine warme Lsg. von 150 g kryst. Na₂SO₃ u. 150 g kryst. Na₂CO₃ in 500 ccm W., gibt 1 g KBr zu u. füllt mit W. auf 1000 ccm auf. Zur Entw. von AgBr-Papieren wird mit 3 Teilen W. verdünnt. (Brit. J. Photogr. 90. 251. 9/7. 1943.) KURT MEYER

Pierre Brard, *Die Farbenkinematographie*. Das Technicolor-, Kodachrom- u. Agfacolorverf. werden besprochen u. gegenübergestellt. (Photo-Cinéma 24. 127—30. Nov. 1943.) KURT MEYER

Walter Mutschlechner, *Die Isolierung der Einzelbildfarbstoffe des Agfacolorfilms durch selektive Belichtung*. Vf. hat sich die Aufgabe gestellt, durch selektive Belichtung der Einzelschichten von Agfacolor-Umkehrfilm die Einzelschichtfarbstoffe im Schichtverband zu erhalten. Durch die Überschneidung der Sensibilisierungsgebiete der Schichten muß die Belichtung in einer verhältnismäßig engen Lücke u. gegebenenfalls mit begrenzten Belichtungszeiten durchgeführt werden. Durch Aufbelichten der Linienspektren der Hg-Dampf- u. He-Gasentladung u. Auswertung der Ergebnisse durch mkr. Betrachtung von Dünnschnitten werden die günstigsten Belichtungsverhältnisse ermittelt. Zur Durchbelichtung der blauempfindlichen (Gelb-) Schicht dienen die unter Verwendung des Zeiss-Monochromatfilter C erhältlichen Hg-Linien 433,9 + 434,7 + 435,8, für die grünempfindliche (Purpur-) Schicht die Hg-Linie 546,7 (Monochromatfilter B) u. für die rotempfindliche (Blaugrün-) Schicht die He-Linien 667,8 + 706,5 (Monochromatfilter A). (Photogr. Korresp. 80. 28—35. März/April 1944. Wien, Techn. Hochsch., Physikal.-chem. Inst.) KURT MEYER

H. Lummerzheim, *Erfahrungen mit Agfacolor-Umkehrfilm*. Vf. bespricht seine jahrelangen Erfahrungen mit Agfacolor-Umkehrfilm bzgl. Empfindlichkeit, Gradation, Belichtungsspielraum, Beleuchtung, Aufnahmefilter, Schärfe u. Projektion. (Kino-techn. u. Filmtechn., Ausg. A 26. 24—28. 1944.) KURT MEYER

—, *Die Rasteraufnahme*. Die Technik der autotyp. Aufnahme auf Halogensilbergelatine-Trockenmaterial wird besprochen. (Graph. Nachr. 23. 42—45. Jan./März 1944.) KURT MEYER

Mano von Ziffer-Teschenbruck, *Das Coloprintverfahren*. Kurze Beschreibung des Coloprintverfahrens. Die Farbauszüge werden als Gelatiniereliefbilder hergestellt, die als Farbmatrizen dienen. Das Papier enthält ein Farbstoff-Fällmittel, wodurch eine quantitative Übertragung des Farbstoffes von der Matrize gewährleistet ist. (Photogr. Chron. allg. photogr. Ztg. 51. 28—29. März 1944.) KURT MEYER

F. Köber und O. Vierling, *Die Entwicklung des Raumfilmverfahrens System Zeiß-Ikon*. Überblick über die Entw. des von ANDERTON 1891 angegebenen Verf. der stereoskop. Projektion mit polarisiertem Licht. Die stereoskop. Bilder werden gemeinsam auf ein einziges Filmband aufgenommen u. innerhalb des n. Tonfilm-Bildformates durch Unterteilung in Filmlaufrichtung untergebracht. Dazu werden die Bilder bei der Aufnahme gleichsinnig um 90° gedreht, damit sie in gewohntem Querformat mit dem üblichen Seitenverhältnis 3 : 4 entstehen. Bei der Wiedergabe mit n. Projektoren mit vertikalem Filmlauf werden die Bilder gleichsinnig um 90° zurückgedreht. (Kino-techn. u. Filmtechn., Ausgabe A 26. 17—24. 1944. Dresden, Zeiss-Ikon, Labor.) KURT MEYER

