Chemisches Zentralblatt

1945. II. Halbjahr Nr. 9/10 III. Quartal

Geschichte der Chemie.

B. Gudden, *R. W. Pohl zum 60. Geburtstag.* Würdigung der Verdienste des Direktors des I. Physikal. Inst. der Univ. Göttingen Robert Wichard Pohl aus Anlaß seines 60. Geburtstages am 10. Aug. 1944. (Naturwiss. **32**. 166—69. Juli-Sept. 1944.) Klever

Wyndham R. Dunstan, *George Stallard. 1854—1914.* Nachruf. (J. chem. Soc. [London] **1944**. 571. Nov.) Behrle

D. M. Brothers, *Horace Edward Brothers. 1863—1944.* Nachruf. (J. chem. Soc. [London] **1944**. 562. Nov.) Behrle

R. H. Hopkins, *John Simpson Ford. 1866—1944.* Nachruf. (J. chem. Soc. [London] **1944**. 562—63. Nov.) Behrle

Francis H. Carr und **T. A. Henry,** *Frank Lee Pyman. 1882—1944.* Nachruf auf den auf dem Gebiet der therapeut. Richtung der organ. Chemie tätigen Forscher. (J. chem Soc. [London] **1944**. 563—70. Nov.) Behrle

T. Campbell James, *David Gwynne Davies. 1907—1944.* Nachruf. (J. chem. Soc. [London] **1944**. 562. Nov.) Behrle

J. Newton Friend, *John Dalton. 1766—1844.* Kurze Würdigung des Lebenswerkes J. Daltons anläßlich der 100. Wiederkehr seines Todestages (27. Juli). (Nature [London] **154**. 103—05. 22/7. 1944. Birmingham, Central Technical Coll.) Erbe

M. v. Laue, *Zum 50. Todestage von Hermann v. Helmholtz (8. September 1944).* Kurze Würdigung der Arbeiten von H. v. Helmholtz (1821—1894), bes. auf dem Gebiet der Physik u. Thermodynamik. (Naturwiss. **32**. 206—07. Juli/Sept. 1944.) Klever

Sven Brohult und **Nils Gralén,** *Das Institut für Physikalische Chemie an der Universität Uppsala. Einige Bemerkungen zu seiner Geschichte und seinen Leistungen.* Geschichtliche Bemerkungen über das Inst. für Physikal. Chemie der Univ. Uppsala, das bes. durch die Tätigkeit von The Svedberg bekannt geworden ist. (Svedberg-Festschrift **1944**. 623—38. Sep.) Klever

M. Schofield, *Schönbein und seine Nitrocellulose.* Geschichtlicher Überblick. (Brit. Plast. mould. Prod. Trader **16**. 543—44. Dez. 1944.) Wolff

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Wilhelm Flörke, *Experimentelle Einführung in die Ringkohlenwasserstoffverbindungen.* Vorschläge für die prakt. Durchführung eines Anfängerunterrichtes mit Demonstrationen unter weitgehender Verwendung behelfsmäßiger Mittel u. dergleichen. (Math. Naturwiss. Unterricht **1944**. 80—83. Gießen.) Erbe

Kenneth C. Bailey und **A. E. A. Werner,** *Chemische Fachausdrücke mit besonderer Stellungnahme zu „Oxydation", „Säure" und „Base".* Es wird darauf hingewiesen, daß eine große Zahl von gebräuchlichen Fachausdrücken im Laufe der Entw. der chem. Wissenschaft eine Ausweitung des mit dem Begriff verbundenen Inhaltes erfahren hat. So bedeutete das Wort Oxydation ursprünglich nur solche Vorgänge, die unter Aufnahme von Sauerstoff verlaufen. Die sich daraus im Anfängerunterricht ergebenden Schwierigkeiten legen es nahe, das Wort Oxydation z. B. wieder nur in diesem engeren Sinne zu gebrauchen u. für andere Vorgänge, z. B. vom Typus $FeCl_2 \rightarrow FeCl_3$, neue Ausdrücke (etwa „Adduktion") einzuführen. Auch gegen die in letzter Zeit erfolgte Ausweitung der Begriffe Säure u. Base wird Stellung genommen. (Nature [London] **154**. 486. 14/10. 1944. Dublin, Trinity Coll., Univ. Chem. Labor.) Erbe

A. Hickling und **J. C. Speakman,** *Einige Gesichtspunkte zur Elektrolyse vom modernen Standpunkt.* II. Mitt. *Irreversible Elektrodenvorgänge.* (I. vgl. C. **1945**. I. 129.) (School Sci. Rev. **26**. 7—14. Okt. 1944. Leicester, Univ. u. Sheffield, Univ.) Erbe

S. Chandrasekhar und **Louis R. Henrich,** *Ein Versuch zur Deutung der relativen Häufigkeit der Elemente und ihrer Isotope.* Zur Klärung der Frage, auf welche Weise das heutige mengenmäßige Verhältnis des Vork. der Elemente u. ihrer Isotope zustande gekommen ist,

gehen Vff. zunächst von einem Gleichgewichtszustand zwischen den Elementarteilchen aus (Protonen, Neutronen, α-Teilchen, Elektronen u. Positronen) u. bestimmen die relative Konz. der Protonen u. Neutronen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. Aus dieser Beziehung wird das Massenverhältnis unter verschied. physikal. Bedingungen berechnet. Es ergibt sich hieraus, daß z. B. für das nach Goldschmidt bekannte Verhältnis von Sauerstoff zu Schwefel dann richtige Werte erhalten werden, wenn als Temp. etwa $8 \cdot 10^{90}$ u. als D. 10^7 g/ccm angesetzt werden. Zur Erklärung der tatsächlich relativ großen Häufigkeit schwererer Elemente — H u. He sind bekanntlich die häufigsten Elemente — wird angenommen, daß in der prästellaren Zeit zwei Entwicklungsperioden bestanden haben. In der ersten Periode müßten nach Vff. unter extremen Bedingungen bezüglich Temp. u. D. die schweren Elemente entstanden sein. Mit der Änderung des Syst. zu niedrigeren Tempp. u. geringerer D. sollte dann ein ganz kleiner Teil der schweren Elemente in „gefrorenem" Zustand zurückgeblieben sein. (Astrophysic. J. **95**. 288—98. März 1942. Yerkes Observatory.) Nitka

W. Paul und **M. Pahl**, *Massenspektrometrische Atomgewichtsbestimmung an natürlichem und angereichertem Kalium.* Mit einem ausheizbaren Massenspektrometer wurde das Häufigkeitsverhältnis der beiden K-Isotope ^{39}K: ^{41}K in einer KCl-Probe (p. a. von Kahlbaum) zu $13{,}96 \pm 0{,}1$ bestimmt. Hieraus berechnet sich die mittlere Massenzahl zu $39{,}134 \pm 0{,}001$ u. unter Zugrundelegung eines Packungsanteiles von $-6{,}1 \cdot 10^{-4}$ u. des Smytheschen Faktors das chem. At.-Gew. des K zu $39{,}099 \pm 0{,}001$ in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Bestimmungen. Im weiteren wurde eine Kaliumprobe untersucht, in der von v. Hevesy u. Lögstrup auf dem Wege der idealen Dest. das ^{41}K angereichert worden war. Es ergab sich dabei ein Mischungsverhältnis von $12{,}76 \pm 0{,}1$ u. damit ein At.-Gew. von $39{,}110 \pm 0{,}001$ in guter Übereinstimmung mit den Bestimmungen von Hönigschmidt u. Baxter. Die Messungen können als sichere Ergänzung für die Zuordnung der natürlichen Radioaktivität des K zum Isotop ^{40}K dienen. (Naturwiss. **32**. 228—29. Juli/Sept. 1944. Göttingen, 2. Physikal. Inst. der Univ.) Klever

David P. Mellor, *Die Stereochemie von quadratischen Komplexen.* Zusammenfassende Darst. auf Grund der Literatur (155 Zitate). Es wird gezeigt, daß die Erscheinungen der geometr. u. Spiegelbildisomerie bei Komplexverbb. des 2wertigen Pt u. anderer Metalle nur auf Grund der Annahme von quadrat. Koordination restlos gedeutet werden können. (Chem. Reviews **33**. 137—83. Okt. 1943. Sidney, New South Wales, Univ., Dep. of Chem.) Erbe

John W. Moore und **Robbin C. Anderson**, *Kinetik der Reaktion von Ce^{IV}- und $Arsen^{III}$-Ionen.* Die Geschwindigkeit der Rk. $2\,Ce^{IV} + As^{III} \rightarrow 2\,Ce^{III} + As^{V}$ ist in schwefelsaurer Lsg. ohne u. mit Zufügen von Überchlorsäure, Salpeter- u. Chlorwasserstoffsäure, Chinon u. Mangan(II)-sulfat bestimmt worden. Verwendet wurden Cer(IV)-sulfat u. Natriumarsenit bzw. As_2O_3. Die Ce^{IV}-Ionenkonz. wurde im Reaktionsgemisch zu verschied. Zeiten durch Titration mit Fe(II)-sulfat-Lsg. ermittelt. Die Rk. kann durch eine einfache Gleichung nicht ausgedrückt werden. Die geschwindigkeitsbestimmende Rk. geht innerhalb kleiner Konzentrationsänderungen nach der III. Ordnung. Vff. nehmen an, daß sich in schwefelsaurer Lsg. ein Cer(IV)-sulfat-Komplex bildet, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit in hohem Grade herabgesetzt wird. Aber auch bei Vernachlässigung derartiger Komplexbldg. erfolgt die Umsetzung nicht augenblicklich. Bei Anwesenheit von Überchlorsäure, Salpeter- u. Chlorwasserstoffsäure, Mangan(II)-sulfat u. Chinon wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Die Wrkg. des $Mangan^{II}$-Ions, das die Rk. bes. stark katalysiert, wird durch die Annahme eines bimol. Mechanismus gemäß $Ce^{IV} + Mn^{II} \rightarrow Ce^{III} + Mn^{III}$; $Ce^{IV} + Mn^{III} \rightarrow Ce^{III} + Mn^{IV}$; $Mn^{IV} + As^{III} \rightarrow Mn^{II} + As^{V}$ erklärt. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1476 bis 1479. Sept. 1944. Austin, Texas, Univ. of Texas, Dep. of Chem.) Menzel

A_1. Aufbau der Materie.

Hermann Wäffler, *Atomkerne und Höhenstrahlen.* Überblick über gegenwärtige Probleme der Kernphysik u. den Zusammenhang dieser Fragen mit der Höhenstrahlung. (Bull. schweiz. elektrotechn. Ver. **35**. 750—54. 13/12. 1944. Zürich.) Erbe

Robert Weinstock, *Unelastische Streuung langsamer Neutronen.* Der Wirkungsquerschnitt für die unelast. Streuung von Neutronen durch Vielkrystalle wurde berechnet. Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeit der unelast. zu einer elast. Streuung ist in erster Näherung gleich dem Verhältnis der Neutronenmasse zur M. des streuenden Atomkerns. Bei Tempp., die in bezug auf die charakterist. Temp. des Streukörpers hoch sind, liegt dieses Verhältnis höher, da der Wirkungsquerschnitt für die unelast.

Streuung schneller ansteigt als der für die elastische. Berechnungen für Fe als Streukörper u. für therm. Neutronen ergeben einen Wert von 3% bei 151° K u. von 27% bei 1000° K. Fehlordnungen u. magnet. Wechselwrkgg. wurden bei dieser Berechnung vernachlässigt u. eine konstante Schallgeschwindigkeit angenommen. (Physic. Rev. [2.] 63. 139. 1/15. 2. 1943. Stanford Univ.) Nitka

Robert H. Dicke und **John Marshall jr.**, *Unelastische Streuung von Protonen.* Die Messung des Energieverlustes von unelast. gestreuten Protonen stellt eine bekannte Meth. zur Best. der Energieniveaus von Atomkernen dar. Vf. läßt Protonen unter einem Winkel von 135° an Folien verschied. Substanzen streuen u. bestimmt ihren Energieverlust (Streuung an Al, Pt, Cr, Mg u. S). Es ergeben sich für jede dieser Substanzen verschied. Maxima, aus denen der Energieverlust u. daraus die Energieniveaus der Atomkerne der Streusubstanzen berechnet werden können. (Physic. Rev. [2.] 63. 86—90. 1/15. 2. 1943.) Nitka

Ronald Geballe, *Die Erzeugung von Photonen im Verhältnis zur Ionisierung durch Stoß in einer Townsend-Entladung.* Vf. berichtet kurz über Messungen der mittleren Zahl der Photonen, die durch ein Elektron ausgelöst werden. Die Messungen erstrecken sich auf H_2, N_2, Ar u. Luft. In H_2 fällt diese Zahl rasch mit ansteigendem Verhältnis der Feldstärke zum Gasdruck. Eine absol. Best. der Photonenausbeute pro Elektron konnte wegen des unbekannten Nutzeffektes der benutzten Photozelle nicht durchgeführt werden. Die Ausbeute kann schätzungsweise den Wert 1 erreichen. Der in H_2 gemessene hohe Absorptionskoeff. der Strahlung deutet darauf hin, daß nur Photonen von hoher Energie gezählt worden sind. Die Photoströme in anderen Gasen waren zu klein, um mit der vorhandenen Anordnung gemessen zu werden. Es scheint, als ob diese Gase einen noch höheren Absorptionskoeff. besitzen, als er in H_2 gefunden wurde. (Physic. Rev. [2.] 63. 138—39. 1/15. 2. 1943. Univ. of Calif.) Nitka

C. E. Mandeville, *γ-Strahlen von ^{76}As.* Das Spektrum der Rückstoßelektronen, die durch γ-Strahlen von ^{76}As in einem magnet. Spektrographen vermessen wurden, liefert zwei Elektronengruppen mit Quantenenergien von 0,83 u. 1,94 Mev. Dieses Ergebnis deutet auf angeregte Energieniveaus im zurückbleibenden ^{76}Se-Kern bei 0,8 u. 2,8 Mev hin. (Physic. Rev. [2.] 63. 91—93. 1/15. 2. 1943. Houston, Texas, The Rice Inst.) Nitka

F. R. Hirsh jr., *Die Suche nach dem Element 87.* Vf. unternahm einen Versuch zur Auffindung des Elements 87 mit Hilfe der Röntgenstrahl-Fluorescenzlinien. Als Ausgangssubstanz wurde aus Lepidolith dargestelltes $CsHSO_4$ verwendet, in dem freies Tl gefunden wurde. Das freie Tl rührt möglicherweise von dem unstabilen Element 87 her. Es konnten aber keinerlei Spuren von dem vermuteten Element im Röntgenspektr. entdeckt werden. (Physic. Rev. [2.] 63. 93—95. 1/15. 2. 1943. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) Nitka

W. Maurer, *Aktivierung von Lanthan mit Deuteronen.* Chem. sehr reines La_2O_3 wurde mit Deuteronen von 6 Mev bestrahlt, das La chem. abgetrennt u. seine Aktivität mit einem 100 μ-Al-Zähler gemessen. Alle so gewonnenen Präpp. fielen mit nur einer Halbwertszeit von im Mittel 40 ± 1,5 Stdn. ab. Ein 31 Stdn.-La trat nicht auf. Die β-Absorptionskurve des 40 Stdn.-La ergibt eine β-Grenzdicke von 780 mg Al/cm u. daraus nach der Featherschen Formel eine β-Grenzenergie von etwa 1,65 Mev. Mit einem Al-Zählrohr bestehen etwa 2% des gemessenen Effekts aus γ-Strahlung. Aus den Verss. ergab sich die Reaktionsgleichung ^{139}La (d, p) ^{140}La (40 Stdn.), d. h. es entsteht dasselbe La, das beim Prozeß ^{139}La (n, γ) ^{140}La (40 Stdn.) bei der Bestrahlung mit langsamen u. schnellen Neutronen entsteht. (Naturwiss. 32. 224—25. Juli/Sept. 1944. Darmstadt.) Klever

Katherine E. Weimer, **M. L. Pool** und **J. D Kurbatov**, *Radioaktive Isotope von Lanthan.* Neben der bekannten 40,0h-Halbwertszeit des radioakt. ^{140}La können Vff. eine neue Zerfallshalbwertszeit von 17,5h nach Beschießung von Ba mit Deuteronen u. Protonen auffinden. Diese Radioaktivität wird durch Einfangung der K-Elektronen bei der Emission der charakterist. K-Röntgenstrahlen des Ba erzeugt. Sie kann dem ^{137}La zugeschrieben werden. Die Anwesenheit einer 0,88 Mev-γ-Strahlung deutet darauf hin, daß der Ba-Atomkern in einem angeregten Zustand zurückbleibt. (Physic. Rev. [2.] 63. 67—72. 1/15. 2. 1943. Columbus, Ohio, The Ohio State Univ.) Nitka

B. Gysae, *Zur Frage einer natürlichen α-Aktivität des Dysprosiums.* Die Unters. von 3 verschied. Dysprosiumpräpp. mit einem mit Br gefüllten Zählrohr ergab, daß die von v. Hevesy u. Pahl (C. 1935. I. 518) gemessene Teilchenzahl nicht dem Dy zugeordnet werden kann. Wird eine Aktivität vorausgesetzt, so kann für eine Abschätzung derselben die Annahme einer angenähert gleichen Reichweite der Teilchen bei Sm

u. Dy gemacht werden. Demnach würden die Dy-Isotope 161, 162, 163 u. 164 mit 22—28% Häufigkeit mit einer Aktivität von höchstens $^1/_{500}$—$^1/_{600}$ der des Sm prakt. inakt. sein. Bei einer Zuordnung der angenommenen Aktivität zum Isotop 158 mit 0,1% Häufigkeit könnte die notwendigerweise der Messung entgangene Aktivität etwa die Hälfte der des Sm sein; bei Zuordnung zum Isotop 160 mit 1,5% Häufigkeit dagegen wäre die nicht mehr festzustellende Aktivität lediglich noch ein $^1/_{30}$ der des Samariums. (Naturwiss. **32**. 219—20. Juli/Sept. 1944. Berlin-Dahlem, Max-Planck-Inst. der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft.) Klever

K. Philipp und **J. Riedhammer**, *Das Elektronenlinienspektrum des Elements 93.* I. Mitt. Es wurden zwei photograph. Aufnahmen des Elektronenspektr. des aus salzsaurer Lsg. auf einem dünnen Pt-Draht niedergeschlagenen Elements 93 hergestellt. Bis jetzt konnten 6 Elektronenlinien als die K- bzw. Li-Linie dreier γ-Linien gedeutet werden. Die Ablösearbeiten der K-Schale (120 keV) bzw. Li-Schale (22,7 keV) des Elementes 94 wurden durch Extrapolation ermittelt. Es ergaben sich somit 3 γ-Komponenten mit den Energien γ_1: 206 keV, γ_2: 225 keV u. γ_3: 275 keV. (Naturwiss. **32**. 216. Juli/Sept. 1944. Berlin-Dahlem, KWI für Chemie.) Klever

K. Philipp, J. Riedhammer und **M. Wiedemann**, *Das Elektronenlinienspektrum des Elements 93.* II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) An einem stärkeren auf dünnen Pt-Dräht niedergeschlagenen Präp. des Elementes 93, das aus einer äther. Uranylnitratlsg. durch Bestrahlung mit einer intensiven Neutronenquelle gewonnen wurde, wurde das Elektronenlinienspektr. des Elementes aufgenommen. Es konnten 10 Linien festgestellt werden. Die bereits in der ersten Mitt. aufgefundenen γ-Komponenten werden außer durch die K- u. L-Linien auch noch durch die M-Linie gestützt. (Ablösungsarbeit für die M-Schale des Elementes 94 = 5,87 keV). Für die drei γ-Linien ergeben sich die Werte 208, 226 u. 276 keV. (Naturwiss. **32**. 229—30. Juli/Sept. 1944. Freiburg i. Br., Inst. für kernphysikal. Meßmethoden.) Klever