H. K. Bourne, *Die photographischen Eigenschaften von Quecksilber-Hochdrucklampen*. Überblick über die Eigg. von Hg-Hochdrucklampen u. die verschied. Lampentypen mit bes. Berücksichtigung ihrer spektralen Emission. Zur photograph. Aufnahme u. Wiedergabe sind solche Lampen als Lichtquellen gut geeignet.* (Photographic J. 83. 135—42. April 1943.) KURT MEYER

J. A. M. v. Liempt, *Vorschlag für ein Kodifizierungssystem für die Beleuchtung mit Photolampen*. Vf. schlägt ein Kodifizierungssyst. für die Beleuchtung bei photograph. Aufnahmen mit Photolampen vor. Der Kode drückt aus: Lampentyp ergänzt durch Wattzahl, Leuchte u. Verstärkungsfaktor, Entfernung vom Mittelpunkt des Motivs, Sektorlage u. Höhe unter oder über der durch den Mittelpunkt des Motivs parallel zum Atelierboden gelegten Fläche. (Photogr. Korresp. 80. 45—48. Mai/Juni 1944.) KURT MEYER

Max Nagel, *Farbtemperaturen*. Vf. gibt eine Übersicht der Farbtemp. der verschied. Lichtquellen nebst Literaturangaben. (Photo-Ind. u. -Handel 1944. 61—64. Berlin-Adlershof.) KURT MEYER

W. Nethercot und N. Hendry, *Die photographische Aufzeichnung von Kathodenstrahlenscillogrammen*. Die Hauptemission der Leuchtschirme liegt im Blauviolett. Deshalb braucht bei der Aufnahme kein achromat. Objektiv verwendet werden. Als Aufnahmematerial eignet sich am besten orthochromatisches. Die Negative können gegebenenfalls verstärkt werden. Ein geeignetes Rezept für einen U-Ag-Verstärker wird gegeben. (Photographic J. 84. 64. März 1944.)

KURT MEYER

L. Ditlevsen, *Ein lichtelektrischer Densograph*. Anleitung zur Selbstherst. eines einfachen lichtelektr. Densographen mit Hilfe eines Belichtungsmessers bes. zur Herst. von Farbauszügen. (Photographic J. 84. 30—32. Febr. 1944.)

KURT MEYER

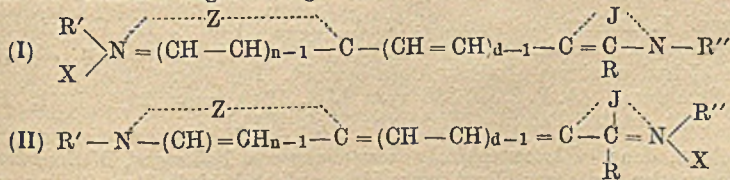
H. Tellez Plasencia, *Gleichzeitige elektrometrische Bestimmung von Halogen und Silber in photographischen Emulsionen*. Zur Best. des Halogen- u. Silbergeh. einer photograph. Schicht wird von zwei Stücken im Format 13×18 cm die Schicht durch Behandlung mit 100 ccm sd. 25%ig. NaOH gelöst oder aber durch Einw. von organ. Mitteln der Schichtträger in Lsg. gebracht. Verbleibende Reste sind unschädlich. Im ersten Falle wird die natronalkal. Lsg. zusammen mit dem Waschwasser auf 50 ccm konz., im zweiten Falle die Emulsion mit einigen ccm warmen W. in Lsg. gebracht u. mit 50 ccm 50%ig. NaOH gekocht. In beiden Fällen wird solange auf dem Sandbad erhitzt, bis sich Ag₂O abscheidet u. die Fl. klar durchscheinend wird. Es wird dekantiert, gegebenenfalls filtriert, das Ag₂O mit W. gewaschen, daß das Vol. der Lsg. 500 ccm beträgt, in der notwendigen Menge 50%ig. HNO₃ gelöst, auf ebenfalls 500 ccm verd. u. mit 5 ccm konz. H₂SO₄ versetzt. In den Lsgg. wird der Geh. an Halogen bzw. Ag auf bekannte Weise durch elektrometr. Titration ermittelt. (Sc. Ind. fotogr. [2.] 14. 101—3. Mai/Juni 1943. Lyon, Univ.)

KURT MEYER

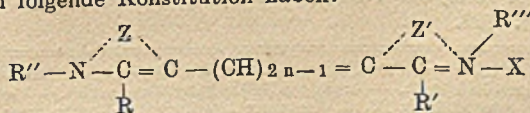
K. Kieser, *Chemische Vorprüfung der Bestandteile für einen Metol-Hydrochinon-Entwickler*. Zur Vermeidung von Fehlerscheinungen bei der Entw. empfiehlt Vf. die Anstellung einfacher Vorproben. Das zum Ansetzen des Entwicklers nötige W. wird durch Zusatz von 3 Tropfen einer Lsg. von 1 g Na₂S u. 1 g NaOH auf 100 ccm des W. auf Abwesenheit von Schwermetallsalzen geprüft. Zum Ca-Nachweis werden zu 100 ccm W. 5 ccm gesätt. NaHCO₃-Lsg. u. 3 Tropfen 1%iger K₄Fe(CN)₆-Lsg. gegeben. Eine Verunreinigung durch Thiosulfat wird mit einer 0,001 n. J/KJ-Lsg. nachgewiesen. Eine Blaufärbung mit Stärke muß mehrere Min. erhalten bleiben. Hydrochinon soll fast restlos u. unzersetzt sublimierbar sein u. sich farblos in der 20fachen Menge Ae. lösen. Von Metol müssen 1 g glatt in 3 ccm konz. HCl aufgenommen werden. 1,26 g wasserfreies, bzw. 2,52 g kryst. Na₂SO₃ sollen in 100 ccm W. eine klare Lsg. bilden. Die mit Phenolphthalein erhältliche Rotfärbung muß bei Abwesenheit einer störenden Carbo-natmenge auf Zusatz von 0,5 ccm 0,1 n. HCl auf 10 ccm der Lsg. verschwinden. Mit AgNO₃ bzw. alkal. Na₂S prüft man auf das Vorhandensein von Sulfiden, Thiosulfaten bzw. Schwermetallen. Empfehlenswert ist es, den Geh. an SO₂ titrimetr. zu ermitteln. Soda u. Pottasche werden qualitativ auf Ggw. von Chlorid, Sulfid, Thiosulfat, Sulfat u. Schwermetallen geprüft. (Photo-Ind. u. -Handel 1944. 33—34. Beuel a. Rh.)

KURT MEYER

Kodak-Pathé, Frankreich, *Polymethinfarbstoffe für Lichtfilter*. Es werden wie im Hauptpatent weitere Polymethinfarbstoffe beschrieben, die sich vom Indol u. Pyrrol ableiten. Sie besitzen folgende allg. Formeln:



Hierin bedeutet: Z ein nichtmetall. Atom zur Vervollständigung eines heterocycl. Kernes, J ein nichtmetall. Atom zur Vervollständigung eines Pyrrolkernes, R ein H-Atom, eine Alkylgruppe, Arylgruppe oder einen Pyridinrest, R' eine Alkylgruppe, R'' ein H-Atom, eine Alkylgruppe, Arylgruppe oder denselben Pyridinrest wie R, X ein Säureradikal, n = 1 oder 2, d = 2 oder 3. Die verwendeten Farbstoffe können auch noch folgende Konstitution haben:



Hierin bedeutet: Z u. Z' nichtmetall. Atome zur Vervollständigung eines Pyrrolringes wobei Z = Z' sein kann, R u. R' ein H-Atom, eine Alkylgruppe, Arylgruppe oder einen Pyridinrest, R'' u. R''' ein H-Atom, eine Alkyl- oder Arylgruppe oder einen Pyridinrest, X ein Säureradikal, u. n = 1 oder 2. Beispiele: Jodid von (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(1,2-dimethyl-3-indol)-dimethincyanin, Jodid von (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(2,5-dimethyl-1-phenyl-3-pyrrol)-dimethincyanin, Jodid von (1-Benzyl-2,5-dimethyl-3-pyrrol)-(3-äthyl-2-benzoxazol)-dimethincyanin, Jodid von 3-Äthyl-2-benzoxazol-(1-p-methoxyphenyl-2,5-dimethyl-3-pyrrol)-dimethincyanin, Jodid von (Octadecyl)-(1-cetyl)-2,5-dimethyl-3-pyrrol-(3-äthyl-2-benzoxazol)-dimethincyanin, Jodid von (1-p-Dimethyl-amino-phenol-2,5-dimethyl-3-pyrrol)-(3-äthyl-2-benzoxazol)-dimethincyanin, Bromid von (3-β-Oxyäthylbenzothiazol)-(1-lauryl-2,5-dimethyl-3-pyrrol)-dimethincyanin, Jodid von (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(phenyl-1-pyrrocollin)-dimethincyanin, Jodid von (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(2-methyl-1-pyrrocollin)-dimethincyanin, Jodid von (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(1-β-methoxyäthyl-2,5-dimethyl-3-pyrrol)-dimethincyanin, Jodid von (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(2,3-dimethyl-1-tetrahydrofurfuryl-3-pyrrol)-dimethincyanin, Jodid von (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(1-cyclohexyl-2,5-dimethyl-3-pyrrol)-dimethincyanin, Jodid von (3-Carbäthoxy-2,5-dimethyl-4-pyrrol)-(3-äthyl-2-benzoxazol)-dimethincyanin, Jodid von (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(2,3-dimethyl-pyrrocollin)-dimethincyanin, Jodid von (1-Lauryl-2,3-dimethyl-3-pyrrol)-(1,3,3-trimethyl-2-indol)-dimethincyanin, Hydrobromid von 3-(4-[3-Äthyl-2-f3]-benzothiazolylden)-2-butenyliden)-2-methylindolenin, Chlorid von (3-Äthyl-2-benzothiazol)-(2-phenyl-1-pyrrocollin)-tetramethincyanin, Jodid von (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(2-methyl-1-pyrrocollin)-tetramethincyanin, p-Toluolsulfonat von (3-Äthyl-2-benzothiazol)-(2,3-dimethyl-1-pyrrocollin)-tetramethincyanin, Perchlorat von Bis-(2-hexyl-1-pyrrocollin)-methincyanin, Jodid von Bis-(2-methyl-1-pyrrocollin)-methincyanin, Jodid von Bis-(2-phenyl-1-pyrrocollin)-methincyanin, Jodid von Bis-(2,3-dimethyl-1-pyrrocollin)-methincyanin, Perchlorat von Bis-(1-heptyl-2,5-dimethyl-3-pyrrol)-methincyanin, Perchlorat von Bis-(1-lauryl-2,5-dimethyl-3-pyrrol)-methincyanin, Jodid von (1-Lauryl-2,5-dimethyl-3-pyrrol)-2,3-dimethyl-1-pyrrocollin)-methincyanin, Jodid von (1-Lauryl-3,5-dimethyl-3-pyrrol)-(2-methyl-1-pyrrocollin)-methincyanin, Bromid von Bis-(2,3-dimethyl-1-pyrrocollin)-trimethincyanin, Jodid von Bis-(1,2-dimethyl-3-indol)-trimethincyanin, Jodid von Bis-(1-lauryl-2,5-dimethyl-3-pyrrol)-trimethincyanin. (F. P. 51 563 vom 7/2. 1941, ausg. 5/2. 1943. A. Prior. 7/2. 1940. Zus. zu F. P. 867 411; G. 1942. I. 2096.) KALIX