John S. Hall, *Spektrophotometrische Ergebnisse an 67 hellen Sternen (Photozellenmessungen). Diskussion der Ergebnisse.* Zusammenstellung u. krit. Betrachtung von spektralphotometr. Messungen. Best. der Paschen-Absorption zwischen 0,840 u. 1,032 μ. Energieverteilung von Sternen mit verschied. Spektraltyp. Ermittlung der effektiven Wellenlänge. Überlegungen über die Verhältnisse bei Doppelsternen. (Astrophysic. J. **95**. 231—42. März 1942. Amherst Coll. Observatory.) Nitka

Jesse L. Greenstein, *Die Durchsichtigkeit der Atmosphären früher Sterne.* Die Absorption der H^- u. H^+--Linien durch He u. andere leichte Elemente in der Atmosphäre früher Sterne kann nach den Überlegungen u. Ergebnissen des Vf. vernachlässigt werden. Die Absorptionskoeff. von He, H, C, N, O u. Si werden tabellar. wiedergegeben. Eine Beeinflussung des Balmer-Sprungs durch das in der Sternatmosphäre relativ häufig vorkommende He tritt nicht ein. Beeinflussungen dieser Art müssen vielmehr auf Elektronenstreuvorgänge zurückgeführt werden. (Astrophysic. J. **95**. 299—306. März 1942. Yerkes Observatory.) Nitka

John A. Wheeler und **Rupert Wildt**, *Der Absorptionskoeffizient freier Übergänge des negativen Wasserstoffions.* Auf Grund einer Näherungsrechnung werden die Absorptionskoeff. der freien Übergänge des negativen Wasserstoffions im sichtbaren u. infraroten Spektralgebiet berechnet u. zur Best. des Massenabsorptionskoeff. von H^- für tiefe Tempp. herangezogen. Diese Betrachtungen führen auf eine untere Grenze für die Durchdringungsfähigkeit der Atmosphären später Sterne. (Astrophysic. J. **95**. 281—87. März 1942. Princeton Univ.) Nitka

R. Minkowski, *Spektren der planetarischen Nebel mit niedriger Oberflächenhelligkeit.* Geringe Oberflächenhelligkeit bei planetar. Nebeln kann durch eine starke interstellare Absorption oder niedrige D. oder aber auch durch eine ungenügende Absorption der anregenden Strahlung des zentralen Sterns verursacht sein. Ein Überblick über 27 planetar. Nebel niedriger Oberflächenhelligkeit zeigt, daß ein verhältnismäßig hoher Prozentsatz dieser Nebel weder die O II-Linie 3727 Å noch die He II-Linie 4686 Å aufweist. Diese Beobachtungen werden mit der Zanstra-Temp. des Zentralsterns u. mit der D. der Nebelschicht in Zusammenhang gebracht. (Astrophysic. J. **95**. 243—47. März 1942. Mount Wilson Observatory, Carnegie Inst. of Washington.) Nitka

P. Swings, *Überlegungen über die Moleküle in Kometen und in interstellaren Räumen.* Aus spektroskop. Beobachtungen kann die Anwesenheit zahlreicher Mol.-Arten in Kometen, sogar in verschied. Komet-Teilen, u. in interstellaren Räumen ermittelt werden. Auf diese Weise gelang die Identifizierung von CH^+-, CN-, CH-, CO- u. OH-Banden. Die Anwesenheit zweiatomiger Moll. in Kometen kann mit der Befreiung okkludierter Gase u. mit der Photodissoziation mehratomiger Moll. zusammenhängen.

Vf. erörtert darüber hinaus einige Dissoziations- u. Ionisationsgleichgewichte. Ferner konnte die Anwesenheit von Isotopenbanden des Mol. $^{12}C\,^{13}C$ nachgewiesen werden. (Astrophysic. J. **95**. 270—80. März 1942. Lick Observatory.) Nitka

Harold Spencer Jones, *Metalle in den Sternen.* Inhaltlich ident. mit der C. **1944**. II. 1149 referierten Arbeit. (Min. J. **223**. 692—94. 11/11. 1944.) Erbe

Gorton R. Fonda und **Hans Huthsteiner**, *Die Fluorescenz von Phosphoren in Edelgasen.* Vff. ermitteln die Intensität der Fluorescenzstrahlung von Phosphoren in den Gasentladungen der Edelgase He, Ne, Ar u. Kr in Abhängigkeit vom Gasdruck u. von der Höhe des Entladungsstromes. Es zeigt sich, daß die spektrale Anregungsfunktion eine Voraussage über die Lage einer starken Anregungsbande nicht zuläßt. Die größte Lichtstärke besitzen $CaWO_4$ u. $ZnSiO_4$. Zur Best. der Lichtausbeute wurde von der gesamten gemessenen Fluorescenzstrahlung die Strahlung des reinen Gases durch Vergleichsmessungen mit reinen Gasentladungsröhren (ohne Phosphor) abgezogen. Unter der vernünftig erscheinenden Annahme, daß die Resonanzstrahlung die Ursache der Anregung ist, kann die Quantenausbeute der durch das Zn-Orthosilicat emittierten Fluorescenzstrahlung in einer Neon-Entladung ermittelt werden; Vff. finden hierfür nahezu den Wert 1. (J. opt. Soc. America **32**. 156—60. März 1942. Schenectady, N. Y., General Electric Co.) Nitka

Antoine Colombani und **Jean Wyart**, *Über die Struktur dünner, durch kathodische Zerstäubung erhaltener Nickelschichten.* (Vgl. C. **1943**. II. 605 u. **1944**. II. 929.) Untersucht wurden Ni-Schichten, die nicht angelassen waren, u. solche, die 5 Monate im Vakuum auf 410° erhitzt worden waren. Aus den Röntgenaufnahmen der nicht angelassenen Ni-Schichten ist zu schließen, daß das Ni atomare Schichten bildet, die hexagonal angeordnet sind. Die Atome in den sich folgenden Schichten liegen über bzw. unter den Zwischenräumen der dazwischenliegenden Schicht. Angelassene Schichten mit einer Dicke von 400 Å zeigen vollkommene Unordnung. Bei Schichten von 1000 Å Dicke erhält man eine Gitterkonstante von 2,04 Å, gleichzeitig nimmt der elektr. Widerstand von $102 \cdot 10^9$ Ohm/cm auf $380 \cdot 10^9$ Ohm/cm zu. Der Widerstand wächst bis zu einer Schichtdicke von 2200 Å. Bei dieser Dicke erscheint metall. Leitfähigkeit. Der Temp.-Koeff. des Widerstandes, der bis jetzt negativ war, wird bei 2200 Å Null u. wächst positiv bei höheren Dicken. Gleichzeitig erhält man das Röntgenbild eines hexagonalen Gitters mit den Dimensionen $a = 2{,}50$, $c = 4{,}02$ Å. Bei einer Dicke von 4600 Å hat man ein kub. Gitter mit $a = 3{,}52$ Å. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **215**. 129—31. 3/31. 8. 1942.) Gottfried

A_2. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Gerhard L. Weissler, *Die positive und negative Koronaentladung (Spitze gegen Platte) in reinem und verunreinigtem Wasserstoff, Stickstoff und Argon.* Vf. beschreibt eingehend die Erscheinungen der Koronaentladungen in H_2, N_2 u. Ar. Die gemachten Beobachtungen stehen im Einklang mit den theoret. Betrachtungen. Verunreinigungen von Ar mit H_2 oder N_2 führen zu besonderen Koronaerscheinungen, die der Bldg. von metastabilen Ar-Atomen zugeschrieben werden. Ein O_2-Zusatz führt zu ähnlichen Entladungserscheinungen wie in Luft, mit Ausnahme des Zündpotentials, das wesentlich niedriger liegt. Die Ätzung der negativ geladenen Spitzen führt in den reinen Gasen zu Entladungen, die auf Zerstäubungsprozesse zurückgeführt werden können. (Physic. Rev. [2.] **63**. 96—107. 1/15. 2. 1943. Berkeley, Calif., Univ.) Nitka

Emanuel Gonick, *Eine Gleichung für die Leitfähigkeit von kolloidalen Elektrolyten in der Gegend des Minimums.* Die Äquivalentleitfähigkeit von ein-einwertigen koll. Elektrolyten geht typ. durch 3 Regionen, 1. die sehr verd. Gegend, in der die Leitfähigkeit mit zunehmender Konz. abnimmt, 2. eine Gegend von zwischenliegender Konz., bei der die Leitfähigkeit abrupt absinkt, wie die einfachen Ionen zu koll. Partikeln aggregieren, u. 3. eine Gegend, bei der die Leitfähigkeit definitiv mit der Konz. zunimmt. Die Äquivalentfähigkeit der Mehrzahl (eine Ausnahme machen die langkettigen substituierten Ammoniumacetate) der koll. Elektrolyte in der Gegend des Leitfähigkeitsminimums [zwischen 2. u. 3. der obigen Aufstellung] folgt dem Gesetz $\Lambda = A/\sqrt{C} + B\sqrt{C}$, worin A u. B prim. von Anion u. Kation abhängige Konstanten sind. Auf Grund der nach dieser Gleichung bzw. deren Umformung gezeichneten Geraden für die von McBain u. Betz (C. **1936**. II. 1327) bestimmten Leitfähigkeiten von Undecyl-, Lauryl- u. Myristylsulfonsäure bei 25° fallen einzelne Werte bei *Laurylsulfonsäure*, $C_{12}H_{25} \cdot SO_3H$, so stark heraus, daß sie als irrig anzusehen sind. Das Minimum in der Leitfähigkeitskurve tritt bei einer Konz. gleich A/B ein. Die beiden Teile der Äqui-

valentfähigkeit, $A/\sqrt{C}$ u. $B/\sqrt{C}$, sind gleich, wenn die Leitfähigkeit auf ihrem Minimum ist. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1191—94. Juli 1945. Stamford Univ., Calif.) Behrle

Pierre Van Rysselberghe und **Gilbert J. Hunt**, *Leitfähigkeit von Magnesiumperchlorat in n-Propyl- und Isopropylalkohol.* Vff. haben die Leitfähigkeiten von Lsgg. von Magnesiumperchlorat in n-Propyl-(I) u. Isopropylalkohol (II) von hohen zu sehr niedrigen Konzz. bei 25° gemessen. Bemerkenswert ist, daß die Leitfähigkeit von Magnesiumperchlorat in I doppelt so groß ist wie in II. Dieser Unterschied beruht nach Ansicht der Vff. auf der verschiedenartigen Lagerung der Magnesium- u. Perchlorat-Ionen in den beiden Lösungsmitteln. Während wahrscheinlich in I das Magnesium-Ion über das O-Atom am Ende der Drei-C-Kette haftet, haftet dieses in II über das O-Atom in der Mitte der C-Kette, wobei letztere Anordnung der Bewegung im elektr. Feld einen größeren Widerstand entgegensetzt. Ein ähnlicher Unterschied würde auch für das Perchlorat-Ion bestehen. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1488—89. Sept. 1944. Eugene, Oregon, Univ. of Oregon, Dep. of Chem.) Menzel

Grinnell Jones und **John Henry Colvin**, *Elektrochemische Studien an Vanadinsalzen.* I. Mitt. *Das Vanadyl-Vanadin(III)-Oxydationsreduktionspotential.* Vff. bringen die Ergebnisse neuer Messungen des Oxydationsreduktionspotentials zwischen dem 4- u. 3 wertigen Zustand des V in wss. Lösungen. Die Potentialmessungen wurden an der Kette $^-Pt,\ \underset{c_4}{VOSO_4} + 1/2\ \underset{c_3}{V_2(SO_4)_3} + \underset{c_1}{H_2SO_4}/\underset{c_1}{H_2SO_4},\ Hg_2SO_4,\ Hg^+$ bei 25 u. 0° durchgeführt. Es ist wahrscheinlich, daß das gemessene Potential dieser Kette bestimmt wird durch die Rk. des Elementes $V^{+++} + H_2O + 1/2\ Hg_2SO_4 = VO^{++} + 2\ H^+ + 1/2\ SO_4^{--} + Hg$ u. das Potential der Vanadinhalbkette durch die Elektroden-Rk. $V^{+++} + H_2O = VO^{++} + 2\ H^+ + e$. Unter Zuhilfenahme der Meßergebnisse von Harned u. Hamer (C. **1935**. I. 3766) an der Kette $^-Pt,\ H_2,\ H_2SO_4,\ Hg_2SO_4,\ Hg^+$ ergeben sich für das Redoxpotential VO^{++}/V^{+++}, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, folgende Werte: $H^{E^V_0} = -0{,}33_7$ Volt bei 25° u. $-0{,}36_1$ Volt bei 0° u. für die Gleichgewichtskonstanten der Rk. $V^{+++} + H_2O + VO^{++} + 2\ H^+ + 1/2\ H_2$ $1{,}9_3 \cdot 10^{-6}$ bei 25° bzw. $0{,}21_9 \cdot 10^{-6}$ bei 0°. Die Meßanordnung wird ausführlich beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1563—71. Sept. 1944. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) Menzel

Grinnell Jones und **Wendell A. Ray**, *Elektrochemische Studien an Vanadinsalzen.* II. Mitt. *Die Hydrolyse von Vanadylsulfat- und Vanadin(III)-sulfatlösungen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Für die Best. des Redoxpotentials VO^{++}/V^{+++} war die Kenntnis des Umfanges der Hydrolyse von $VOSO_4$ u. $V_2(SO_4)_3$ nötig, die beide in wss. Lsg. sauer reagieren. Es wurden p_H-Messungen bei 25° von $VOSO_4$- u. $V_2(SO_4)_3$-Lsgg. durchgeführt. Für $VOSO_4$-Lsgg. läßt sich der p_H-Wert innerhalb eines Konzentrationsbereiches von 0,0002 u. 0,20 Mol/l als Funktion der Konz. durch die Gleichung $p_H = 2{,}58 - 0{,}543 \cdot \log c$ ausdrücken. Die Hydrolyse des $VOSO_4$ ist so gering, daß sie schon durch 0,02 mol. H_2SO_4 zurückgedrängt wird. Für die Hydrolyse des $V_2(SO_4)_3$ ergibt sich ein ähnliches Funktionsbild, das aber nicht ganz eine Gerade darstellt, sondern bei etwa c = 0,02 Mol/l einen Wendepunkt aufweist. Obgleich die Hydrolyse von $V_2(SO_4)_3$ sehr erheblich ist, reicht sie nicht aus, um die Annahme von Gerke (Chem. Reviews **1**. [1925.] 390) zu sichern, nach der dreiwertiges Vanadin in Lsg. hauptsächlich als VO^+-Ion vorliegen soll. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1571—73. Sept. 1944.) Menzel

Grinnell Jones und **John Henry Colvin**, *Elektrochemische Studien an Vanadinsalzen.* III. Mitt. *Das Vanadin(III)-Vanadin(II)-Oxydationsreduktionspotential.* (II. vgl. vorst. Ref.) Nach Beschreibung einer verbesserten Darstellungsmeth. für $VSO_4 \cdot 7\ H_2O$ bestimmen Vff. das Oxydationsreduktionspotential V^{+++}/V^{++} bei 25 u. 0° an der Kette $Hg^-,\ 1/2\ \underset{c_3}{V_2(SO_4)_3} + \underset{c_2}{VSO_4} + \underset{c_1}{H_2SO_4},\ \underset{c_1}{H_2SO_4},\ Hg_2SO_4,\ Hg^+$. Durch Kombination dieser Werte mit den Messungen von Harned u. Hamer (C. **1935**. I. 3766) an der Kette $^-Pt,\ H_2,\ H_2SO_4,\ Hg_2SO_4,\ Hg^+$ wurden das Normalpotential der Kette, das von der Rk. $V^{++} + H^+ = V^{III} + 1/2\ H_2$ abhängt, u. die Gleichgewichtskonstante K dieser Rk. bestimmt. $H^{E^V_0} = +0{,}25_5$ bei 25° u. +0,265 Volt bei 0°; $K = 4{,}8 \cdot 10^{-5}$ bei 25°, $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ bei 0°. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1573—79. Sept. 1944.) Menzel

James J. Lingane und **Brian A. Loveridge**, *Grundlegende Studien mit der Quecksilbertropfelektrode.* III. *Einfluß der Capillarcharakteristiken auf den Diffusionsstrom und den Grenzstrom.* (II. vgl. C. **1940**. I. 3897.) In der Gleichung von Ilkovič für den Diffusionsstrom $i_d = knD^{1/2}Cm^{2/3}t^{1/6} = ICm^{2/3}t^{1/6}$ wurde die Beziehung zwischen i_d u. $m^{2/3}t^{1/6}$ über eine Reihe von m- u. t-Werten mit der Quecksilbertropfelektrode

bei Verwendung verschied. Glascapillaren untersucht, wobei sowohl potentiometr. als direkt mit geeichten Galvanometern gemessen wurde. Die Messung erfolgte mit Blei-Ionen, die einen ausgeprägten Diffusionsstrom aufzeigen, in 1nKCl-Lsg. mit 0,01% Gelatine bei 25°. Die Diffusionsstromkonstante $id/(Cm^2/3\ t^1/6)$ gibt als Funktion von $m^2/3\ t^1/6$ eine Kurve, deren Wert für $m^2/3\ t^1/6$ zwischen 1 u. ungefähr 3,2 abfällt, um dann bei höheren Werten steil anzusteigen. Die nach verschied. Meßmethoden erhaltenen Werte zeigten gute Übereinstimmung. Handgezogene Capillaren unterschieden sich in den Ergebnissen nicht von käuflichen. Die Abhängigkeit des Grenzstromes von den Capillarcharakteristiken wird durch eine Gleichung ausgedrückt, die die experimentell gefundenen Werte befriedigend wiedergibt. Die Tropfgeschwindigkeit ist in 1nKCl-Lsg. geringer als in Luft; der Unterschied ist umgekehrt proportional dem Druck auf die Tropfelektrode u. abhängig von den Charakteristiken der Capillare. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1425—31. Sept. 1944. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) Menzel

I. Zlotowski und **I. M. Kolthoff**, *Polarographisches Verhalten der Erdalkalimetalle* I. Mitt. *Barium und Strontium.* Das polarograph. Verh. von Ba u. Sr für sich u. in Mischung wird untersucht. In A.-W.-Mischung stellen die Halbwellenpotentiale von Ba u. Sr prakt. eine lineare Funktion der A.-Konz. dar, was durch folgende Gleichung wiedergegeben ist: $\pi^1/2\,(Ba) = \pi^1/2\,(H_2O) + 0{,}0015\ C\ (25^0)$; $\pi^1/2\,(Sr) = \pi^1/2\,(H_2O) + 0{,}0010\ C\ (25^0)$, worin C = Konz. des A. in Vol.-% u. $\pi^1/2\,(H_2O) = -1{,}94$ Volt für Ba u. —2,11 Volt für Sr ist. Ba u. Sr können in Mischung in weitem Bereich mit üblicher polarograph. Genauigkeit bestimmt werden. Die Diffusionskoeff. von Ba u. Sr in W. ergeben sich aus den Diffusionsstromkonstanten mit Hilfe der Ilkovičschen Gleichung zu $8{,}7 \cdot 10^{-6}$ bzw. $8{,}3 \cdot 10^{-6}$ qcm/sec., aus Leitfähigkeitsmessungen zu $8{,}6 \cdot 10^{-6}$ bzw. $8{,}04 \cdot 10^{-6}$ qcm/sec. (25°). In W.-A.-Mischungen nehmen die Diffusionsstromkonstanten u. die Diffusionskoeff. von Ba u. Sr mit wachsender A.-Konz. ab. Der Diffusionskoeff. zeigt bei etwa 80 Vol.-% A. ein Minimum: für Ba = 5,1% 10^{-6}, für Sr = $4{,}6 \cdot 10^{-6}$qcm/sec., extrapoliert auf 100% A. 5,4 bzw. $5{,}0 \cdot 10^{-6}$ qcm/sec. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1431—35. Sept. 1944. Minneapolis, Minn., Univ. of Minn., School of Chem.) Menzel

A_3. Thermodynamik. Thermochemie.

M. v. Laue, *Ein relativistischer Beweis für das Wiensche Verschiebungsgesetz.* Vf. berichtet über einen bisher unveröffentlichten Beweis des Wienschen Verschiebungsgesetzes aus der Relativitätstheorie, der sich im Gegensatz zu allen anderen Beweisen nicht mit der Hohlraumstrahlung, sondern mit einem monochromat., polarisierten Strahlenbündel beschäftigt. Der Beweis läßt sich aus einer Invarianzbetrachtung der Größen E/ν, S u. einer Zahl $z = f(\nu)$ führen (E Energie, ν Frequenz der Schwingung, S Entropie). (Ann. Physik [5.] 43. 220—22. 21/7. 1943. Berlin-Dahlem, Max-Planck-Inst. d. Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft.) Nitka

J. R. Roebuck, T. A. Murrell und **E. E. Miller**, *Der Joule-Thomson-Effekt in Kohlendioxyd.* Es wird eine große Zahl von Isenthalpiekurven von CO_2 im Temp.-Bereich zwischen —55 u. 300° u. für Drucke im Bereich zwischen 1 u. 200 at gemessen. Dabei wird bes. Aufmerksamkeit auf das Gebiet in der Nähe der Dampfdruck-Kurve u. des krit. Zustandes gewendet. Aus den Messungen wird der Joule-Thomson-Koeff. für das gesamte Feld berechnet u. als Funktion der Temp. bei einigen konstanten Drucken tabellar. dargestellt. Das verwendete CO_2 wurde von flüchtigen Verunreinigungen (Luft) durch Gefrieren der Fl. (—80°) u. Abführen der Dampfphase fast völlig befreit. (J. Amer. chem. Soc. 64. 400—11. Febr. 1942. Madison, Wis., Univ., Physics Labor.) Erbe

C. Howard Shomate und **K. K. Kelley**, *Spezifische Wärmen bei niedrigen Temperaturen der Nitrate von Magnesium, Calcium, Barium und Aluminium.* Vff. haben die spezif. Wärmen von wasserfreiem $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ u. $Al(NO_3)_3$ zwischen 52 u. 298° K gemessen u. daraus graph. die Standardentropien ermittelt, wobei für Tempp. unterhalb 52° K die kombinierte Debeye- u. Einstein-Funktion verwendet wurde. Mit Hilfe der von Young (J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 773. 777) bestimmten Enthalpien wurden die freien Energien berechnet. — Die therm. Daten bei 298,16° K gibt folgende Tabelle wieder:

Substanz	$H^0_{298,16}$ cal/Mol	$S^0_{298,16}$ E.U./Mol	F^0_{298} cal/Mol
$Mg(NO_3)_2$	—188,770±310	—161,5±0,5	—140,620±340
$Ca(NO_3)_2$	—224,050±360	—156,6±0,7	—177,360±420
$Ba(NO_3)_2$	—236,990±380	—157,8±1,1	—189,940±500
$Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	—680,890±460	—518,7±1,9	—526,230±730

(J. Amer. chem. Soc. **66**. 1490—92. Sept. 1944. Berkeley, Calif., U. S. Dep. of the Interior, Western Region, Bureau of Mines.) Menzel

W. G. McMillan jr., John D. Roberts und **Charles D. Coryell**, *Die thermodynamischen Konstanten des Dithionit-(Hydrosulfit-)Ions.* Der mol. Wärmeinhalt des Ions S_2O_4'' in verd. Lsg. wird für —178,7 kcal ermittelt. Eine Nacharbeitung der potentiometr. Daten von Jellinek (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **17**. [1911.] 147) liefert für den Wärmeinhalt —178,3 kcal u. für die freie Bildungsenergie des Ions —143,4 kcal. (J. Amer. chem. Soc. **64**. 398—99. Febr. 1942. Los Angeles, Calif., Univ. of Calif., Dep. of Chem.) Erbe

C. C. Stephenson, *Die Entropien einiger wässeriger Ionen.* Vf. berechnet die Standardentropien bei 298,1° K folgender Substanzen: $H_2PO_4^-$, HPO_4^{--}, PO_4^{---}, H_3PO_4, NH_4^+, $H_2AsO_4^-$, SO_4^{--} u. Ca^{++} u. vergleicht sie mit den von Latimer, Pitzer u. Smith (C. **1939**. II. 1449) angegebenen Werten. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1436—37. Sept. 1944. Cambridge, Mass., Mass. Inst. of Techn., Res. Labor. of Physic. Chem.) Menzel

Ralph P. Seward, *Schmelzpunkt und Schmelzwärme von Bariumhydroxyd.* Der F. von wasserfreiem *Ba(OH)*$_2$ wurde zu 408 ± 1° ermittelt. Es wurden die Abkühlungskurven der bin. Systeme von $Ba(OH)_2$ mit *$BaCO_3$*, *NaOH*, *$BaCl_2$* u. *$BaBr_2$* aufgenommen. Mit $BaCO_3$ lag das Eutekticum bei 374° u. 89 Mol-% $Ba(OH)_2$, mit $BaBr_2$ bei 345° u. 88 Mol-%. Das therm. Verh. des Syst. mit NaOH vereinbart sich mit der Bldg. einer Verb., die bei 309° zers. wird, wobei die feste Phase oberhalb dieser Temp. $Ba(OH)_2$ ist. Im Falle der festen $BaCl_2$-Lsgg. ließ sich eine Zus. von 92 Mol-% $Ba(OH)_2$ für die Zus. der festen Phase bei der eutekt. Temp. 344° extrapolieren. Die *Schmelzwärme* von $Ba(OH)_2$ berechnet sich zu 3400 ± 100 cal/Mol. Das Verh. der bin. Systeme befindet sich in Übereinstimmung mit dem, das zu erwarten ist für vollständige Dissoziation zu Ionen, deren Aktivitäten proportional ihren Molfraktionen sind. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1189—91. Juli 1945. Pennsylvania State Coll.) Behrle

B. Anorganische Chemie.

L. S. Guss und **I. M. Kolthoff**, *Verhalten von Schwefeldioxyd als Säure in Methanol.* Die Acidität von SO_2 in Methanol wird zurückgeführt auf die Bldg. einer einbas. Säure, CH_3OSO_2H, die ihr Proton auf ein CH_3OH-Mol. überträgt: $CH_2OH + SO_2 \rightleftharpoons CH_2OSO_2H \rightleftharpoons CH_2OSO_2^- + CH_3OH_2^+$. Die scheinbare Dissoziationskonstante wurde colorimetr. u. konduktometr. zu 3.10^{-7} bestimmt. Dieser Wert steht in Übereinstimmung mit der Änderung der Dissoziationskonstanten einbas. Säuren beim Übergang von W. zu Methanol als Lösungsmittel. Durch Zugabe kleiner Mengen W. zu der methanol. Lsg. treten Protonen vom $CH_3OH_2^+$-Ion auf H_2O über, ohne daß aber andere Gleichgewichte beeinflußt werden. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1484—88. Sept. 1944. Minneapolis, Minn., Univ. of Minn., Dep. of Chem. of South Dakota State Coll. and the School of Chem.) Menzel

Herbert H. Anderson, *Die Siliciumchlorobromide.* Die nach Forbes u. Anderson (J. Amer. chem. Soc. **66**. [1944.] 859) dargestellten Siliciumchlorobromide ergaben folgende neuen Werte der hauptsächlichen physikal. Eigenschaften: *$SiCl_2Br$*, F. —62°, Kp. 80,3°, $D.^{25}_4 = 1{,}826$; *$SiCl_2Br_2$*, F. —45,5°, Kp. 104,4°, $D.^{25}_4 = 2{,}172$; u. *$SiClBr_3$*, F. —20,8°, Kp. 128,0°, $D.^{25}_4 = 2{,}497$. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 859. Mai 1945. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) Behrle

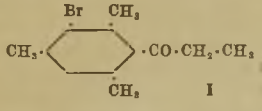
J. R. Partington und **W. Moser**, *Rotes Stannooxyd.* Die von Fremy (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **15**. [1842.] 1108) u. von Roth (Jb. prakt. Chem. **10**. [1845.] 381) beschriebenen roten Formen des Stannooxyds können im Gegensatz zu vergeblichen Verss. anderer Autoren unter geringer Abänderung der Vorschriften von Fremy bzw. Roth erhalten werden. Das erstere Präp. wird durch Fällung einer HCl enthaltenden $SnCl_2$-Lsg. mit überschüssigem wss. NH_3, Erhitzen der Suspension auf dem Wasserbad u. Ausbreitung in dünnen Filmen auf einer Porzellanunterlage erhalten. Nach mehrfachem Dekantieren mit sd. dest. W. u. Trocknen im Vakuum liegt ein tief orange gefärbtes Pulver vor. Das durch Erhitzen einer Suspension von $Sn(OH)_2$ in sehr verd. Essigsäure in Ggw. von etwas Na-Hypophosphit erhaltene Rothsche Oxyd ist karmesinrot u. grobkörniger als das erstere. Röntgenograph. sind die beiden Präpp. miteinander ident., aber verschied. vom n. tetragonalen SnO u. $Sn(OH)_2$. Ein Nachw. von freiem Sn durch Amalgamierung oder Leitfähigkeitsmessungen gelingt nicht. Das rote SnO könnte eine besondere kryst. Modifikation darstellen. (Nature [London] **154**. 643. 18/11. 1944. London, Univ. Queen Mary Coll., Dep. of Chem. u. Cambridge, Univ., Chem. Labor.) Erbe

D. Organische Chemie.

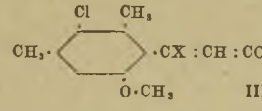
D_1. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

E. C. Horning, *Alicyclisch-aromatische Isomerisation.* In vorliegender Übersicht werden die Rkk., die alicycl.-aromat. Isomerisationen betreffen, folgendermaßen klassifiziert: I. In der Einleitung werden die Unterscheidung zwischen *aromat.* u. *alicycl. Verbb.* u. die Isomerisation einer alicycl. Verb. zu einem aromat. Isomeren behandelt. — II. Isomerisation mit Spaltung von C–C-Bindung (verschied. Ringsysteme, sechsgliedrige Ringe mit Brücke, Ringe mit quaternären Ringatomen.) — III. Isomerisation durch Neuverteilung von H (Natur des Isomerismus, Methoden der Aromatisierung (thermal, Säuren, Basen, katalytisch). — Isomerisationen, die nur C–C-Bindungen (Benzolderivv., Naphthalinderivv.), solche, die C–O-Bindungen (Benzolderivv., Naphthalinderivv., polynucleare Derivv.) u. solche, die C–N-Bindungen betreffen. — 144 Literaturnachweise. (Chem. Reviews **33**. 89—135. Okt. 1943. Ann Arbor, Mich., Univ.)
Busch

Roger Adams und **R. S. Ludington,** *Beschränkte Rotation in Arylolefinen.* IX. Mitt. *Wirkung verschiedener Substituenten auf die Olefingruppierung.* (VIII. vgl. Adams u. Theobald, J. Amer. chem. Soc. **65**. [1943.] 2383.) Das von Adams u. Miller (C. **1940**. I. 2462) als Fl. vom $Kp._3$ 127—129° beschriebene *Brompropiomesitylen* (I) wird jetzt als fester Körper vom F. 43,5—44,5° erhalten. — *3-Brom-2.4.6.α-tetramethylbenzoylessigsäure,* $(CH_3)_3C_6HBr \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, liefert bei Einw. von ungenügenden Mengen Diazomethan in Ae. oder bei kürzerem Stehenlassen damit den *Methylester,* $C_{14}H_{17}O_3Br$, Krystalle aus PAe. oder A., F. 85—86°, korr., während 48std. Aufbewahren mit Diazomethan zu *β-Methoxy-α-methyl-β-[3-brom-2.4.6-trimethylphenyl]-acrylsäuremethylester,* $C_{15}H_{19}O_3Br = (CH_3)_3C_6HBr \cdot C(O \cdot CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$, führt, $Kp._4$ 147—148°, $D.^{20} = 1{,}3110$, $n_D^{17} = 1{,}5630$, dessen *freie Säure,* $C_{14}H_{17}O_3Br$, Krystalle aus Bzl.+PAe., F. 123—124°, korr., sich nicht in opt. Komponenten spalten ließ; *Brucinsalz,* Krystalle aus Essigester, $[\alpha]_D^{32} = -35°$ (A.; c = 0,5); *Chininsalz,* $[\alpha]_D^{25} = -80°$ A.; c = 0,5. — *α-Chlor-α-[3-chlor-6-methoxy-2.4-dimethylphenyl]-äthylen,* $C_{11}H_{12}OCl_2$, entsteht neben geringen Mengen von vielleicht *α-Chlor-α-[3.5-dichlor-6-methoxy-2.4-dimethylphenyl]-äthylen* ($C_{11}H_{11}OCl_3$; Krystalle; F. 63—64°, korr.) bei 8std. Erhitzen von 3-Chlor-6-methoxy-2.4-dimethylacetophenon mit PCl_5 u. etwas $POCl_3$ auf 120—130°, $Kp._3$ 105—107°, $D.^{20} = 1{,}2279$, $n_D^{17} = 1{,}5650$. Daraus durch Erhitzen mit $NaOC_2H_5$-Lsg. *3-Chlor-6-methoxy-2.4-dimethylphenylacetylen,* $C_{11}H_{11}OCl$, Krystalle aus A., Nadeln (durch Sublimation), F. 109—110°, korr., dessen mit C_2H_5MgBr bereitete Grignard-Verb. bei Einw. von CO_2 übergeht in *3-Chlor-6-methoxy-2.4-dimethylphenylpropiolsäure,* $C_{12}H_{11}O_3Cl$ (II), Krystalle aus Bzl.+PAe., F. 160 bis 161°, korr. — *dl-β-Chlor-β-[3-chlor-6-methoxy-2.4-dimethylphenyl]-acrylsäure* (III; X = Cl), durch 3std. Einleiten von HCl in eine Lsg. von II in Eisessig bei 70—80°, F. 179—180°, korr., schon auf anderem Wege dargestellt durch Adams u. Gross, C. **1944**. II. 1055. — *dl-β-Brom-β-[3-chlor-6-methoxy-2.4-dimethylphenyl]-acrylsäure,* $C_{12}H_{12}O_3ClBr$ (III; X = Br), aus II mit konstant sd. HBr in Eisessig, Krystalle aus



I

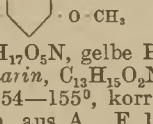


III

Bzl.+PAe., F. 184,5—185,5°, korr. Die opt. Spaltung erfolgte über das Chininsalz; *d-β-Brom-β-[3-chlor-6-methoxy-2.4-dimethylphenyl]-acrylsäure,* $[\alpha]_D^{28} = +34{,}7°$ (A.; c = 0,5), Halbwertzeit der Racemisation in A. bei 28° 250 Min. u. in n-Butanol bei 20° 420 Min. (gegenüber 9 Min. bei III; X = Cl), *Chininsalz,* Krystalle aus Essigester, $[\alpha]_D^{27} = -46{,}2°$ (A.; c = 0,5). — *β-Jod-β-[3-chlor-6-methoxy-2.4-dimethylphenyl]-acrylsäure,* $C_{12}H_{12}O_3ClJ$ (III; X = J), aus II mit konstant sd. HJ in Eisessig, Krystalle aus Bzl.+PAe., F. 180—181°, korr., zers. sich bei Einw. von Alkaloiden unter Bldg. von 3-Chlor-6-methoxy-2.4-dimethylphenylacetylen. — *6-Chlor-4-jod-5.7-dimethylcumarin,* $C_{11}H_8O_2ClJ$, bei kurzem Erhitzen von III (X = J oder Br) mit konstant sd. HJ u. Eisessig, hellbraune Nadeln aus Bzl.+PAe., F. 177—178°, korr. — *6-Chlor-4-brom-5.7-dimethylcumarin,* $C_{11}H_8O_2ClBr$, durch 4std. Erhitzen von III (X = Br) mit konstant sd. HBr u. Eisessig, Nadeln aus Methanol, F. 155°, korr. — *3-Chlor-6-methoxy-2.4-dimethylphenylpropiolsäuremethylester,* $C_{13}H_{13}O_3Cl$ (IV), aus II mit Diazomethan in Ae., Nadeln aus Methanol, F. 123—124°, korr. — *β-Methylmercapto-β-[3-chlor-6-methoxy-2.4-dimethylphenyl]-acrylsäure,* $C_{13}H_{15}O_3ClS$, durch Erhitzen von IV mit $NaSCH_3$ in A. (14 Stdn.), Krystalle aus Bzl., F. 205—206°, korr., ließ sich nicht

opt. spalten, *Chininsalz*, Krystalle, $[\alpha]_D^{27} = -101^0$ (A.; c = 0,4); *Brucinsalz*, $C_{36}H_{41}O_7N_2ClS$, $[\alpha]_D^{27} = -31^0$ (A.; c = 0,5). — *β-Methoxy-β-[3-chlor-6-methoxy-2.4-dimethylphenyl]-acrylsäuremethylester*, $C_{14}H_{17}O_4Cl$, aus 3-Chlor-6-methoxy-2.4-dimethylbenzoylessigsäure u. Diazomethan in Ae., Krystalle aus Methanol oder PAe., F. 101—101,5°, korr.; gibt mit sd. methylalkohol. KOH die *freie Säure*, $C_{13}H_{15}O_4Cl$, F. 163—165°, korr.; beim Umkrystallisieren sinkt der F.; läßt sich nicht opt. spalten; *Chininsalz*, $[\alpha]_D^{27} = -84^0$ (A.; c = 0,5.) (J. Amer. chem. Soc. **67**. 794—97. Mai 1945. Urbana, Univ. of Ill.) Behrle

Roger Adams und **J. W. Mecorney**, *Beschränkte Rotation in Arylolefinen*. X. Mitt. *β-Methyl-β-arylacrylsäuren*. (IX. vgl. vorst. Ref.) Es wird weiteres Beweismaterial dafür beigebracht, daß bei den früher u. in dieser Arbeit beschriebenen β-Methyl-β-arylacrylsäuren wie z. B. **I** die Carboxylgruppe zur Arylgruppe in cis-Stellung steht. — *β-Methyl-β-[6-methoxy-2.4-dimethylphenyl]-acrylsäure*, $C_{13}H_{16}O_3$ (**I**), aus 4.5.7-Trimethylcumarin durch Erhitzen mit NaOH unter Zugabe von Dimethylsulfat, Krystalle aus verd. A., F. 201,5°, korr. — Ebenso *β-Methyl-β-[3-chlor-6-methoxy-2.4-dimethylphenyl]-acrylsäure*, $C_{13}H_{15}O_3Cl$ (**II**), Krystalle aus PAe., F. 164—165°, korr., u. *β-Methyl-β-[3-nitro-6-methoxy-2.4-dimethylphenyl]-acrylsäure*, $C_{13}H_{15}O_5N$ (**III**), gelbe Nadeln aus A., F. 202—203°, korr. — *3.4.5.7-Tetramethylcumarin* (**IV**), aus 3.5-Dimethylphenol u. α-Methylacetessigester in konz. H_2SO_4, Krystalle aus Aceton oder A., F. 157°, korr.