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., Unterbrechungsbad für Entwickler. Man verwendet eine 0,1—0,5%ig. wss. Lsg. von Thio- oder Mercaptoverb. wie z. B. p-Nitrophenylthioharnstoff, 4-Äthyl-3-mercapto-1,2,4-triazol, 4-Äthyl-3-mercaptotriazol, 3-Mercapto-4-äthyl-1,2,4-triazol, Phenylmercaptotetrazol, 3-Phenyl-5-mercaptothioiazolin, 2,5-Dimercaptothioiazol, 5,5-Dimethyl-2,4-dithiohydantoin, 5-Spirocyclohexyl-2,4-dithiohydantoin. Es handelt sich hierbei allg. um Verb., die mit Halogensilber durch Rk. oder Adsorption Reaktionsprod. ergeben, die durch Entwickler schwer reduzierbar sind. Die Lsgg. davon haben den Vorteil, daß sie nicht nur wie die bisher bekannten Unterbrecher nur in saurer Umgebung wirksam sind, sondern bei jedem pH-Wert, was besonders für die Farbphotographie wichtig ist. Hinzu kommt, daß nach kurzzeitiger Einw. die Entw. fortgesetzt werden kann, was bes. brillante u. schleierfreie Bilder gibt u. bei Umwandlung in farbige Bilder solche von hoher Farbsättigung. (F. P. 885 474 vom 25/8. 1942, ausg. 16/9. 1943. D. Prior. 19/9. 1941.) KALIX

○ Raymond L. Kreider, Eric, Pa., V. St. A., Zahnfilmhalter. Die Vorr. ist aus einem Material gefertigt, das aus 95 (%) Reinkautschuk, 2½ Schwefel u. 2½ Rk.-Prod. aus Formaldehyd u. einem aliphat. Amin besteht. Das Material ist vollkommen frei von sek. Strahlung. (A. P. 2 240 336 vom 14/8. 1940, ausg. 29/4. 1941. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/4. 1941.) KALIX

Carl Zeiss, Jena, Photographische Herstellung von Teilungen, Meßmarken, Gittern u. dgl., die an den bei ihrer Herst. vom Lichte nicht beeinflussten Stellen schichtfrei sind, nach dem Verf. des Hauptpatents, dad. gek., daß das die Schicht bildende, durch Chromat lichtempfindlich gemachte u. mit Keimkörpern versetzte Koll. ein Harz oder ein Kunstharz ist. Diese Stoffe lassen sich erheblich leichter verbrennen als Gelatine oder ähnliche Koll. u. hinterlassen keine unerwünschten Rückstände. Geeignete Harze sind z. B. Schellack, Phenollackharze, Polyvinylalkoholharze. (Schwz. P. 228 141 vom 29/5. 1942, ausg. 16/10. 1943. D. Prior. 30/6. 1941. Zus. zu Schwz. P. 221 030; G. 1943. I. 1088.) M. F. MÜLLER