I

Gibt mit Dimethylsulfat u. NaOH *α.β-Dimethyl-β-[6-methoxy-2.4-dimethylphenyl]-acrylsäure*, $C_{14}H_{18}O_3$ (**V**), Krystalle aus A., F. 194—196°. — *6-Nitro-3.4.5.7-tetramethylcumarin*, $C_{13}H_{13}O_4N$ (**VI**), aus **IV** mit HNO_3-H_2SO_4, Nadeln aus Aceton, F. 154,5°, korr. Daraus *α.β-Dimethyl-β-[3-nitro-6-methoxy-2.4-dimethylphenyl]-acrylsäure*, $C_{14}H_{17}O_5N$, gelbe Prismen aus A., F. 190—191°, korr. — *6-Amino-3.4.5.7-tetramethylcumarin*, $C_{13}H_{15}O_2N$, aus **VI** mit Sn+$SnCl_2$ u. alkohol. HCl, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 154—155°, korr. — *6-Chlor-3.4.5.7-tetramethylcumarin*, $C_{13}H_{13}O_2Cl$, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 135—136°, korr., gibt bei der Ozonolyse *5-Chlor-2-oxy-4.6-dimethylacetophenon*. — *α.β-Dimethyl-β-[3-chlor-6-methoxy-2.4-dimethylphenyl]-acrylsäure*, $C_{14}H_{17}O_3Cl$, Krystalle aus A., F. 160—160,5°, korr. — *β-Methyl-β-[6-methoxy-2.4-dimethylphenyl]-N-acrylylglycin*, $C_{15}H_{19}O_4N = (CH_3)_2(CH_3\cdot O)C_6H_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (**VII**), aus dem mittels $SOCl_2$ gewonnenen Chlorid von **I** mit Glycin u. NaOH, Krystalle aus Toluol, F. 141—142°, korr. — *2.4.β-Trimethylcumarinsäure*, $C_{12}H_{14}O_3$, aus 4.5.7-Trimethylcumarin u. NaOH nach Jordan u. Thorpe (J. chem. Soc. [London] **107**. [1915.] 387), Krystalle aus verd. A., F. 138° Zers., korr.; bildet beim Erwärmen mit Eisessig+HCl sowie beim Kochen oder längeren Aufbewahren in A. 4.5.7-Trimethylcumarin zurück, gibt mit NaOH u. Dimethylsulfat **I**. — *3-Chlor-2.4.β-trimethylcumarinsäure*, $C_{12}H_{13}O_3Cl$, Krystalle aus verd. A., F. 149—150°, korr. — Beim Kochen mit 48%ig. HBr bilden die Arylacrylsäuren **I**, **II**, **III** u. **V** die entsprechenden Cumarine zurück. — Die opt. Spaltung von **V** ließ sich durchführen durch Extraktion des rohen Brucinsalzes mit großen Mengen Ae. u. spontaner Verdampfung des Lösungsmittels. Zers. der ersterhaltenen Fraktion lieferte (wohl noch nicht opt. reine) *l-α.β-Dimethyl-β-[6-methoxy-2.4-dimethylphenyl]-acrylsäure*, $C_{14}H_{18}O_3$, F. 194 bis 195°, korr., $[\alpha]_D^{22} = -51^0$ (n-Butanol; c = 1), Halbwertzeit der Racemisation in Butanol bei 44° 73 Min., bei 22° 700 Min.; *Brucinsalz*, $C_{14}H_{18}O_3\cdot C_{23}H_{26}O_4N_2$, Krystalle aus Ae., F. 139—141°, korr., $[\alpha]_D^{23} = -45^0$ A.; c = 1), zeigt Mutarotation (abnehmende Linksdrehung); das Gleichgewicht wird in 40 Stdn. erreicht. — *Brucinsalz von* **III**, $C_{13}H_{15}O_5N\cdot C_{23}H_{26}O_4N_2$, gelbes Pulver aus Ae., F. 158—159°, korr., $[\alpha]_D^{26} = -24^0$ (A.; c = 2). — *Brucinsalz von* **II**, $C_{13}H_{15}O_3Cl\cdot C_{23}H_{26}O_4N_2$, F. 132—134°, korr., $[\alpha]_D^{22} = -22^0$ (A.; c = 2). — *Brucinsalz von* **VII**, $C_{15}H_{19}O_4N\cdot C_{23}H_{26}O_4N_2$, Krystalle, F. 158°, korr., $[\alpha]_D^{27} = -11,6^0$ (A.; c = 2). (J. Amer. chem. Soc. **67**. 798—802. Mai 1945.) Behrle

Paul D. Bartlett und **Rolf Altschul**, *Die Polymerisation von Allylverbindungen*. I. Mitt. *Faktoren, die die mit Acylperoxyd induzierte Polymerisation von Allylacetat beeinflussen und das Schicksal des Peroxyds*. Beim Erhitzen von *Allylacetat* (**I**) mit *Benzoylperoxyd* (**II**) auf 80° entsteht ein weiches durchscheinendes Polymeres vom durchschnittlichen Mol.-Gew. 1300, dessen Moll. also ca. 13 monomere Einheiten enthalten. Die Polymerisationsgeschwindigkeit des **II** gelöst enthaltenden **I** bei 80° wurde verfolgt durch bromometr. Titration des Ungesättigheitsgrades; sie ist reproduzierbar u. wird durch Sauerstoff nur wenig beeinflußt, außer wenn die Lsg. mit O_2 oder Luft während der Polymerisation stark bewegt wird. — Zur Best. des Schicksals des Peroxyds wurde die Chlorbilanz einer bei 80° durch 5,9 Gew.-% *4-Chlorbenzoyl-*

peroxyd (**III**) induzierten Polymerisation ermittelt. Best. der entwickelten CO_2 ergab, daß 12% von der Menge abgegeben wurden, die entstanden wäre, wenn jedes p-Chlorbenzoatradikal Decarboxylierung erfahren hätte. Von dem ursprünglich in **III** enthaltenen Cl erwiesen sich durch Analyse 72,5% als enthalten in mit dem Polymeren verbundenen Endgruppen, 16,8% erschienen als freie Chlorbenzoesäure, u. 10,7% verblieben als weitere Chlorbenzoesäure oder in anderer nichtverbundener Form. Aus der Hydrolyse des Polymeren ergaben sich sicher 52% u. wahrscheinlich 60,5% obiger in Endgruppen enthaltener 72,5% Chlor als in Form von p-Chlorbenzoylgruppen vorliegend, während 12% als p-Chlorphenylgruppen vorhanden sein mußten. Kettenübertragung tritt zu einem Betrag von 23% ein. — **II** entwickelt unter denselben Bedingungen annähernd 3mal soviel CO_2 als **III** (30—35% anstatt 12%). Die Menge an CO_2 aus dem Acylperoxyd hängt ab von Lösungsm., Temp. u. Ggw. von O_2, aber nicht von der Durchschnittskonz. des Monomeren während der Polymerisation. In Lsg. in Toluol bei 100° oder in Nitrobenzol bei 80° entwickelt **II** fast doppelt soviel CO_2 als in **I** unter denselben Bedingungen. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 812—16. Mai 1945. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) Behrle

Paul D. Bartlett und **Rolf Altschul**, *Die Polymerisation von Allylverbindungen.* II. Mitt. *Vorläufige kinetische Untersuchung der durch Peroxyd induzierten Polymerisation von Allylacetat.* (I. vgl. vorst. Ref.) Das Verschwinden der Ungesättigtheit u. des Peroxyds wurde als Funktion der Zeit während der Polymerisation von *Allylacetat* (**I**) unter N_2 ohne Lösungsm. bei 80° in Ggw. von 5,9 Gew.-% *p-Chlorbenzoylperoxyd* u. von 9,95, 6,10, 2,14 u. 1,01 Gew.-% *Benzoylperoxyd* (**II**) verfolgt. Die Zers. von **II** in **I** als Lösungsm. ist sehr nahe unimolekular, bei der oben angegebenen Konz. variierte die Geschwindigkeitskonstante von 0,191—0,235 Stdn.$^{-1}$. Die Konz. an Monomerem (M; in mol/kg) ist eine lineare Funktion der Konz. des Peroxyds (P; in mol/kg) während des ganzen Verlaufs der Polymerisation, d. h. dM/dP ist durchweg konstant. Der Wert von dM/dP zeigt einige Abhängigkeit von der anfänglichen Peroxydkonz., indem er sich von 28,8 bei 1,01% Peroxyd auf 15,6 mit 9,95% ändert, aber der durchschnittliche Polymerisationsgrad des Polymeren beträgt 13,7±0,4 in allen untersuchten Fällen. Die Konstanz von dM/dP bedeutet, daß die Polymerisationskette durch Zusammenstoß eines wachsenden freien Radikals mit einem Mol des Monomeren gebrochen wird, wobei ein neues freies Radikal von größerer Beständigkeit u. geringerer Reaktionsfähigkeit als das alte entsteht. Letztgenanntes ist gewöhnlich nicht imstande, die Kette fortzusetzen, es kann verschwinden durch Verb. mit seinesgleichen oder einem anderen wachsenden freien Radikal. Diese Art der Beendigung, die das Monomere in der vorübergehenden Rolle eines Inhibitors voraussetzt, wird als „abbauende Kettenübertragung" (degradative chain transfer) bezeichnet. Sie unterscheidet sich von der gewöhnlichen Kettenübertragung (Flory, C. **1937**. II. 32) auf das Monomere durch den Grad, in dem Ketten noch nach der Übertragung fortgesetzt werden können. Die Kinetik beider Fälle ist durchaus verschieden, aber Zwischenformen sind sowohl möglich wie wahrscheinlich. — Es wird gezeigt, daß unimol. Rkk. in einem sich ausdehnenden oder zusammenziehenden Medium am besten in Ausdrücken der Konzz. pro Gewichtseinheit u. nicht pro Volumeinheit des Mediums behandelt werden. Im gegenwärtigen Falle war weiterhin angebracht, bestimmte bimol. Rkk. in Ausdrücken der Gewichtskonzz. der Substanz zu behandeln, deren Konzentrationsänderung untersucht wird. — Zur Prüfung der Frage, in welcher Weise bei der abbauenden Kettenübertragung ein Allylacetatmol. mit einem freien Radikal unter Bldg. eines neuen beständigeren Radikals reagieren kann, wurden dargestellt *3.4-Diacetoxy-1.5-hexadien*, $[CH_2:CH\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\text{-}]_2$ (**III**), Kp.$_2$ 79—82°, $D.^{24} = 1{,}00$, $n_D = 1{,}4390$, u. *3.4-Bis-[chloracetoxy]-1.5-hexadien*, $C_{10}H_{12}O_4Cl_2$, Kp.$_2$ 136—138°, $D.^{23} = 1{,}24$, $n_D^{21} = 1{,}4809$. Eine Reihe von Verss. über das Ausmaß, in dem diese beiden Hexadiendiolester bei der Polymerisation von **I** in Ggw. von **II** bei 80° in das Polymere eintreten, sind, wenn auch nicht genügend schlüssig, so doch vereinbar mit der Voraussage, daß sie mit **I** copolymerisieren, wenn sie — d. h. insbesondere **III** — sich im Verlauf der Polymerisation von **I** bilden. Die Möglichkeit anderer Prodd. als **III** im Polymeren wird erörtert u. weiterhin eine Formulierung des Mechanismus der Polymerisation von **I** mit **II** gegeben. — Das Mol.-Gew. der in Ggw. der beiden Peroxyde gebildeten Polyallylacetate wurde durch Best. der Viscosität in Bzl. nach Staudinger (Hochmol. organ. Verbb. [Berlin 1932.], S. 56) u. in 2 Fällen kryoskop. bestimmt u. daraus die Polymerisationsgrade errechnet. — Die erschöpfende Polymerisation von *Allylchlorid* bei 80° mit 6,3 Gew.-% **II** lieferte ein Polymeres, das durchschnittlich 6,3 monomere Einheiten pro Mol enthielt. Im Durchschnitt werden 5,8 solcher Moll. bei der Zers. eines jeden Peroxydmol. gebildet. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 816—22. Mai 1945.) Behrle

Frank R. Mayo und **Friederick M. Lewis**, *Copolymerisation.* I. Mitt. *Eine Basis zum Vergleich des Verhaltens von Monomeren bei der Copolymerisation; die Copolymerisation von Styrol und Methylmethacrylat.* Es wird eine theoret. Basis zum Vgl. des Verh. von Monomeren bei der Copolymerisation (CP.) bei Additions(Vinyl)-polymerisationen gegeben. Sie beruht auf der Basis, daß die CP. von 2 Monomeren die Rkk. der 2 Arten von Monomerenmoll. mit den 2 Arten der von ihnen stammenden akt. Zentren in sich schließt, wobei die Zus. eines Copolymeren sich ausdrücken läßt als Funktion der ursprünglichen Monomerenkonzz., der Umwandlung sowie von 2 Konstanten, die für jedes Monomerenpaar charakterist. sind. Bei Polymerisationen vom freien Radikaltypus bezieht sich jede Konstante (bezeichnet als ein Monomerenreaktivitätsverhältnis) auf einen der 2 Radikaltypen; sie ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Rk. des gewählten Radikals mit dem Monomeren, von dem es stammt, u. mit dem anderen Monomeren. Hieraus wird eine Differentialgleichung entwickelt, die die Berechnung der Prodd. der CP. u. den genauen Vgl. der Geschwindigkeiten der Rk. einer Reihe von Monomerenmoll. mit einem gegebenen Radikal gestattet. Bei Verss., in denen die relativen Konzz. der nicht in Rk. getretenen Monomeren im wesentlichen konstant bleiben, läßt sich die Differentialgleichung direkt verwenden; bei den meisten Monomerensystemen, außer wenn die Umwandlungen sehr langsam vor sich gehen, ist der Gebrauch der integrierten Form notwendig. — Die Unters. der CP. von *Styrol*, F. 30,7°, u. *Methacrylsäuremethylester*, F. 48,2°, bei 60° (fast immer in Ggw. von 0,1 Mol-% Benzoylperoxyd) zeigt, daß die Monomerenreaktivitätsverhältnisse innerhalb der Versuchsfehler unabhängig sind von der Zus. des Monomerengemisches, der Ausdehnung u. Geschwindigkeit der Umwandlung, kleinen Mengen bestimmter Zusätze wie Äthylbenzol oder Dodecylmercaptan, mäßigen Proportionen von Bzl. u. Essigester als Lösungsmitteln sowie der Ggw. oder Abwesenheit von Benzoylperoxyd als Katalysator. In diesem Syst. hat das Styroltyp-Radikal eine ausgeprägte Vorliebe zur Rk. mit Ester; das Estertyp-Radikal zieht die Rk. mit Styrol vor. Zum Schluß werden die bei 90° durchgeführten Verss. von Norrish u. Brookman (C. **1939**. II. 2632) einer Kritik unterzogen. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1594—1601. Sept. 1944. Passaic, N. J., U. S. Rubber Co.) Behrle

Robert Mesrobian und **Arthur Tobolsky**, *Gleichzeitige Polymerisation und Abbau in polymeren Systemen: Styrol in Toluollösung.* In umkehrbaren Viscosimetern (Zeichnung) wurden Lsgg. von *Styrol* bzw. *Polystyrol* verschiedenen Polymerisationsgrades von derselben Gewichtskonz. in Toluol bei Ggw. von Benzoylperoxyd bei 100° längere Zeit belichtet. Die relativen Viscositäten der Lsgg. in bezug auf Toluol variierten von ca. 1 im Falle von 5 Min. lang polymerisiertem Styrol bis zu ca. 100 bei 9 Stdn. lang polymerisiertem Styrol. Nach ca. 350 Stdn. war von beiden Seiten her ein beständiger Zustand, möglicherweise auch ein wahrer Gleichgewichtszustand, erreicht, bei dem die Viscosität der Lsgg. (die durch period. Messung der Geschwindigkeit des Durchflusses durch die Capillare des umkehrbaren Viscosimeters bei 25° ermittelt wurde) sich nicht mehr änderte u. alle Lsgg. annähernd dieselbe Viscosität aufwiesen. Während der ganzen Dauer der Bestrahlung änderte eine der Lsgg. (das eine Stde. lang polymerisierte Styrol) ihre Viscosität nicht. Es liegt also in der Toluollsg. gleichzeitig Polymerisation u. Abbau vor. Ferner ist der Abbau wahrscheinlich als wahre Depolymerisation anzusehen, bei der Licht u. Sauerstoff lediglich als Katalysatoren wirken. Eine geringe Menge an Sauerstoff im Polymeren könnte möglicherweise als auf Seitenrkk. wie z. B. Abschluß der freien Radikalketten beruhend erklärt werden. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 785—87. Mai 1945. Princeton, N. J., Princeton Univ.) Behrle

Cheves Walling, *Die Polymerisation von Styrol in phenolischen Lösungsmitteln.* Es wird die Geschwindigkeit (Geschw.) der Polymerisation von *Styrol* in m-Kresol, Thymol, 10% p-Nitrophenol enthaltendem m-Kresol, o-Chlorphenol, 0,1 mol. Na-Kresolat enthaltendem m-Kresol (unter N_2) sowie in 0,1 mol. Essigsäure enthaltendem m-Kresol (an der Luft) auch in Ggw. von *Benzoylperoxyd* (I) untersucht. Die Geschw. wird durch Luft sowie durch Benzochinon beeinflußt u. zeigt keine einfache Beziehung zu den in W. gemessenen Säurestärken der Phenole. Das erhaltene *Polystyrol* ist von niedrigem Mol.-Gewicht. In Thymol ist die Geschw. von 3. Ordnung in bezug auf Styrol u. umgekehrt proportional der Konz. an Thymol (vgl. a. Moore, Burk u. Lankelma, C. **1942**. I. 30). In m-Kresol liegt die Geschw. zwischen 2. u. 3. Ordnung. Die Ergebnisse werden gedeutet auf der Basis, daß die Polymerisation vom unkatalysierten freien Radikaltypus ist, etwas gehemmt durch das phenol. Lösungsm.; u. daß die Hemmung sich vollzieht durch eine Kettenübertragungsrk., die verhältnismäßig unreaktive Lösungsmittelradikale liefert. — Es fand sich, daß *m-Kresol* I zersetzt, was die Hemmung der mit I katalysierten Polymerisation in diesem Lösungsm. erklärt.

(J. Amer. chem. Soc. **66**. 1602—06. Sept. 1944. Passaic, N. J., U. S. Rubber Co.)
Behrle

Frank R. Mayo, *Kettenübertragung bei der Styrolpolymerisation: Die Reaktion von Lösungsmitteln mit freien Radikalen.* Bei der Polymerisation von *Styrol* (I) in Lösungsmitteln werden kleinere Mol.-Geww. gefunden als ohne Lösungsmittel. Vf. kann zeigen, daß die Molekulargewichtserniedrigung durch ein Lösungsm. mit einer Kettenübertragung des wachsenden Mol. auf das Lösungsm. in Einklang gebracht werden kann (vgl. Flory, C. **1937**. II. 32). Die von Breitenbach u. Maschin (C. **1941**. II. 21) beschriebene I-Polymerisation in CCl_4, bei der die Polymeren 4 Cl-Atome/Mol. enthalten, kann durch eine Kettenübertragung dargestellt werden:

$$\mathrm{R{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}^{\bullet} + CCl_4 \rightarrow R{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}\cdot Cl + CCl_3^{\bullet}} \qquad (\mathbf{A})$$

wobei das CCl_3-Radikal der Anfangspunkt einer neuen Kette ist. Um die Reaktionsfähigkeit der Lösungsmittel miteinander zu vergleichen, entwickelt Vf. eine einfache Beziehung zwischen dem Polymerisationsgrad ($\overline{P}$) mit u. ($\overline{P}_0$) ohne Lösungsmittel: $1/\overline{P} = C(S)/(M) + 1/\overline{P}_0$, in der (S) u. (M) die Konzz. an Lösungsm. u. I u. C die Übertragungskonstante bedeuten; dabei ist C der Quotient aus der Geschwindigkeitskonstanten der Kettenübertragung (k_1)(**A**) u. der des Kettenwachstums (k_2). Ist (S) = (M), so drückt C die Wahrscheinlichkeit aus, ob ein Radikal eine Kettenübertragung mit dem Lösungsm. eingeht oder weiter wächst. C wird durch die Neigung einer Geraden dargestellt, die man erhält, wenn man $1/\overline{P}$ gegen den Quotient Lösungsm./I aufträgt. Zur Best. von C wurden die von Schulz, Dinglinger u. Husemann (C. **1940**. I. 2776) u. Sues u. Mitarbeitern (C. **1937**. II. 3734. 4017) mitgeteilten Messungen verwertet. Da die Aktivitäten der Lösungsmittel C proportional sind, kann festgestellt werden, daß Bzl. u. Cyclohexan in der gleichen Größenordnung die am wenigsten akt. Lösungsmittel sind; die Aktivität steigt dann in der Reihe Toluol < Äthylbenzol < Diäthylbenzol. Chlorbenzol verhält sich dem Bzl. ähnlich; aliphat. Halogenide übertragen dagegen leichter, CCl_4 ist etwa 20mal wirksamer als KW-stoffe. Bei 132° sind die Konstanten zwischen 1,5- u. 2,5mal größer als bei 100°. — Da $C = k_1/k_2$ ist, läßt sich die Differenz der Aktivierungsenergien E_1—E_2 leicht bestimmen; sie schwankt für die genannten KW-stoffe zwischen 9000 u. 4000 cal/Mol. (J. Amer. chem. Soc. **65**. 2324—29. Dez. 1943. Passaic, N. J., U. S. Rubber Co.)
Gold

Ernest Griswold und **William Van Horne,** *Der Lösungsmitteleffekt von Lithiumacetat auf Zinkacetat in Essigsäure.* Die Löslichkeit von Zinkacetat in Lsgg. von Lithiumacetat in Essigsäure wurde nach der Erstarrungspunktmeth. über einen ziemlich großen Temp.- u. Konzentrationsbereich bestimmt. Seine Löslichkeit nahm mit zunehmender Konz. an Li-Acetat zu, solange als die feste Phase unsolvatisiertes $Zn(C_2H_3O_2)_2$ war. Als weitere feste Phase schied sich die tern. Additionsverb. $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2LiC_2H_3O_2 \cdot 4HC_2H_3O_2$ in Nadeln ab. Die Wrkg. von Li-Acetat ist durchaus ähnlich der von Na-Acetat (Davidson u. McAllister, J. Amer. chem. Soc. **52**. [1930.] 519) u. NH_4-Acetat (Davidson u. Griswold, J. Amer. chem. Soc. **57**. [1935.] 423), die ebenfalls die Löslichkeit von Zn-Acetat in Eisessig stark erhöhen. Andererseits ist der Lösungsmitteleffekt von $LiNO_3$ (Griswold, Ash u. McReynolds, J. Amer. chem. Soc. **67**. [1945.] 372) sehr viel weniger ausgeprägt. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 763—64. Mai 1945. Vermillion, Univ. of South Dakota.)
Behrle

Thomas S. Logan, *Die Löslichkeit von Acetanilid in Wasser.* Er wurde in Gew.-% die Löslichkeit von *Acetanilid* in W. von 0° (0,3598) bis 70° (2,676) bestimmt. (J. Amer. hem. Soc. **67**. 1182—84. Juli 1945. Davidson, North Carolina, Davidson Coll.)
Behrle

W. O. Pool, H. J. Harwood und **A. W. Ralston,** *Das System Octadecylamin-Essigsäure.* Für das Syst. *Octadecylamin-Essigsäure* wird über den ganzen Konzentrationsbereich die Temp.-Konzentrationskurve aufgenommen. Es werden in ihm nur 2 stabile Verbb. gebildet, das bekannte *Octadecylammoniumacetat,* $C_{18}H_{39}N \cdot C_2H_4O_2$, Krystalle aus Bzl., F. 84,4°, u. die Verb. $C_{18}H_{39}N \cdot 2C_2H_4O_2$, F. 60,8°. Das Eutekticum zwischen letztgenannter Verb. u. Essigsäure liegt bei 14,2° u. 96,6 Mol-% Essigsäure. Von beiden oben angegebenen Acetaten existieren, wie sich aus der Kurve ergibt, mehrere Modifikationen. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 775—76. Mai 1945. Chicago, Ill., Armour u. Co.)
Behrle

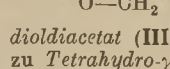
Richard T. Arnold, Everett Schultz und **Harold Klug,** *Anormalitäten bei der Willgerodtreaktion.* Die meist regulär verlaufende Rk. von Willgerodt (J. prakt. Chem.

80. [1909.] 192) zeigte in der Modifikation von Schwenk u. Bloch (C. 1945. I. 20) bei der Anwendung auf *6-Tetralyläthylketon* insofern ein abnormes Verh., als beim Erhitzen mit S u. Morpholin auf 120—125° neben einem *Thiomorpholid*, $C_{17}H_{23}ONS$, Krystalle aus A., F. 133—135°, das bei der Verseifung quantitativ β-*6-Tetralylpropionsäure* gab, ein dunkles Öl erhalten wurde, dessen Hydrolyse mit sd. 10%ig. KOH *5.6.7.8-Tetrahydro-2-naphthoesäure*, F. 150—152°, lieferte. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1606—07. Sept. 1944. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) Behrle

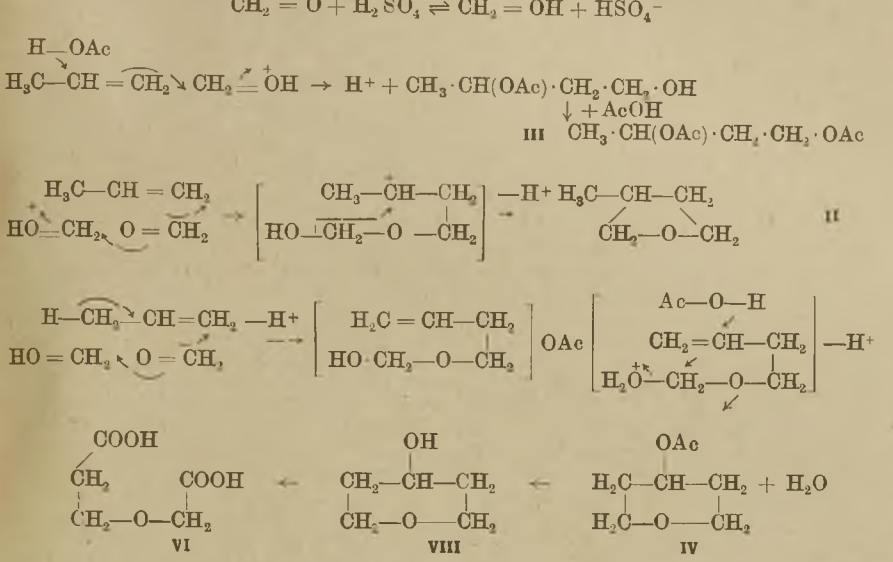
Charles L. Thomas, *Kohlenwasserstoffreaktionen in Gegenwart von Crack-Katalysatoren.* II. Mitt. *Wasserstoffübertragung.* (I. vgl. Egloff, Morrell, Thomas u. Bloch, C. **1940**. I. 2304.) n-Octene, deren Darst. in der I. Mitt. angegeben ist, wurden bei 375° unter 8 kg per qcm über einen Katalysator aus Si-Al-Zr-Oxyden geleitet, dessen Herst. beschrieben wird, u. die entstandenen Prodd. eingehend analysiert. Es ergaben sich in Gew.-%: Gas 12,9%, Fl. 79,3%, Katalysatorniederschlag 12,6%, Rest 4,8%. Der größte Teil der gasförmigen wie der fl. Prodd. war paraffin. Natur. Es war also H-Übertragung in Abwesenheit zugesetzter Wasserstoffspender eingetreten, u. außerdem mußte Isomerisation, Spaltung von C-C-Bindungen, Polymerisation oder Kondensation unter Bldg. von Prodd. mit mehr als 8 C-Atomen sowie Cyclisation vorliegen, da Cycloparaffine u. aromat. KW-stoffe gebildet wurden wie auch ein kohliger, H-armer Katalysatorrückstand, von dem mindestens 50% des H stammten, der für die Paraffine benötigt wurde. Ähnliche Ergebnisse wurden auch erzielt mit techn. KW-stoff-Gemischen u. synthet. Si-Al- u. Si-Zr-Oxyd-Katalysatoren (Thomas u. Universal Oil Prod. Co., A. PP. 2 328 754, 2 328 755 [1943.]). (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1586—89. Sept. 1944. Chicago, Ill., Universal Oil Prod. Co.) Behrle

Herman S. Bloch und **Charles L. Thomas**, *Kohlenwasserstoffreaktionen in Gegenwart von Crack-Katalysatoren.* III. Mitt. *Cyclohexen, Dekalin und Tetralin.* (II. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Vercrackung von *Cyclohexen* (I) über einem Katalysator der ungefähren Zus. 100 SiO_2: 5 Al_2O_3: 0,5 ThO_2 (Darst. siehe bei Thomas u. Bloch, A. P. 2 333 903 [1943.]) bei 250, 300 u. 400°, von techn. *Tetralin* (II) über SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2 (Darst. siehe vorst. Ref.) bei 400, 450 u. 500° sowie von techn. *Dekalin* (III) über demselben Katalysator im frischen u. verbrauchten Zustand bei 400 u. 500° untersucht. Für den gasförmigen Anteil der Reaktionsprodd. ist die Analyse in Mol-% durchgeführt für H_2, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, *Propylen, Propan, Isobutylen, n-Butylene, Isobutan* u. *n-Butan.* — Aus I wurden vorwiegend erhalten *Methylcyclopentan* (IV), *1-Methylcyclopenten-1* u. *-2*, ein Gemisch von nicht identifizierten, höher als I sd. Fll., *2.6-Dimethylnaphthalin* u. vielleicht *1.6-Dimethylnaphthalin.* — Bei II war *Naphthalin* weitaus das Hauptreaktionsprodukt. Spaltung des hydroaromat. Rings ergab *Bzl., Toluol, o-Xylol, m-* oder *p-Xylol* oder beide, wahrscheinlich *Äthylbenzol*, u. höher sd. alkylierte Benzole. Einiges II wurde umgewandelt in Bicycloparaffine, vermutlich III oder Isomere. — Aus III entstanden vorwiegend Dekalinisomere (wahrscheinlich Dimethylbicyclooctane-[0.3.3] oder Methylhydrindane), olefin. u. paraffin. Gase mit C_3 u. C_4, unter denen der Hauptbestandteil Isobutan war, IV sowie wahrscheinlich *Cyclohexan* u. die entsprechenden Olefine. Ferner fanden sich II oder seine Isomeren u. die aromat. Spaltprodd. von II. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1589—94. Sept. 1944.) Behrle

John W. Baker, α-*Methylenreaktionsfähigkeit bei Olefinsystemen.* I. Mitt. *Die Prins-Reaktion mit Propylen.* Olefine vom Typus $R_2C = CR \cdot CH_3$ reagieren bei Zimmertemp. mit Trioxymethylen in Ggw. von $SnCl_4$, $ZnCl_2$ oder dichloressigsaurem Zn in absol. Ä., Chlf. oder gesätt. KW-stoffen unter Bldg. ungesätt. Alkohole vom Typus $R_2C = CR \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$; unter den Bedingungen der Prins-Rk. (Chem. Weekbl. **16**. [1919.] 1510) in Ggw. von Eisessig + konz. H_2SO_4 bilden sich das Diacetat, $CR_2(OAc)CR_2 \cdot CH_2 \cdot OAc$, des 1.3-Diols zusammen mit dem entsprechenden cycl. Formaldehydacetal A



(vgl. auch Fourneau u. Mitarbeiter, Bull. Soc. chim. France, Mém. **47**. [1930.] 860). Analog wird *Propylen* (I) von einer Lsg. von Trioxymethylen in Eisessig + H_2SO_4 bei 35° absorbiert u. liefert dabei *n-Butan-1.3-diolformaldehydacetal* (II), *n-Butan-1.3-dioldiacetat* (III) u. *4-Acetoxytetrahydro-γ-pyran* (IV), dessen Konst. durch Oxydation zu *Tetrahydro-γ-pyron* (V) u. β-*Carboxymethoxypropionsäure* (VI) nachgewiesen werden konnte (vgl. Borche, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**. [1915.] 683; **56**. [1923.] 2013). Wie aus den kinet. Unterss. der I-Absorption hervorgeht, ist das Mol-Verhältnis absorbierter CH_2O/absorbiertes I > 1, so daß 2 der 3 gebildeten Prodd. (II—IV) dem Mol-Verhältnis $2\,CH_2O/1\ C_3H_6$ entsprechen. Für die Bldg. von II, III u. IV wird vom Vf. folgender Mechanismus angenommen:



BF_3 ist als Katalysator in der PRINS-Rk. zusammen mit Eisessig kein wirksamer Katalysator; die Wirksamkeit wächst schnell bei Zusatz geringer Mengen von Schwefelsäure.

Versuche: Die kinet. Unterss. werden eingehend beschrieben. **I** wird in eine Lsg. von Paraformaldehyd (32 g) in 210 g Eisessig u. 32 g konz. H_2SO_4 eingeleitet u. die absorbierte I-Menge u. die verbrauchten Mengen an CH_3COOH, H_2SO_4 u. CH_2O (2.4-Dinitrophenylhydrazon) bestimmt; der Verbrauch an H_2SO_4 ist geringfügig. — Zur Isolierung der Reaktionsprodd. wird mit Soda neutralisiert u. ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Ä. kann der Rückstand in 63,5% **III**, 14% **II** u. 22,5% **IV** durch fraktionierte Dest. getrennt werden; die Gesamtausbeute betrug 61%. — **II**, $Kp._{22}$ 25°, liefert beim Erwärmen mit 2.4-Dinitrophenylhydrazinchlorhydrat Formaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon, aus A. F. 166°. Aus dem Filtrat nach dem Entfernen des Hydrazins durch Ausäthern, Eindampfen u. Extrahieren des Rückstands mit Aceton *1.3-Butandiol* (**VII**) als *p-Nitrobenzoat*, aus A. F. 103°. — **III**, $Kp._1$ 65°, liefert mit 50%ig. NaOH eine klare Lsg., aus der **VII** als Nitrobenzoat gefällt werden kann; *Di-α-naphthylurethan* von **VII**, aus Aceton F. 153°. — **IV**, $Kp._1$ 47,5°, liefert durch Hydrolyse mit Baryt *4-Oxytetrahydro-γ-pyran* (**VIII**), $Kp._{0,7}$ 60,5°, *p-Nitrobenzoat*, aus PAe. F. 69°. — Aus **VIII** durch Oxydation mit $Na_2Cr_2O_7$ in 20%ig. H_2SO_4 u. Extraktion mit Ä. **V**, $Kp._{20}$ 73° (BORCHE, l. c.), *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, aus A. F. 186—187°, *4-Phenylsemicarbazon*, F. 171,5°, *2.6-Dibenzylidenderiv.* F. 186°. Die Oxydation von **V**, **IV** oder **VIII** mit HNO_3 (1:1) u. Eindampfen liefert **VI**, aus PAe. F. 97°, **VI**-*Dimethylester*, $Kp._{24}$ 138°; hieraus **VI**-*Amidmethylester* mit NH_3 in Methanol, aus Ä. F. 73°, **VI**-*Amid* über das Säurechlorid dargestellt, aus A. F. 174°. Aus **VI** mit HJ auf dem Wasserbad β-Jodpropionsäure, F. 85°. — Die Kondensation von 20 g **VII** mit Paraformaldehyd in Eisessig + H_2SO_4 bei 35° liefert 1 g **II**, 12 g **III** u. ein Diacetat vom $Kp._1$ 105°. Ein Monoacetat wurde nicht gefunden. (J. chem. Soc. [London] **1944**. 296—301. Juni. Leeds, Univ.)

GOLD

David T. Mowry, *Die Knoevenagelkondensation von Arylalkylketonen mit Malonitril.* Es wurde der Einfl. der Veränderung in der Struktur u. Stellung von Substituenten von Arylalkylketonen auf ihre Reaktionsgeschwindigkeit bei der Kondensation mit Malonitril in Bzl. bei Ggw. von NH_4-Acetat + Eisessig nach KNOEVENAGEL untersucht. Die erhaltenen festen Reaktionsprodd. kryst. aus verd. A. in farblosen oder blaßgelben Nadeln, das letztbeschriebene α-Tetralonkondensationsprod. in Platten. Dargestellt wurden an *Äthylidenmalonitrilen* das α-*Phenyl*-, $C_{11}H_8N_2 = H_3C{\cdot}C(C_6H_5){:}C(CN)_2$, F. 94°; α-[*4-Chlorphenyl*]-, $C_{11}H_7N_2Cl$, F. 96°; α-[*4-Fluorphenyl*]-, $C_{11}H_7N_2F$, F. 122°; α-*Xenyl*-, $C_{17}H_{12}N_2$, F. 159°; α-[*4-Nitrophenyl*]-, $C_{11}H_7O_2N_3$, F. 154°; α-[*4-Äthoxyphenyl*]-, $C_{13}H_{12}ON_2$, F. 88°; α-*p-Tolyl*-, $C_{12}H_{10}N_2$, F. 97°; α-[*2.5-Dimethylphenyl*]-, $C_{13}H_{12}N_2$, F. 87°; α-[*4-Äthylphenyl*]-, $C_{13}H_{12}N_2$, F. 67°; α-[*4-Isopropylphenyl*]-, $C_{14}H_{14}N_2$, $Kp._2$ 152

bis 154°; n_D^{25} = 1,5740; *α-[4-tert.-Butylphenyl]-*, $C_{15}H_{16}N_2$, Kp.$_2$ 158—159°; n_D^{25} = 1,5700; *α-[3-Äthylphenyl]-*, $C_{13}H_{12}N_2$, F. 67°; *α-[3.5-Diäthylphenyl]*, $C_{15}H_{16}N_2$, F. 83—84°; *α-[α-Thienyl]-*, $C_9H_6N_2S$, F. 86°. Analog *α-Phenylbutyliden-*, $C_{13}H_{12}N_2$, F. 57°; *α-Phenylhexyliden-*, $C_{15}H_{16}N_2$, Kp.$_3$ 154—156°; n_D^{25} = 1,5484; *1.2.3.4-Tetrahydro-1-naphthyliden-*, $C_{13}H_{10}N_2$, F. 109°. — *3-Äthylacetophenon*, durch Leiten von Luft durch eine Suspension von 1% Chromoxyd u. 4% $CaCO_3$ in m-Diäthylbenzol bei 130° (40 Stdn.) (vgl. Binapfl u. Krey, A. P. 1 813 606 [1931]; Senseman u. Stubbs, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **25**. [1933.] 1286), Kp.$_{14}$ 113—116°; n_D^{25} = 1,5232; gibt mit alkal. $KMnO_4$ Isophthalsäure. — Analog aus techn. Triäthylbenzol bei 135° (28 Stdn.) *3.5-Diäthylacetophenon*, $C_{12}H_{16}O$ (I), Kp.$_{13}$ 136°; n_D^{25} = 1,5188; *Semicarbazon*, $C_{13}H_{19}ON_3$, F. 124—125°. — *3.5-Diäthylbenzoesäure*, aus I mit NaOCl, F. 128—129°. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1050—51. Juli 1945. Dayton, O., Monsanto Chem. Co.) Behrle

Frank H. Verhoek, *Die Kinetik der Zersetzung von Trichloracetaten in Äthylalkohol.* Es wird die Geschwindigkeit der Zers. von *Trichloressigsäure* u. ihres Na-Salzes in A. bei 60—70° in Ggw. von o-, m-u.-p-Chloranilin, Anilin, p-Toluidin, Äthyl-α-naphthylamin, Methylanilin, Äthyl-o-toluidin, Methyl-p-toluidin, Dimethylanilin, Dimethyl-α-naphthylamin, Chinolin u. Pyridin gemessen. Die Geschwindigkeit wird bestimmt durch die Konz. des Trichloracetations in der Lsg. u. wird nicht beeinflußt durch den prim., sek. oder tert. Charakter des Amins. Der Durchschnittswert des Temp.-Koeff. war 29 700 cal, etwas niedriger als der früher (J. Amer. chem. Soc. **56**. [1934.] 571) angegebene Wert für A., der aus Verss. bei höheren Ionenkonzz. erhalten war. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1062—64. Juli 1945. Columbus, Ohio State Univ.) Behrle