Hatch 1224.
 Hauser 1238.
 Havnga 1189.
 Hawking 1194.
 Hazard 1194.
 Hearn 1209.
 Heberer 1221.
 Hedvall 1149.
 Heitz 1185.
 Heiwinkel 1238.
 Hellwege 1152.
 Henckels 1223.
 Hendry 1247.
 Henkel & Cie. G. m. b. H. 1223.
 Herd 1235.
 Hereng 1235.
 Hermans 1158.
 Herne 1188.
 Heyndrickx 1245.
 Hirst 1221.
 Hock 1191.
 Hoffmann, J. 1208.
 Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges. 1199.
 Hogben 1184.
 Hohn 1206.
 Hojka 1232.
 Holness 1203.
 Holub 1210.
 Holz 1148.
 Holzmann 1245.
 Hopkinson 1225.
 Horn 1243.
 Horowitz 1210.
 Hottinger 1163.
 Hotzel 1198.
 Hubert 1162.
 Hume-Rothery 1151.
 Hundertmark 1236.
 Hurst 1219.
 Hutchinsonson 1197.
 Hutt 1210.
 Ievniš 1206.
 I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. 1211.
 1222. 1222. 1226. 1174.
 1217. 1228. 1229.
 1230. 1231. 1232.
 1236. 1239. 1241.
 1244. 1245. 1248.
 Ignacio de Lazaro Carbonell 1243.
 IN-CO-RASA 1239.
 Industrie Aktien-gesellschaft vormals Joh. Dav. Starck 1236.
 Irvine 1145.
 Itterbeck, van 1152.
 Jackson 1234.
 Jacobson 1191.
 Jacoby 1195.
 Jagitsch 1148.
 Jahn 1238.
 Jakobsen 1210.
 Janin 1149.
 Jaudon 1222.
 Jepsen 1188.
 Jernstad 1198.
 Joensen 1196.
 Johnson 1195.
 Jones, F. W. 1151.
 Jones H. B. 1192.
 Jones, H. S. 1149.
 Jones, N. R. 1198.
 Jones, W. R. D. 1145.
 Jost 1158.
 Kästner, H. 1150.
 Kästner, I. 1214.
 Kästner, J. 1214.
 Kanellis 1183.
 Karagunis 1161.
 Karrer 1145.
 Kellin 1186.
 Kerth 1229.
 Khan 1194.
 Kleser 1247.
 King 1184.
 Kirrman 1162.
 Kirst 1220.
 Kistler 1150.
 Knoll A.-G. Chemische Fabriken 1190.
 1205. 1220.
 Kodak-Pathé 1247.
 Köber 1246.
 Koerver 1212.
 Kolthoff 1153.
 Komm 1225.
 Koninklijke Industri-ele Maatschappij voorheen Noury van der Lande N. V. 1236.
 Kratky 1150.
 Kratz 1231.
 Krczil 1215.
 Kreider 1248.
 Kremér 1162.
 Krüger 1214.
 Krupp, Friedr. Akt.-Ges. 1214.
 Kufferath 1222.
 Kuhn 1191.
 Kumber 1160.
 Kurmärkische Zell-wolle und Zellulose Akt.-Ges. 1240.
 Lachr 1230.
 Lafforgue 1243.
 Lardon 1181.
 Lascelus 1238.
 Laue, von 1145.
 Lechler 1241.
 Leden 1157.
 Lelno 1159.
 Lennartz 1208.
 Lesch 1233.
 Levine 1167. 1172.
 1174.
 Lewis, D. T. 1146.
 Lewis, G. L. 1160.
 Li 1160.
 Licentia Patentver-waltungs-Gesell-schaft m. b. H. 1213.
 Liempt, v. 1246.
 Liesegang 1154.
 Linstead 1167. 1168.
 1170. 1171. 1172.
 1174.
 Lista AG. 1218.
 Little 1151.
 Lloréns 1208.
 Lohmann K. G. 1199.
 Lonza Elektricitäts-werke und Chemi-sche Fabriken Akt.-Ges. [Garupel]. 1218. 1225.
 Loring 1187.
 Lucas 1158. 1159.
 Lummerzhelm 1246.
 MacDonald 1234.
 McGoekin 1164.
 Macnamara 1246.
 MacPherson 1152.
 McRae 1175.
 Madaus & Co., Dr 1232.
 Magnussen 1196.
 Mahl 1150.
 Mallermann, de 1150
 Malmlöw 1152.
 Mann 1186.
 Mannesmannröhren-Werke 1223.
 Marcellin 1154.
 Markus 1232.
 Marquand 1243.
 Maschinenfabrik Oer-likon 1212.
 Massart 1187.
 Mather 1244.
 Mathewson 1219.
 Matouček 1216.
 Matthias 1212.
 Mauvillain 1243.
 Mazoné 1191.
 Mendel 1186.
 Mendius 1224.
 Menge 1195.
 Meunier 1161.
 Meyer-Rädler 1221.
 Meystre 1181.
 Michaeis 1189.
 Michaud 1154.
 Miescher 1181.
 Mirimanoff 1184.
 Mironow 1150.
 Mochrie 1220.
 Monsanto Chemical Co. 1244.
 Montecatini Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica 1231.
 Montgomery 1192.
 Montserrat 1104.
 Mora 1233.
 Morosow 1150.
 Mott 1242.
 Moulton 1214.
 Mousseron 1166. 1167.
 Movitt 1191.
 Mühlhausen 1213.
 Müller, A. 1164. 1165.
 Müller, F. H. 1155.
 Murgatroyd 1215.
 Mutschlechner 1246.
 N. V. de Bataafsche Petroleum Maat-schappij 1241.
 N. V. Phillips' Gloei-lampenfabrieken 1210.
 Nagel 1246.
 Nethercot 1247.
 Neubaur 1236.
 Neumann-Kleinpaul 1194.
 Nikolaidis 1161.
 Nikulin 1221.
 Noël 1242.
 Nowak 1231.
 O'Connor 1211.
 Oct. Dony Hénault 1215.
 Oesper 1160.
 O'Kelly 1226.
 Organ 1195.
 Orlemann 1153.
 Ormancey 1194.
 Oswald 1194.
 Otto 1245.
 Owens - Corning Fiber-glas Corp. 1216.
 Palethorpe 1220.
 Paris 1188.
 Parsons 1242.
 Pataki 1178.
 Patentverwertungs-Ges. m. b. H. „Her-mes“. 1212. 1213.
 Passon 1191.
 Petersen 1218.
 Peterson 1191.
 Petit 1243.
 Peveré 1224.
 Pfeffer 1192.
 Pfeiffer 1146.
 Pharmaceutica Italia 1223.
 Phillips Petroleum Co. 1224. 1244.
 Phrix-Arbeitsgemein-schaft 1240.
 Piettre, L. 1235.
 Piettre, M. 1235.
 Pigott 1207.
 Pirou 1242. 1243.
 Placencia 1247.
 Platner 1178.
 Plum, C. M. 1191.
 Plum, R. 1191.
 Pognanski 1213.
 Pollack 1222.
 Polonovski 1191.
 Polydoroff 1215.
 Popp 1194.
 Pressman 1158. 1159.
 Price 1206.
 Prins 1179. 1180.
 Produits Roche S. A. 1199.
 Ptáček 1234.
 Purell 1222.
 Pure Oil Co. 1224.
 Qelet 1165. 1166.
 Quevaullier 1193.
 Rabald 1156.
 Rademacher 1145.
 Radley 1209.
 Radu 1183.
 Ramage 1226.
 Raschig, Dr. F. G. m. b. H. 1231.
 Rauter 1214.
 Rayleigh 1145.
 Raynor 1151.
 Redgrove 1232.
 Rees 1219.
 Reichert 1210.
 Reichstein 1181. 1182.
 1203.
 Rheinische Kunst-scide Akt.-Ges. 1240.
 Rheinische Zellwolle Akt.-Ges. 1240.
 Richardson 1190.
 Richl 1165.
 Rideal 1145.
 Richl 1185.
 Righetti, de 1223.
 Rivière 1176.
 Roberson 1215.
 Rochelmeyer 1183.
 Rönnestam-Säberg 1191.
 Roepke 1187.
 Bonzl 1233.
 Rosenhauer 1196.
 1232.
 Roth 1154.
 Rottenberg 1146.
 Rubin 1188.
 Rudney 1186.
 Ruseff 1242.
 Sachanen 1226.
 Sajer 1189.
 Salditt 1189.
 Salmi 1169.
 Sandahl 1209.
 Sammet 1233.
 Scheer, B. T. 1187.
 Scheer, M. A. R. 1187.
 Scheil 1151.
 Schellhase 1211.
 Schering A. G. 1200.
 1203. 1204. 1228.
 Scherrer 1212.
 Schlotter sen. 1225.
 Schlupf 1196.
 Schmidt 1223.
 Schmitz 1199.
 Schnieker 1218.
 Schöne 1213.
 Schoi 1217.
 Scholz 1208.
 Schürrenberg & Co. 1239.
 Schulze 1244.
 Schumacher 1243.
 Schwab 1148.
 Schwab - Agallids 1148.
 Schwarz, A. 1197.
 Schwarz, E. H. 1223.
 Seferian 1156.
 Senn 1236.
 Seymour 1205.
 Shankman 1188.
 Shaw 1196.
 Sheline 1192. 1193.
 Shoppee 1179. 1180.
 1181.
 Shull 1191.
 Sigling 1241.
 Siegrist 1230.
 Sinclair Refining Co. 1224.
 Skarzynski 1184.
 Smekal 1234.
 Smyth 1160.
 Soc. An. des Établisse-ments Emile Ga-zagne 1225.
 Soc. Belge de l'Azote et des Produits Chimiques du Marly 1228.
 Soc. Bozel-Maetra 1244.
 Soc. des Usines Chi-miques Rhône-Pou-lenc 1199.
 Socony-Vacuum Oil Co., Inc. 1226.
 Spacu, G. 1207.
 Spacu, P. 1207.
 Spaepen 1152.
 Speer 1236.
 Spooner 1206. 1242.
 Ståhlberg 1237.
 Stahlwerk Erste Akt.-Ges. 1214.
 Stamm 1156.
 Standard Oil Co. 1244.
 Stapel 1218.
 Starkey 1189.
 Stearns 1187.
 Steiger 1223.
 Stevens 1175.
 Stock, A. 1156.
 Stock, J. T. 1205.
 Stott 1146.
 Stranski 1150.
 Straub 1195.
 Strickland 1224.
 Stross 1207.
 Strzelba 1230.
 Stückert 1214.
 Sturnwalt 1194.
 Sutton 1220.
 Szalatnay 1230.
 Tamm 1153.
 Temme 1230.
 Texas Co. 1224.
 Thacker 1224.
 Thomas 1244.
 Tillyer 1214.
 Tödt 1234.
 Tomkinson 1154.
 Trobeck 1237.
 Trott 1221.