Hilton A. Smith und **James Burn,** *Kinetik der säurekatalysierten Veresterung von phenyl- und cyclohexylsubstituierten aliphatischen Säuren in Methanol.* In Fortsetzung früherer Arbeiten (zuletzt Smith u. Myers, C. **1945**. I. 14) wird die Kinetik der mit HCl katalysierten Veresterung mit Methanol untersucht für *Cyclohexylessigsäure*, F. 29,7°, Kp.$_{12}$ 135°; *β-Cyclohexylpropionsäure*, aus Hydrozimtsäure mit H_2 (+PtO_2) in Eisessig, E. 17,8°, korr., Kp.$_9$ 141°; *γ-Cyclohexylbuttersäure*, ebenso aus γ-Phenylbuttersäure, E. 31°, korr., Kp.$_{20}$ 169°; *Phenyläthylessigsäure*, F. 41,6—42,0°; *δ-Phenylvaleriansäure*, F. 58,2—58,7°, korr.; u. *Diphenylessigsäure* (I), F. 148,2—148,7°, korr. Es ließen sich nicht verestern *Dicyclohexylessigsäure*, aus I mit H_2(+ PtO_2) in Eisessig, F. 148,2—148,7°, korr., u. Triphenylessigsäure. — Im allg. hängt die Veresterungsgeschwindigkeit solcher organ. Säuren prim. von der Anzahl der Substituenten in α- oder β-Stellung ab. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1494—97. Sept. 1944. Knoxville, Univ. of Tennessee.) Behrle

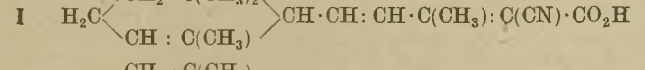
Robert L. Frank, Horace R. Davis jr., Stevens S. Drake und **James B. McPherson jr.,** *Esteraustausch mittels des Grignardkomplexes.* Der Austausch des Alkoholrestes von Säureestern mittels Grignard-Reagens nach $RCO_2R' + R''O \cdot MgX \rightarrow RCO_2R'' + R'O \cdot MgX$ erwies sich als bes. geeignet zur Darst. von Acrylaten von prim. u. sek. Alkoholen. Als Beispiel ist gegeben die Darst. von *Methacrylsäure-sek.-butylester*, $C_8H_{14}O_2$, Kp.$_{50}$ 70—71°, n_D^{20} = 1,4179, durch aufeinanderfolgende Einw. von $C_2H_5 \cdot MgBr$, wasserfreiem sek. Butylalkohol u. Methacrylsäuremethylester in Ae., langdauerndes Kochen u. Zers. mit verd. HCl. Weiterhin wurden hergestellt *Acrylsäure-l-menthylester*, Kp.$_4$ 90—95°, n_D^{20} = 1,4591, $[\alpha]_D^{38}$ = —89,9° (unverd.); *Methacrylsäure-n-butylester*, Kp.$_{50}$ 82—83°, n_D^{20} = 1,4179, $D.^{20}_4$ = 0,886; aus dem *Methylester der α-Bromacrylsäure*, Kp.$_{24}$ 57—59°, deren *sek. Butylester*, Kp.$_{24}$ 78—81°, n_D^{20} = 1,4587, $D.^{20}_4$ = 1,305; *Cyclohexylester*, Kp.$_3$ 81—85°, n_D^{20} = 1,4956, $D.^{20}_4$ = 1,346; u. *l-Menthylester*, $C_{13}H_{21}O_2Br$, Kp.$_3$ 100°, n_D^{20} = 1,4859, $D.^{20}_4$ = 1,199, $[\alpha]_D^{27}$ = —74,1° (CCl_4; c = 5); aus dem *Methylester der α-Chloracrylsäure*, Kp.$_{28}$ 41—44°, n_D^{20} = 1,4420, deren *sek. Butylester*, Kp.$_{18}$ 67—69°, n_D^{20} = 1,4362, $D.^{20}_4$ = 1,046; *Cyclohexylester*, Kp.$_{18}$ 111°, n_D^{20} = 1,4751, $D.^{20}_4$ = 1,112; u. *l-Menthylester*, $C_{13}H_{21}O_2Cl$, Kp.$_3$ 96—98°, n_D^{20} = 1,4712, $D.^{20}_4$ = 1,031, $[\alpha]_D^{27}$ = —80,7° (Dioxan; c = 8); aus Äthylcarbonat das *n-Butylcarbonat*, Kp.$_{16}$ 94—96°, n_D^{20} = 1,4115; *sek. Butylcarbonat*, $C_9H_{18}O_3$, Kp.$_{18}$ 73—76°, n_D^{20} = 1,4039, $D.^{20}_4$ = 0,917; u. *Äthylcyclohexylcarbonat*, $C_9H_{16}O_3$, Kp.$_{18}$ 99°, n_D^{20} = 1,4393, $D.^{20}_4$ = 1,015, neben *Cyclohexylcarbonat*, $C_{13}H_{22}O_3$, F. 41—42°; aus Malonester *Malonsäure-di-sek.-butylester*, $C_{11}H_{20}O_4$, Kp.$_{18}$ 120°, n_D^{20} = 1,4213, $D.^{20}_4$ = 0,973; u. *Malonsäuredicyclohexylester*, $C_{15}H_{24}O_4$, Kp.$_1$ 153°, n_D^{20} = 1,4736, $D.^{20}_4$ = 1,068; aus Buttersäureäthylester *Buttersäure-n-butylester*, Kp.$_{760}$ 164°, n_D^{20} = 1,4053; u. aus Methylacetat *l-Menthylacetat*, Kp.$_{22}$ 115—118°, n_D^{20} = 1,4472, $[\alpha]_D^{27}$ = —74,0° (unverd.). (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1509—10. Sept. 1944. Urbana, Univ. of Illinois.) Behrle

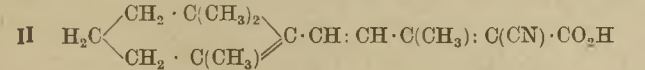
Henry Gilman und **C. G. Stuckwisch,** *Konkurrierende Metallierungen einiger Heterocyclen.* LIX. Mitt. über *relative Reaktionsfähigkeit organometallischer Verbindungen.* Bei 6 std. Kochen eines Gemisches von 1 Äquivalent *Dibenzothiophen* (I) u. 1 Äquivalent *N-Äthylcarbazol* (II) mit 1 Äquivalent *Butyllithium* (III) in Ae. wird nur I (in o-Stellung

zum S) metalliert. Entsprechend wird **II** durch 4-Lithium-N-äthylcarbazol metalliert, jedoch **II** nicht durch die Li-Verb. von I. — Bei der Metallierung von *Dibenzofuran* wurden in folgender Reihenfolge abnehmende Ausbeuten erzielt bei Anwendung von **III**, *Propyllithium* u. *Äthyllithium*. Vgl. auch C. **1943**. I. 1466. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 877—78. Mai 1945. Ames, Iowa State Coll.) Behrle

Henry Gilman und **George E. Brown**, *Die Metallierung von Triphenylphosphor und einige Beobachtungen über die Bildung von Tetraphenylphosphoniumbromid*. LX. Mitt. über *relative Reaktionsfähigkeit organometallischer Verbindungen*. (LIX. vgl. vorst. Ref.) $(C_6H_5)_3P$ wird durch n-C_4H_9Li in m-Stellung metalliert, denn bei 46 std. Erhitzen in Ae. u. folgender Einw. von CO_2 (als Trockeneis) erhält man neben geringen Mengen Benzoesäure *Diphenyl-[3-carboxyphenyl]-phosphor*, $C_{19}H_{15}O_2P$, Krystalle aus A., F. 157°, der auch aus $(C_6H_5)_2PCl$ + m-C_6H_5·MgBr in Ae. u. Behandeln des Diphenyl-[3-bromphenyl]-phosphors mit C_4H_9Li u. Carbonatisierung entsteht. Daraus mit alkal. $KMnO_4$ *Diphenyl-[3-carboxyphenyl]-phosphoroxyd*, $C_{19}H_{15}O_3P$, Krystalle aus A., F. 232°. — *Diphenyl-[4-bromphenyl]-phosphor*, $C_{18}H_{14}BrP$, aus p-BrC_6H_4·PCl_2 u. C_6H_5·MgBr in Ae., Kp.$_4$ 205—210°. — *Diphenyl-[4-carboxyphenyl]-phosphor*, $C_{19}H_{15}O_2P$, Krystalle aus Eisessig, F. 156°. — *Tetraphenylphosphoniumbromid* (I) entsteht nach dem Verf. von Dodonow u. Medox (Ber. dtsch. chem. Ges. **61**. [1928.] 907), wobei $(C_6H_5)_3P$ u. C_6H_5·MgBr in Ae. erst mit O_2 behandelt werden u. dann mit verd. HBr hydrolysiert wird, in 82,6% Ausbeute; Ersatz von C_6H_5MgBr durch C_6H_5Li ergibt nur 30—31% Ausbeute, während $(C_6H_5)_3P$ u. C_6H_5Na in Bzl. kein I liefern. Ferner wird kein I gebildet bei Einw. von $LiOC_6H_5$ auf $(C_6H_5)_3P$ in Ae. oder von C_6H_5Li sowie von C_6H_5·MgBr auf $(C_6H_5)_3PO$. — *Triphenylphosphoroxyd*, aus $(C_6H_5)_3P$ u. $KMnO_4$ in Wasser. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 824—26. Mai 1945.) Behrle

Lawrence J. Andrews, Stanley J. Cristol, Seymour L. Lindenbaum und **William G. Young**, *Polyene*. III. Mitt. *Die Absorptionsspektren von einigen Alkylidenderivaten der Cyanessigsäure und ihren Estern*. (Vgl. Young, Andrews, Lindenbaum u. Cristol, J. Amer. chem. Soc. **66**. [1944.] 810.) Zur Best. des Einfl. zunehmender Anzahl von Äthylenbindungen in Konjugation mit CN- u. CO_2H-Gruppen auf das Spektr. werden die UV-Absorptionsspektren von Verbb. (> C = C)n·CR = C(CN)·CO_2R mit n = 0, 1 u. 2 in A. aufgenommen. Verbb. der Klasse n = 0 zeigen Absorptionsmaxima von 215—232 mμ mit ε_{max} 9700—12 200; mit n = 1 werden Maxima von 276—302 mμ mit ε 20 900—22 300 u. mit n = 2 Maxima bei ca. 350 mμ erhalten; dieses Verh. läßt sich zu Konstitutionsbestimmungen auswerten. — Gemessen wurden *α-Cyancrotonsäure*, CH_3·CH: C(CN)·CO_2H, u. deren *Methylester*; *Isopropylidencyanessigsäuremethylester*, $(CH_3)_2C$: C(CN)·CO_2·CH_3, *[1-Methylpropyliden]-cyanessigsäureäthylester*, C_2H_5·$C(CH_3)$: C(CN)·CO_2·C_2H_5; *α-Cyansorbinsäure*, CH_3·CH: CH·CH: C(CN)·CO_2H, deren Darst. aus Cyanessigester, Crotonaldehyd u. NaOH nach Hamann (A. P. 2 093 519 [1937]) verbessert wird, F. 163—165° (Zers.), u. deren *Methylester*, $C_8H_9O_2N$, Nadeln aus Ligroin, F. 54—59°; *δ-Methyl-α-cyansorbinsäure*, $C_8H_9O_2N = (CH_3)_2C$: CH·CH: C(CN)·COOH orangefarbene Krystalle, F. 168—171°; *Methylester*, $C_9H_{11}O_2N$, gelbe Krystalle aus Ligroin, F. 70,5—75,5°; *Citrylidencyanessigsäure*, $(CH_3)_2C$: CH·CH_2·CH_2·$C(CH_3)$: CH·CH: C(CN)·CO_2H, Krystalle aus Bzl. + Ligroin, F. 119,5—122,5°, deren Ringschluß zu *β-Cyclocitral* näher beschrieben wird; *α-Jonylidencyanessigsäure* (I) u. deren *Methylester*; *β-Jonylidencyanessigsäure* (II) u. deren *Methylester*; das aus β-Cyclocitral u. Cyanessigester mit NaOH entstehende *Gemisch von α- u. β-Cyclocitrylidencyanessigsäure*, $C_{13}H_{17}O_2N$, Krystalle aus Ligroin, F. 111—113,5°; u. *Pseudojonylidencyanessigsäuremethylester*,





$C_{17}H_{23}O_2N = (CH_3)_2C$: CH·$CH_2$·$CH_2$·$C(CH_3)$: CH·CH: CH·C$(CH_3)$: C(CN)·$CO_2$·$CH_3$, aus Citral u. Isopropylidencyanessigsäuremethylester in Ggw. von Piperidiniumacetat u. Piperidin bei 45° (2 Tage), Kp.$_{2,5}$ 170—180°; n_D^{24} = 1,5760. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 715—19. Mai 1945. Los Angeles, Univ. of Calif.) Behrle

Lloyd N. Ferguson und **Gerald E. K. Branch**, *Absorptionsspektren einiger linearer konjugierter Systeme*. Es sind die Absorptionsspektren einer Reihe von aromat. konjugierten Iminoverbb. meist in A. u. zum geringeren Teil in Propylalkohol oder Eisessig aufgenommen. Viele dieser Verbb. gehören vinylenhomologen Reihen (Senior, C. **1939**.

II. 2904) an. Auf die Gesetzmäßigkeit des Auftretens der Banden wird eingehend eingegangen. — Untersucht sind folgende Verbb.: *Benzalanilin*, F. 52°; *Cinnamylidenanilin*, F. 109°; *1-Phenylbutadien-1.3-al-5-phenylimid*, $C_6H_5(CH:CH)_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$, F. 109°; *[4-Nitrobenzal]-anilin*, F. 91°; *[4-Oxybenzal]-anilin*, F. 190°; *[2-Oxybenzal]-anilin*, F. 51°; *Benzalazin*, F. 94°; *Cinnamalazin*, F. 167°; *Bis-[1-phenylbutadien-1.3-al-5]-hydrazin*, $[C_6H_5(CH:CH)_2 \cdot CH:N \cdot]_2$, F. 208°; *4.4'-Dinitrobenzalazin*, F. 303°; *4.4'-Dinitrocinnamalazin*, F. 229°; *Bis-[1-(4-nitrophenyl)-butadien-1.3-al-5]-hydrazin*, F. 210°; *Benzalcinnamalhydrazin*, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, F. 113°; *Cinnamal-[1-phenylbutadien-1.3-al-5]-hydrazin*, F. 170°; *[2-Oxybenzal]-cinnamalhydrazin*, F. 100°; *2.2'-Dinitrobenzalazin*, F. 207°; *3.3'-Dinitrobenzalazin*, F. 195°; *4.4'-Dioxybenzalazin*, F. 260°; *4.4'-Diacetoxybenzalazin*, F. 185°; *2.2'-Diacetoxybenzalazin*, F. 187°; *2.2'-Dioxybenzalazin*, F. 216°; *1.2-Bis-[benzalhydrazino]-äthan*, F. 53°; *1.2-Bis-[cinnamalhydrazino]-äthan*, F. 109°; *1.2-Bis-[2-oxybenzalhydrazino]-äthan*, F. 125°; *N.N'-Dibenzal-p-phenylendiamin*, F. 139°; *N.N'-Dicinnamal-p-phenylendiamin*, F. 220°; *N.N'-Bis-[1-phenylbutadien-1.3-al-5]-p-phenylendiamin*, F. 195°; *N.N'-Dibenzal-o-phenylendiamin*, F. 135°; *N.N'-Dibenzal-m-phenylendiamin*, F. 109°; *Benzalmethylamin*, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot CH_3$, u. *Benzaläthylamin*. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1467—75. Sept. 1944. Berkeley, Univ. of Calif.) Behrle

L. Bateman und **H. P. Koch**, *Die Struktur von Polyisoprenen*. Teil III. *Ultraviolettabsorptionsspektren*. (Vgl. Bateman u. Jeffrey, Nature [London] **152**. [1943.] 446.) Die Quarz-UV-Absorptionsspektren von Polyisoprenen bilden zusammen mit denen der einfachen Äthylene $CR_1R_2:CHR_3$ mit demselben Grad der Alkylsubstitution an der Doppelbindung eine gut definierte Gruppe, die sich von allen anderen Äthylenverbb. klar heraushebt. Die Alkylverschiebungen werden eingehend, bes. vom Gesichtspunkt der Theorie der Hyperkonjugation von Mulliken (C. **1940**. I. 3639) aus erörtert. Die Spektren wurden in Cyclohexan aufgenommen für *1.5-Hexadien*, *1.4-Pentadien*, *1-Penten*, *Cyclohexen*, *2.6-Dimethyl-2.6-octadien* (*Diisopren*) (I), *1-Methyl-1-cyclohexen*, *Kautschuk* (in Cyclohexan + 10% A.), *Guttapercha*, *Squalen*, *1.2-Dimethyl-1-cyclohexen*, *Isopren* sowie von *1-tert.-Butyl-1-cyclohexen*, $C_{10}H_{18}$, durch Dest. von 1-tert.-Butylcyclohexanol (aus Cyclohexanon u. tert.-Butyl·MgCl) in Ggw. von etwas Jod, $Kp._{765}$ 158°, $Kp._{14}$ 51°, $n_D^{19,5} = 1{,}4632$. — **I**, $Kp._{16}$ 61,2°, $n_D^{19,5} = 1{,}4498$, wurde durch Red. von Geraniol mit Na in fl. NH_3 dargestellt, da das sonst als **I** angesehene *Dihydromyrcen* (Semmler u. Mayer, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**. [1911.] 2010) auch durch fraktionierte Dest. nicht von allen Verunreinigungen befreit werden konnte. — Das UV-Absorptionsspektr. von *Geranylaminhydrochlorid*, $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$; HCl, F. 146°, in A. ähnelt durchaus dem von **I** in A. oder Cyclohexan u. zeigt also keinen Zusammenhang mit der durch Röntgenstrahlenkrystallanalyse aufgezeigten strukturellen Anomalie. (J. chem. Soc. [London] **1944**. 600—06. Nov. 48, Terwin Road, Welwyn Garden City, Herts.) Behrle

R. C. Jones und **M. B. Neuworth**, *Die Ultraviolettabsorptionsspektren von Kohlenwasserstoff-Trinitrobenzol-Komplexen*. Auch als Mikroidentifizierungsverf. für die betreffenden KW-stoffe läßt sich die Best. der UV-Absorptionsspektren (in Methanol) der Komplexverbb. von *1.3.5-Trinitrobenzol* (**I**) mit *Naphthalin*, *Phenanthren*, *Anthracen*, *Pyren*, *Chrysen*, *1.2-Benzopyren* u. *1.2*; *5.6-Dibenzanthracen* ausgestalten, da die Komplexe in der gewählten Verdünnung der methylalkohol. Lsg. (10^{-3} mol. Maximumkonz.) vollständig dissoziiert sind u. die Absorptionskurve die Summe der Absorption des KW-stoffs u. von **I** darstellt. — Die korr. FF. der Komplexverbb. der KW-stoffe mit **I** in obiger Reihenfolge sind 155,2—155,8; 165,8—166,4; 163—164; 252,5—253,2; 188,5—189,5; 227—228,5 u. 237,0—238,5°. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1497—99. Sept. 1944. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Techn.) Behrle

E. J. Robinson und **L. F. Pekrul**, *Die Wirkungen der Veränderungen von p_H auf die Ultraviolettabsorptionsspektren von einigen Sulfonamiden*. In wss. Pufferlsg. wurden die UV-Absorptionsspektren von *Sulfanilamid* (**I**), *N^1-Acetylsulfanilamid* (**II**), *N^4-Acetylsulfanilamid*, *$N.^1N^4$-Diacetylsulfanilamid* u. *Sulfadiazin* (**III**) in Abhängigkeit von p_H ermittelt. Es lassen sich damit p_K-Werte entweder rechner. oder graph. bestimmen. Es betrugen in gemittelten Werten für **I** pK_a 10,59; pK_b 11,90; für **II** pK_a 5,32; pK_b 12,60; u. für **III** pK_a 6,25 u. pK_b 11,62. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1186—89. Juli 1945. Stamford, Conn., Amer. Cyanamid Co.) Behrle

H. W. Thompson und **P. Torkington**, *Das Infrarotspektrum von Phenylacetylen*. Das Infrarotabsorptionsspektr. von *Phenylacetylen* in fl., bei einigen der stärksten Banden auch in Dampfform, wurde von 3—20 μ gemessen u. die Ergebnisse mit dem Raman-Spektr. in Beziehung gesetzt. (J. chem. Soc. [London] **1944**. 595—97. Nov. Oxford.) Behrle

H. W. Thompson und **P. Torkington**, *Die Vibrationsspektren von Acrylonitril und Perbunan.* Das Infrarotabsorptionsspektrum von *Acrylsäurenitril* (I) wurde in dünner Flüssigkeitsschicht sowie in Dampfform u. von *Perbunan* (das Präp. war ein Copolymeres von Butadien u. I im Verhältnis 2: 1) in dünner Schicht auf Hg-Oberfläche gemessen. Für I konnte aus den Absorptionsbanden des Dampfes u. weiteren Unterlagen eine Vibrationsanalyse durchgeführt werden. Über die chem. Natur des untersuchten Perbunanpräp. werden auf Grund der gemessenen Banden vorläufige Annahmen gemacht. (J. chem. Soc. [London] **1944**. 597—600. Nov. Oxford.) Behrle

Forrest F. Cleveland und **M. J. Murray**, *Analyse des Raman-Spektrums einer neuen C_5H_8-Verbindung.* Ohne nähere Angaben wird mitgeteilt, daß die Depolarisationsgrade des Raman-Spektr. einer Verb. C_5H_8 gemessen wurden, das bereits früher mitgeteilt wurde (Murray u. Stevenson, J. Amer. chem. Soc. **66**. [1944.] 314). Unter der Annahme, daß einige Linien entarten, ergibt sich weitgehende Übereinstimmung mit den theoret. Erwartungen für *Spiropentan*. (Physic. Rev. [2.] **66**. 36. 1./15.7. 1944. Chicago, Ill., Inst. of Techn.) Goubeau

Harvey J. Taufen und **M. J. Murray**, *Die Struktur von dimerem Keten.* Es wurden die Raman-Spektren aufgenommen von *Diketen* (I), Kp.$_{745}$ 124,5°, n_D^{20} = 1,4368 (die von früheren Autoren angegebenen Messungen können durch Verunreinigung mit Acetanhydrid beeinflußt sein), *2.2.4.4-Tetramethyl-1.3-cyclobutandion* (sowohl in Chlf. wie in CCl_4), dessen Darst. nach verschied. Verff. durchgeführt wurde, *Vinylacetat*, *β-Butyrolacton* u. *Dehydroessigsäure* (letztere in Chlf.). Das Raman-Spektr. von I gleicht keinem von einer der untersuchten Verbindungen. Es schließt alle bisher für I

$H_2C{:}\,C{-}{-}CH_2$
$\quad\quad\quad\quad$ II
$O{-}{-}CO$

diskutierten Strukturformeln aus außer *Vinylaceto-β-lacton* (II) u. *Acetylketen*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH{:}\,CO$. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 754—57. Mai 1945. Chicago, Ill., Inst. of Techn.) Behrle

Gilbert N. Lewis, **David Lipkin** und **Theodore T. Magel**, *Die Lichtabsorption und Fluorescenz von freien Triarylmethylradikalen.* (Vgl. C. **1945**. II. 118.) Mittels der früher (C. **1942**. I. 2365) beschriebenen Apparate wurden die Absorptionsspektren von Triarylmethylradikalen aufgenommen; so von *Triphenylmethyl* (I), *Diphenyl-[4-tert.-butylphenyl]-methyl*, *Phenyl-bis-[4-tert.-butylphenyl]-methyl* u. *Tris-[4-tert.-butylphenyl]-methyl* in EPA-Lösungsm. (5 Teile Ae., 5 Teile Isopentan u. 2 Teile A. per Vol.) bei der Temp. der fl. Luft (90° K), von I auch das Fluorescenzspektr.; von *9-Phenylfluorenyl* in Toluol bei 93° u. Äthylbenzoat bei noch höheren Tempp.; von *Diphenyl-α-naphthylmethyl* in Toluol bei 27°; von *Tri-p-xenylmethyl* (*Tri-p-diphenylylmethyl*), blau, u. der aus ihm beim Aufbewahren entstehenden roten Substanz in Toluol bei Zimmertemp.; u. von *Tris-[4-nitrophenyl]-methyl* in EPA bei 90° K u. in Chlf. bei 20°. — *Tris-[4-nitrophenyl]-brommethan*, $(O_2N \cdot C_6H_4)_3CBr$, durch mehrstd. Kochen von Tris-[4-nitrophenyl]-methan mit Br, Krystalle aus $CCl_4 + C_6H_5Cl$, F. 189,9—190,9°, korr. — Ein App. ist angegeben, mit dem die freien Radikale auch bei sehr niedriger (etwas über —40°) Temp. aus den entsprechenden Halogeniden mittels Ag- oder Tl-Amalgam erhalten werden können. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1579—83. Sept. 1944. Berkeley, Univ. of Calif.) Behrle

O. Redlich und **E. K. Holt**, *Über Phosphorescenzvibrationsspektren von vielatomigen Molekeln.* Theoret. Ausführungen zu den von Lewis u. Kasha (J. Amer. chem. Soc. **67**. [1945.] 994) veröffentlichten u. auf Grund des Prinzips von Franck u. Condon interpretierten Phosphorescenzvibrationsspektren unter besonderem Eingehen auf Bzl., trans-Dibromäthylen, Naphthalin u. β-Chlornaphthalin. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1228—29. Juli 1945. Pullman, Wash., State Coll. of Wash.) Behrle

Irving M. Klotz und **Dieter M. Gruen**, *Die isoelektrische Natur von Sulfanilamid und p-Aminobenzoesäure.* Die UV-Absorptionsspektren zwischen 2200 u. 3200 Å wurden aufgenommen in W. sowie in 0,5nHCl von *Sulfanilamid* (I) u. dessen *N^1.N^1-Dimethyl-* u. *N^1.N^1-Diäthylderiv.* sowie von *p-Aminobenzoesäure* (II) u. deren *Methyl-* u. *Äthylester*. Daraus wurden die Ionisationskonstanten errechnet u. pK im Durchschnitt (Reihenfolge der Werte in der Reihenfolge der obigen Verbb.) zu 2,058; 1,535; 1,752; 2,504; 2,404 u. 2,366 bestimmt. Ein Vgl. der Aciditätskonstanten gibt kein Anzeichen für das Vorliegen von Zwitterionen in den isoelektr. Zuständen von I u. II. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 843—46. Mai 1945. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) Behrle

Gilbert N. Lewis und **M. Calvin**, *Paramagnetismus des phosphorescierenden Zustands.* Da nach Lewis u. Kasha (J. Amer. chem. Soc. **67**. [1945.] 994) der phosphorescierende Zustand der Triplettzustand ist, muß er paramagnet. sein. Dies ließ sich an Phosphoren aus in Borsäureglas gelöstem *Fluorescein* nachweisen, indem in einem App., ähnlich dem von Theorell (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A **16**. [1943.] Nr. 1),

auf einen in dem Magnetfeld zentrierten langen dünnen Phosphor Licht von einem Hochdruck-Hg-Bogen von unten auf die eine Hälfte des Präp. geworfen wurde. Erwartungsgemäß bewegte sich im Magnetfeld der bestrahlte Teil nach innen. War das das Präp. umgebende Gas O_2, so trat fast sogleich nachher eine viel größere Abweichung in der entgegengesetzten Richtung auf; letztgenannte Erscheinung fand sich nicht in Ar oder CO_2. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1232—33. Juli 1945. Berkeley, Univ. of Calif.) Behrle

Habib Mikhail und **Fawzy Ghali Baddar**, *Die magnetische Susceptibilität einiger organischer Verbindungen.* Teil I. *Die Konstitution von p-Benzochinon, Hydrochinon und Chinhydronsystem.* Die für folgende 3 Verbb. schon vielfach untersuchte magnet. Susceptibilität $\chi \cdot 10^6$ wurde an Krystallpulver bestimmt für *Benzochinon* zu 38,20, *Hydrochinon* zu 64,73 u. *Chinhydron* zu 105,0 u. zu der Konst. in Beziehung gesetzt. J. chem. Soc. [London] **1944**. 590—92. Nov. Kairo, Abbassia, Fuad I Univ.) Behrle

C. W. Hoerr, W. O. Pool und **A. W. Ralston**, *Die Wirkung von Wasser auf den Erstarrungspunkt von Fettsäure. Löslichkeit von Wasser in Fettsäuren.* Entsprechende Zugabe von W. zu einer Säure erniedrigt deren F. bis zu einem konstanten Wert, entsprechend der Sättigung der Fettsäure mit Wasser. So erstarrt *Capronsäure* mit 2,2% W. 2° unter dem F. der reinen Säure. Bei *Laurinsäure* beträgt die höchste Depression bei 2,2% W. 1,14°, bei *Stearinsäure* 0,5°. Die maximale Depression jeder Säure ist größer als die der nächsthöheren Säure der Reihe. (Oil Gas J. **41**. Nr. 51. 480. 2/10. 1942.) O. Bauer

L. E. Smith und **O. A. Nelson**, *Der Erstarrungspunkt von Phenothiazin.* Der E. des durch Sublimation erhaltenen reinen Phenothiazins liegt bei 185,11 ± 0,02°. (J. Amer. chem. Soc. **64**. 461—62. Febr. 1942. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agric., Bureau of Entomology and Plant Quarantine.) Erbe

Elijah Swift jr. und **Helen Phillips Hochanadel**, *Der Dampfdruck von Trimethylamin von 0—40°.* An sorgfältig von gelösten Gasen befreitem $(CH_3)_3N$ wurde der Dampfdruck von 0° (683 mm) bis 40° (2621 mm) bestimmt u. zu den von Aston, Sagenkahn, Szasz, Moessen u. Zuhr (J. Amer. chem. Soc. **66**. [1944.] 1171 gemessenen Werten in Beziehung gesetzt. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 880—81. Mai 1945. Bloomington, Indiana Univ.) Behrle

John W. Knowlton und **Hugh M. Huffman**, *Die Verbrennungswärmen einiger substituierter Eikosane, Heneikosane und Dokosane.* Es wurden die isotherm. Verbrennungswärmen bei 25° bestimmt (die erste Zahl ist $-\Delta U_R$, die zweite $-\Delta H_R$ in kcal/Mol) u. aus ihnen die Bildungswärmen berechnet für *3-Phenyleikosan*, $C_{26}H_{46}$, 3878,3, 3885,1; *9-Phenyleikosan*, 3895,7, 3902,5; *3-Cyclohexyleikosan*, $C_{26}H_{52}$, 4054,3; 4062,0; *9-Cyclohexyleikosan*, 4052,4, 4060,1; *11-Cyclopentylheneikosan*, $C_{26}H_{52}$, 4058,5, 4066,2; *11-Phenylheneikosan*, $C_{27}H_{48}$, 4050,4, 4057,5; *11-Cyclohexylheneikosan*, $C_{27}H_{54}$, 4210,7, 4218,7; *5-n-Butyldokosan*, $C_{26}H_{54}$, 4111,0, 4119,0; *11-n-Butyldokosan*, 4110,4, 4118,4; u. *11-n-Decylheneikosan*, $C_{31}H_{64}$, 4887,9, 4897,3. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1492—94. Sept. 1944. Bartlesville, Okla., Petrol. Exp. Stat., Bur. of Mines.) Behrle

D_2. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Martin E. Synerholm, *Chlormaleinsäureanhydrid in der Diensynthese.* Im Gegensatz zu der früher (J. Amer. chem. Soc. **67**. [1945.] 345) beschriebenen Rk. von *Chlormaleinsäureanhydrid* (I) mit Propenylphenolen oder Phenoläthern, wobei unter HCl-Abspaltung Dihydronaphthalinderivv. entstehen, tritt bei der Diels-Alder-Kondensation mit *Cyclopentadien* (II), *Anthracen* (III) oder *Butadien* (IV) n. Addition ein. — *Verb.* $C_9H_7O_3Cl$, aus I u. II in Bzl., Krystalle, F. 161°. — *Verb.* $C_{18}H_{11}O_3Cl$, aus I u. III in sd. Xylol, Krystalle aus Toluol, F. 157°. — *Verb.* $C_8H_9O_4Cl$ (*freie Säure*) aus I u. IV in Bzl., Krystalle aus Toluol + etwas Eisessig. — *Tetraphenylphthalsäureanhydrid*, durch Kochen von I mit Tetraphenylcyclopentadienon in Brombenzol in guter Ausbeute, F. 288°. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1229—30. Juli 1945. Yonkers, N. Y., Boyce Thompson Inst. for Plant Res.) Behrle

P. Karrer und **Hans Kramer**, *Lycopersen, ein isoprenhomologer Kohlenwasserstoff des Squalens mit 40 C-Atomen.* Durch Einw. von Na auf Geranylgeranylbromid wurde der KW-stoff $C_{40}H_{66}$, das *Lycopersen* [*2.6.10.14.19.23.27.31-Octamethyldotriakontaoktaen-(2.6.10.14.18.22.26.30)*, I] erhalten.

$[(CH_3)_2C=CH\cdot(CH_2)_2\cdot C(CH_3)=CH\cdot(CH_2)_2\cdot C(CH_3)=CH\cdot(CH_2)_2\cdot C(CH_3)=CH\cdot CH_2\text{-}]_2$ I

Versuche: Geranylgeranylbromid wurde bei 110° in Anteilen mit Na versetzt u. 30 Min. auf 140—150° erhitzt. Das Reaktionsprod. wurde in Ae. aufgenommen, die

äther. Lsg. filtriert, mit W. gewaschen u. getrocknet. I, $Kp._{0,025}$ 225—228° (Luftbadtemp.), zähes, farbloses Öl. Bei der Hydrierung nimmt I 8 Moll. H_2 auf. — *Lycopersenoctahydrochlorid*, $C_{40}H_{74}Cl_8$, F. 126°, Krystalle aus Aceton; beim Einleiten von HCl in äther. Lsg. von I u. längerem Stehenlassen im Eisschrank. (Helv. chim. Acta 27. 1301—02. 16/10. 1944. Zürich.) Birkofer

V. N. Ipatieff und **Herman Pines**, *Dehydratation von 2-Methyl-2.4-pentandiol und 4-Methyl-x-penten-2-ol unter Druck und in Gegenwart verdünnter wässeriger Salzlösungen.* Erhitzen von *2-Methyl-2.4-pentandiol* (I) sowie dem daraus durch Dehydratation mit Jod dargestellten *4-Methyl-x-penten-2-ol* (II) mit verd. wss. $FeCl_3$ u. $MgCl_2$ auf 145—250° unter Druck ergab als Hauptprodd. Methylpentadiene u. deren Dimere. Erstere setzten sich zusammen aus 85% *2-Methyl-1.3-pentadien* u. 15% *2-Methyl-2.4-pentadien* (Prozentzahlen ermittelt durch Analyse mittels Maleinsäureanhydrid nach Bachman u. Goebel, C. 1943. I. 940). In der bei 198—200° sd. Fraktion der Dimeren fand sich *1.3.5-Trimethyl-5-isopropenyl-1-cyclohexen*, $C_{12}H_{20}$, gibt mit H_2 (+Ni) in Pentan bei 46° unter Druck cycl. KW-stoffe $C_{12}H_{24}$, bei der Dehydrierung über platinisiertem Al_2O_3 bei 300° ein tetrasubstituiertes Benzol, das bei der Oxydation mit 25%ig. HNO_3 bei 135° in 1.2.3.5-Benzoltetracarbonsäure übergeht; *Nitrosochlorid*, $C_{12}H_{20}ONCl$, F. 117—118°. — Die Reaktionsprodd. enthielten auch in der bei 143—145° sd. Fraktion eine geringe Menge *1.3.5-Trimethyl-1-cyclohexen*, C_9H_{16}, hydrierbar mit H_2 (+Ni) unter Druck bei 68° zu *1.3.5-Trimethylcyclohexan*, C_9H_{18}, Kp. 144—148°, dessen Dehydrierung über platinisiertem Al_2O_3 bei 250° Mesitylen lieferte. Außer den KW-stoffen enthielten die Reaktionsprodd. bei ca. 135—140° sd. Äther, deren Konst. nicht bestimmt wurde. — Das Prod. der Dehydratisierung von I mit Jod bestand hauptsächlich aus Methylpentadienen neben ca. 29 Mol-% II, geringen Mengen Polymeren u. ca. 1,5% *2.2.4.4.6-Pentamethyl-1.3-dioxan*, $C_9H_{18}O_2$, Kp. 139—140°; $n_D^{20} = 1{,}4196$. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1200—02. Juli 1945. Evanston, Ill., Riverside, Ill., Northwestern Univ., Universal Oil Products Co.) Behrle

Gennady M. Kosolapoff, *Isomerisierung von Trialkylphosphiten.* II. Mitt. *Reaktion zwischen Triäthylphosphit und Trimethylenbromid.* (I. vgl. J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 109.) Beim Erhitzen von 0,1 Mol Triäthylphosphit mit 0,05 Mol Trimethylenbromid (I) auf 150° entsteht neben C_2H_5Br *Trimethylendiphosphonsäuretetraäthylester*, $CH_2[CH_2 \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2]_2$, $Kp._2$ 170—172°, $Kp._8$ 197—199°, während mit 0,1 u. 0,5 Mol I bei 150° als Hauptprod. öliger *3-Brompropan-1-phosphonsäurediäthylester* gebildet wird, der sich jedoch nicht dest. ließ u. beim Eindampfen mit 48%ig. HBr verseift wird zu *3-Brompropan-1-phosphonsäure*, Platten aus W., F. 107—108°, lösl. in W., fast unlösl. in Bzl. Daraus mit Anilin bei 125° *3-Anilinopropan-1-phosphonsäure*, $C_6H_5 \cdot NH(CH_2)_3PO_3H_2$, Prismen aus W., F. 129—130°, wenig lösl. in W. u. den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln; *saures Na-Salz*, $C_6H_5 \cdot NH(CH_2)_3PO_3NaH$, Platten, F. 187 bis 189,5°, leicht lösl. in W. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1511—12. Sept. 1944. Dayton, O., Monsanto Chem. Co.) Behrle

Gennady M. Kosolapoff, *Isomerisierung von Trialkylphosphiten.* III. Mitt. *Die Synthese von n-Alkylphosphonsäuren.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Alkylphosphonsäuren wurden dargestellt durch Rk. von Triäthylphosphit mit n-Alkylbromiden u. Hydrolyse der gebildeten Alkylphosphonsäurediäthylester (s. I. Mitt.) oder besser durch Kochen von *Na-Dibutylphosphit* mit Alkylbromiden in Hexan oder Heptan (6—7 Stdn.) u. Erhitzen der Alkylphosphonsäuredibutylester über Nacht mit konz. HCl. Die Alkylphosphonsäuren kryst. aus Hexan oder Heptan im allg. in Nadeln, nur Äthylphosphonsäure wurde aus W. umkrystallisiert. — *Methylphosphonsäure*, $CH_3 \cdot PO(OH)_2$, F. 104—105°; *Diäthylester*, $Kp._{10}$ 90°. — *Äthylphosphonsäure*, F. 61—62°; *Diäthylester*, $Kp._9$ 86—88°; *Dibutylester*, $Kp._{17}$ 137—139°, $D.^{25}_4 = 0{,}9623$, $n_D^{25} = 1{,}4258$. — *Propylphosphonsäure*, F. 72,5—74,5°; *Diäthylester*, $Kp._9$ 92—93°. — Im folgenden bedeutet die erste Angabe den F. der betreffenden Alkylphosphonsäure, die zweite den Kp. ihres Diäthylesters, die 3 folgenden Kp., $D.^{25}_4$ u. n_D^{25} ihres Dibutylesters. Es sind hergestellt die Phosphonsäuren u. ihre Ester von folgenden Alkylen: *n-Butyl*, 103,4—104°; —; $Kp._{20}$ 160—162°; 0,9462; 1,4302. — *n-Amyl*, 120,5—121,5°; —; $Kp._{17}$ 167—169°; 0,9428; 1,4318. — *n-Hexyl*, 104,5—106°; $Kp._{17}$ 140—144°; $Kp._{20}$ 182—184°; 0,9366; 1,4332. — *n-Heptyl*, 103—103,5°; —; $Kp._{17}$ 188—190°; 0,9313; 1,4355. — *n-Octyl*, 99,5—100,5°; —; $Kp._2$ 147—148°; 0,9262; 1,4370. — *n-Nonyl*, 99—100°; $Kp._{17}$ 177—186°; $Kp._2$ 159—161°; 0,9253; 1,4391. — *n-Decyl*, 102—102,5°; $Kp._{17}$ 186—193°; $Kp._1$ 161°; 0,9232; 1,4402. — *n-Dodecyl*, 100,5—101,5°; $Kp._3$ 165—175°; $Kp._3$ 196—199°; 0,9153; 1,4432. — *n-Tetradecyl*, 97—98°; $Kp._3$ ca. 200°; $Kp._3$ 217 bis 219°; 0,9114; 1,4460. — *n-Hexadecyl*, 94,5—95,5°; —; $Kp._2$ 226—228°; 0,9090;