Trowell 1194.	Vergin 1195.	Wander, Dr. A. (A.-Whirl 1222.	Wokes 1195.
Tucker 1149.	Viillard 1162.	G.) 1204.	Woloszyn 1192.
Universal Oil Pro-	Viorling 1246.	Wartlovaara 1188.	Woods 1206.
ducts Co. 1244.	Vleeschauwer, de 1245.	Wawflow 1145.	Wullhorst 1222.
Unterguggenberger	Vollmar 1152.	Weatherall 1210.	Wydler 1177.
1231.	Wacker, Dr. A., Ges.	Weisflog 1193.	Wyman 1219.
Usines de Melle, Les	für elektrochemi-	Westfälische Zell-	Zeidler 1230.
1235.	Wacker, Dr. A., Ges.	stoff A. G. „Alpha-	Zeiss 1248.
Vaille 1104.	Wacker, Dr. A., Ges.	Waldmuth 1236.	Zellwolle und Zellu-
Vavon 1176.	für elektrochemi-	Wilke 1231.	lose Akt.-Ges., Kü-
Vavruch 1234.	sche Industrie G.	Wimmer 1233.	stria 1240.
Veldstra 1189.	m. b. H. 1199. 1231.	Winogradowa 1232.	Ziffer - Techenbruck,
	1232.	Winternitz 1186.	von 1246.
	Wackermann 1231.	1167.	Zimons 1147.
	Waeser 1211.	Wiss 1186.	
	Wall 1232.	Whetstone 1167. 1172.	
		Witkop 1195.	

Noch lieferbar:

J. C. Poggendorff's biographisch-literarisches Handwörterbuch

für Mathematik, Astronomie, Physik mit Geophysik,
Chemie, Kristallographie und verwandte Gebiete

Herausgegeben von der
Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig

unter der Mitwirkung der Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München u. der Akademie der Wissenschaften zu Wien

Band V: 1904—1922. 1926. (IV, 1423 S.) Gr. 8°. —
Broschiert RM 140.—

Band VI: 1923—1931. (Redigiert bis 1938 von H. Stobbe). Teil I (A-E), LXXII, 696 S.; Teil II (F-K), 742 S.; Teil III (L-R), XL, 818 S.; Teil IV (S-Z), VII, 719 S., Gr. 8°. zweispaltiger Satz.

Preis je Teil: Broschiert RM 85.—
für Mitgl. d. herausgeb. Akademien „ „ 68.—
Band VI zusammen (4 Teile) „ „ 340.—

Poggendorff's Handwörterbuch enthält die wichtigsten Lebensdaten und die bibliographischen Angaben über Abhandlungen, Bücher und Schriften der Gelehrten aller Länder auf den angegebenen Gebieten. Berücksichtigt wurden nicht nur rein wissenschaftliche Publikationen, sondern auch die Forschungsergebnisse der Technik. So enthält z.B. Band VI die Angaben für mehr als 11000 Gelehrte und Forscher. Der Poggendorff ist also ein unentbehrliches Nachschlagewerk für jeden, der sich über die Persönlichkeit und literarische Produktion irgendeines namhaften exakten Naturwissenschaftlers oder Mathematikers der letzten Jahrzehnte unterrichten will, oder der bestimmte Schrifttumsnachweise benötigt.

VERLAG CHEMIE, GmbH · BERLIN W 35