1,4481. — *n-Octadecyl*, 98,5—99°; —; Kp.$_2$ 248—250°; 0,9037; 1,4499. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1180—82. Juli 1945. Dayton, O., Monsanto Chem. Co.) Behrle

S. A. Morell und **E. C. Lathrop**, *Die Borate von 2.3-Butylenglykol.* Nach dem Verf. von Dupire (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202**. [1936.] 2086) stellten Vff. aus *Meso-2.3-butylenglykol* (I) u. Orthoborsäure in Bzl. das *Monoorthoborat* von I, Kp. 266—269°, sowie dessen *Diorthoborat*, $C_{12}H_{24}O_6B_2$, Kp. 290—292°, dar. Es wird erörtert, weshalb Rippere u. LaMer (C. **1944**. II. 1257) den Typus der Glykolborate von Dupire (l. c.) nicht wiedererhalten konnten. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 879—80. Mai 1945. Peoria, Ill., Northern Reg. Res. Labor., U. S. Dep. of Agric.) Behrle

Martha E. Smith, Barbara Chase u. **Ruth Rhodes**, *Addition von Grignardreagenzien an α.β-ungesättigte Aldehyde und Ketone.* I. Mitt. *trans-Hepten-3-on-2.* Bei der Rk. von *trans-Hepten-3-on-2*, aus 4-Oxyheptanon-2 mit konz. H_2SO_4 + dem doppelten Vol. W. auf dem Dampfbad (1 Stde.), Kp.$_{16}$ 59,5—60,5°, n_D^{20} = 1,4421, mit C_2H_5MgBr (I), $(CH_3)_2CH \cdot MgBr$ (II) u. $(CH_3)_3C \cdot MgCl$ (III) in Ae. ergab sich bei Behandlung mit Girards Reagens (Betainhydrazidhydrochlorid) die Prozentzahl an 1,4-Addition, d. h. an gesätt. Keton zu 24,2 bzw. 46,3 bzw. 34,9. Erhalten wurde an Ketonen bei der Rk. mit I *4-Äthylheptanon-2*, Kp.$_{20}$ 75°; *Semicarbazon*, Krystalle aus verd. A., F. 116 bis 117°; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{15}H_{22}O_4N_4$, Krystalle aus A., F. 47—48°; bei der Rk. mit II *4-Isopropylheptanon-2*, Kp.$_{14}$ 82—84°; *Semicarbazon*, $C_{11}H_{23}ON_3$, F. 148 bis 149°; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, Krystalle aus A., F. 60—61°; u. bei der Rk. mit III *4-tert.-Butylheptanon-2*, Kp.$_{14}$ 90—95°; *Semicarbazon*, $C_{12}H_{25}ON_3$, F. 157,5°; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, Krystalle aus A., F. 65—66°. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1547—49. Sept. 1944. South Hadley, Mass., Mount Holyoke Coll.) Behrle

Cyril H. Nield, *Die Darstellung von α-bromierten α.β-ungesättigten Ketonen und Estern.* In α-Stellung monobromierte α.β-ungesätt. Ketone u. Ester werden erhalten durch Bromieren von α-Keto-β-acylbutyrolactonen in wss. oder wss.-alkohol. Lsg. bei 0—10° u. Spalten des gebildeten Bromderiv. mit Alkalibicarbonat bei 0—22° in Oxalsäure u. ein α-bromiertes α.β-ungesätt. Keton. Mit Ausnahme von Methyl-[α-bromvinyl]-keton wirken letztere nicht stark zu Tränen reizend, wenn auch die flüchtigeren Glieder der Reihe die Schleimhäute etwas reizen. — *α-Keto-γ-methyl-β-acetylbutyrolacton*, $C_7H_8O_4$ (I), aus Na-Acetobrenztraubensäureäthylester (II) u. Acetaldehyd in W. bei 5° u. Ansäuern mit konz. HCl, Krystalle mit 1 H_2O aus W. vom F. 94,5—95,5°; schmilzt wasserfrei bei 86°. — *α-Keto-γ-phenyl-β-acetylbutyrolacton*, $C_{12}H_{10}O_4$, aus II u. Benzaldehyd in sd. A. (6 Stdn.), Krystalle aus A., F. 170°. — *α-Keto-γ-isopropylbutyrolacton-β-carbonsäureäthylester*, $C_{10}H_{14}O_5$, aus Na-Oxalessigester u. Isobutyraldehyd in A. bei 40° u. Ansäuern mit verd. HCl, Krystalle aus PAe., F. 56°, Kp.$_{1,5}$ 121—125°. — *α-Keto-β-caproylbutyrolacton*, $C_{10}H_{14}O_4$, durch Zugeben von Formaldehyd zu Methyl-n-amylketon, Diäthyloxalat u. $NaOCH_3$ in Ae. bei 10—15°, Krystalle aus PAe., F. 80,5°. Analog *α-Keto-β-benzoylbutyrolacton*, $C_{11}H_8O_4$, Krystalle aus A., F. 157°. — *α-Bromäthylidenaceton*, $C_5H_7OBr = CH_3 \cdot CO \cdot CBr : CH \cdot CH_3$, durch Bromieren von I mit ca. 1 Mol Br in wss. Methanol u. Behandeln der festen Bromverb. mit wss. $KHCO_3$ unterhalb 10° unter Zusatz von Ae., blaßgelb, Kp.$_{2,0}$ 36—37°; D.$^{25}_{25}$ = 1,4720; n_D^{25} = 1,5050. Analog *Methyl-[α-bromvinyl]-keton*, C_4H_5OBr, blaßgelb, Kp.$_{1,5}$ 20—20,5°; D.$^{25}_{25}$ = 1,5890; n_D^{25} = 1,4981. — *Methyl-[α-brom-β-piperidinobenzyl]-aceton*, F. 80,5—81,5°. — *n-Amyl-[α-bromvinyl]-keton*, $C_8H_{13}OBr$, gelb, Kp.$_{0,08}$ 34,5°; D.$^{25}_{25}$ = 1,2704; n_D^{25} = 1,4841, leicht polymerisierbar. — *[α-Bromvinyl]-phenylketon*, C_9H_7OBr, gelb, Kp.$_{0,05}$ 62,5—63°; D.$^{25}_{25}$ = 0,4835; n_D^{25} = 1,5889. — *Bis-[α-bromvinyl]-keton*, $C_5H_4OBr_2$, blaßgelb, F. 32°, Kp.$_{0,1}$ 40°, unbeständig. — *Isobutenyl-[α-bromvinyl]-keton*, C_7H_9OBr, Kp.$_{0,24}$ 31°; D.$^{25}_{25}$ = 1,3697; n_D^{25} = 1,5295. — *α-Bromacrylsäureäthylester*, $C_5H_7O_2Br$, blaßgelb, Kp.$_{1,5}$ 24,5°; D.$^{25}_{25}$ = 1,4581; n_D^{25} = 1,4660; daraus *α-Bromacrylsäure*, F. 70°. — *α-Brom-β-isopropylacrylsäureäthylester*, $C_8H_{13}O_2Br$, Kp.$_{0,1}$ 30,5—31,5°; D.$^{25}_{25}$ = 1,2780; n_D^{20} = 1,4688. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1145—48. Juli 1945. Flushing, N. Y., Vick Chemical Co.) Behrle

J. F. Carson jr. u. **W. D. Maclay**, *Xylitester von Fettsäuren.* Die ersten 2 Ester wurden aus *Xylit*, Pyridin u. dem betreffenden Säureanhydrid, die letzten 4 ebenso aus den Säurechloriden hergestellt. Letztere ergaben wachsartige Krystalle (aus Aceton, bei den beiden letzte nauch aus Toluol). — *Xylitpentapropionat*, fl., D.$^{25}_4$ = 1,1176, n_D^{25} = 1,4424; *-pentabutyrat*, fl., D.$^{25}_4$ = 1,0606, n_D^{25} = 1,4436; *-pentalaurat*, F. 33,5—35°; *-pentamyristat*, F. 45,5—47°, *-pentapalmitat*, F. 56—58°; *-pentastearat*, F. 66—68°. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1609—10. Sept. 1944. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor., U. S. Dep. of Agric.) Behrle

Walter M. Lauer u. **Walter J. Gensler**, *cis-Traumatsäure und verwandte Verbindungen.* Von der die trans-Form darstellenden, als Phytohormon bekannten natürlichen Traumatsäure wurde die cis-Form synthetisiert. — *1-Decin-10-carbonsäure*, aus 10.11-Dibromundecansäure mit alkohol. KOH nach Krafft (Ber. dtsch. chem. Ges. **29**. [1896.] 2232) oder besser mit $NaNH_2$ in fl. NH_3, Krystalle aus PAe., F. 42—43,5°. Das mit $NaNH_2$ in fl. NH_3 dargestellte Di-Na-Salz gibt beim Behandeln der äther. Lsg. mit festem CO_2 *1-Decin-1.10-dicarbonsäure*, $C_{12}H_{18}O_4$ (I), Krystalle aus CCl_4, F. 110—112°; *Bis-[p-phenylphenacylester]*, $C_{40}H_{38}O_6$, Krystalle aus Propylalkohol, F. 135—136°; *Dimethylester*, $C_{14}H_{22}O_4$, Kp.$_3$ 143—145°. Oxydation von I mit alkal. $KMnO_4$ ergibt Sebacinsäure, Hydrierung mi H_2(+ Raney-Ni) in W. führt zu *Decan-1.10-dicarbonsäure* (II). II entsteht auch als schwer abtrennbares Nebenprod. bei der Hydrierung des Na-Salzes von I mit H_2 (+ Raney-Ni oder Pd auf Stärke, $CaCO_3$, $BaSO_4$ oder Polyvinylalkohol) in W. bis zur Aufnahme von 1 Mol H_2; Hauptprod. ist *cis-Traumatsäure*, $C_{12}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ (III), Krystalle aus PAe. + Essigester, F. 67—68°; *Bis-[p-phenylphenacylester]*, $C_{40}H_{40}O_6$, Krystalle aus A., die bei 91,5—92,5° zu einer trüben Fl. schmelzen, die bei 103° plötzlich klar wird. — *trans-Traumatsäure-bis-[p-phenylphenacylester]*, $C_{40}H_{40}O_6$, F. 144—145°. — Das Di-Na-Salz von III gibt mit H_2(+ Raney-Ni) in W. II; Oxydation mit $KMnO_4$ in W. führt zu Sebacinsäure. — *1.9-Decadiin*, $C_{10}H_{14}$, aus 1.6-Dibromhexan u. Acetylennatrium in fl. NH_3, Fl. von unangenehmem Geruch, Kp.$_{13-14}$ 68—71°. Die mit $NaNH_2$ in fl. NH_3 hergestellte Di-Na-Verb. gibt mit festem CO_2 in Ae. *1.9-Decadiin-1-carbonsäure* (IV) (s. unten) u. etwas mehr *1.9-Decadiin-1.10-dicarbonsäure*, $C_{12}H_{14}O_4$ (V), Krystalle aus W., F. 148,5—149,5°; *Bis-[p-phenylphenacylester]*, $C_{40}H_{34}O_6$, Krystalle aus Propylalkohol, F. 152—153°; *Dimethylester*, $C_{14}H_{18}O_4$, F. 43—43,5°; Kp.$_3$ 160—161°. Hydrierung des Na-Salzes von V mit H_2 (+ Raney-Ni) ergibt II; Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ Korksäure. — IV, $C_{11}H_{14}O_2$, Krystalle aus PAe., F. 39—40°; Oxydation mit $KMnO_4$ führt zu Korksäure; *p-Phenylphenacylester von* IV, $C_{25}H_{24}O_3$, F. 59,5—60°. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1171—75. Juli 1945. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) Behrle

Jared H. Ford, *Die alkalische Hydrolyse von β-Aminopropionitril.* Nach der Darst. von β-*Alanin* (I) durch Hydrolyse von β-*Aminopropionitril* (II) mit HCl (Buc, Ford u. Wise, J. Amer. chem. Soc. **67**. [1945.] 92) wird jetzt ein bequemeres Verf. beschrieben, bei dem II tropfenweise zu geschmolzenem $Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$ bei 90—95° zugegeben wird (88—92% Ausbeute an I). — Kochen von Bis-[β-cyanäthyl]-amin mit wss. $Ba(OH)_2$ liefert über das Mono-Ba-Salz die β.β′-*Iminobispropionsäure*, $C_6H_{11}O_4N = NH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$, Krystalle aus Methanol, F. 151—151,5°, p_H der 1%ig. wss. Lsg. 3,5, pK'_2 2 (errechnet aus der Titrationskurve); *Mono-NH$_4$-Salz*, $C_6H_{14}O_4N_2$, Krystalle aus wss. Methanol, F. 172—176°; *Mono-Ba-Salz*, $C_{12}H_{20}O_8N_2Ba \cdot H_2O$, Krystalle aus verd. A., F. 175—177°. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 876—77. Mai 1945. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co.) Behrle

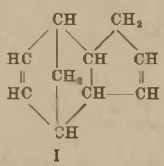
John H. Billman und **Earl E. Parker**, *Aminosäuren.* IV. Mitt. *Mit Serin verwandte Aminosäuren.* Kochen von äquimol. Mengen Benzoesäure u. 2-Amino-2-methylpropandiol-1.3 in Xylol (96 Stdn.) ergab *4-Methyl-4-oxymethyl-2-phenyl-Δ²-oxazolin*, $C_{11}H_{13}O_2N$, Krystalle aus verd. A., F. 103—104°. Daraus mit alkal. $KMnO_4$ u. Hydrolyse der gebildeten Carbonsäure mit sd. HCl *α-Methylserin*, $C_4H_9O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$, Krystalle, F. 243° Zers. (im geschlossenen Rohr). — *4-Oxymethyl-4-äthyl-2-phenyl-Δ²-oxazolin*, $C_{12}H_{15}O_2N$, Krystalle aus verd. Alkohol. — *α-Äthylserin*, $C_5H_{11}O_3N$, F. 265° Zers. — *4.4-Bis-[oxymethyl]-2-phenyl-Δ²-oxazolin*, $C_{11}H_{13}O_3N$ (I), Krystalle aus Aceton. — [*Oxymethyl*]-*aminomalonsäure*, $C_4H_7O_5N = HO \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot NH_2$, Krystalle, zers. sich bei 247°; ließ sich nicht zu reinem Serin decarboxylieren. — *2-Phenyl-Δ²-oxazolin-4.4-dicarbonsäure*, $C_{11}H_9O_5N$, aus I mit alkal. $KMnO_4$, Krystalle aus W., zers. sich bei 199°. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1069—70. Juli 1945. Bloomington, Indiana Univ.) Behrle

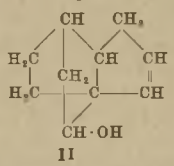
Charles A. Weisel, Harry S. Mosher und **F. C. Whitmore**, *Basisch substituierte aliphatische Derivate des Harnstoffs.* Erhitzen der berechneten Mengen Harnstoff u. δ-Piperidinobutylamin auf 155° (4 Stdn.) ergab *N.N′-Bis-[δ-piperidinobutyl]-harnstoff*, $C_{19}H_{38}ON_4$, Kp.$_3$ 165—169°; *Pikrat*, F. 146—147°. Analog wurden hergestellt *N.N′-Bis-[γ-piperidinopropyl]-harnstoff*, $C_{17}H_{34}ON_4$, Kp.$_2$ 163°; *Pikrat*, F. 186—187°; *N.N′-Bis-[γ-morpholinopropyl]-harnstoff*, $C_{15}H_{30}O_3N_4$, Kp.$_4$ 163—166°; *Pikrat*, F. 205—207°; *N.N′-Bis-[γ-(β-diäthylaminoäthoxy)-propyl]-harnstoff*, $C_{19}H_{42}O_3N_4$, Kp.$_2$ 169—173°; *Pikrat*, F. 92—94°; *N.N′-Bis-[α-methyl-δ-diäthylaminobutyl]-harnstoff*, $C_{19}H_{40}ON_4$, Kp.$_7$ 160—170°. — *N-Carbamylmorpholin*, $C_5H_{10}O_2N_2$, aus Morpholin u. Harnstoff bei 145° unter NH_3-Entw. (16 Stdn.), F. 109—110°; Kp.$_3$ 174—183°. — *Dimorpholinocarbonyl*, $C_9H_{16}O_3N_2$, aus Morpholin u. Diäthylcarbonat bei 180°, Krystalle aus A., F. 95

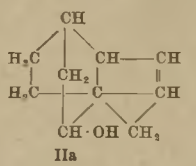
bis 97°, Sublimation ergibt ein Hydrat, $C_9H_{16}O_3N_2 \cdot H_2O$, F. 101—103° (geschlossenes Rohr). — *N-Carbamylpiperidin*, $C_6H_{12}ON_2$, aus Piperidin u. Harnstoff bei 120°, F. 97 bis 98°, $Kp._{4-5}$ 155—170°. — *Dipiperidinocarbonyl*, aus Piperidin u. Phosgen, F. 45 bis 46°. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1055—56. Juli 1945. Pennsylvania State Coll.)

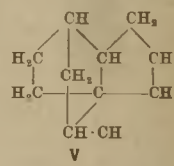
Behrle

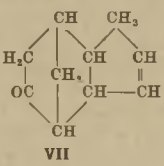
Herman Alexander Bruson und **Thomas W. Riener**, *Die Chemie von Dicyclopentadien*. I. Mitt. *Hydratation und Umlagerung*. Kochen von *Dicyclopentadien* (**I**) mit 25%ig. H_2SO_4 (5 Stdn.) führt unter Umlagerung des Ringsystems zu *Oxydihydronordicyclopentadien*, $C_{10}H_{14}O$ (**II** oder **IIa**), Öl, $Kp._7$ 102—104°, $Kp._{770}$ 239—240°, $D.^{25}_4$ = 1,0773, n_D^{25} = 1,5246, mischbar mit Methanol, Aceton, Dioxan, Bzl. u. PAe.; *Phenylurethan*, $C_{17}H_{19}O_2N$, Krystalle aus A., F. 164—165°; *4-Nitrobenzoat*, $C_{17}H_{17}O_4N$, Krystalle aus A., F. 130—131°. — *Bis-[dihydronorcyclopentadienyl]-äther*, $C_{20}H_{26}O$ (**III**), entsteht als Nebenprod. obiger Rk. oder besser aus **I** + **II** mit $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ bei 70°, Öl, $Kp._3$ 185—188°, $D.^{25}_4$ = 1,077, n_D^{25} = 1,5372. — *Bis-[tetrahydronorcyclopentadienyl]-äther*, $C_{20}H_{30}O$, aus **III** mit H_2 + Raney-Ni bei 120—125° unter Druck, Krystalle aus 1-Nitropropan, F. 59—60°, $Kp._{13}$ 222—223°. — Milde Oxydation von **II** (oder **IIa**) mit CrO_3 in wss. Essigsäure bei 90—95° (2Stdn.) führt zum entsprechenden *Keton* $C_{10}H_{12}O$ (**IV**), Öl von angenehmem Geruch, $Kp._{13}$ 109°, $D.^{25}_4$ = 1,0759, n_D^{25} = 1,5146; *Semicarbazon*, $C_{11}H_{15}ON_3$, Krystalle aus 50%ig. A., F. 199—200°; *Oxim*, $C_{10}H_{13}ON$, Krystalle aus PAe., F. 105—106°; *Dibromid*, $C_{10}H_{12}OBr_2$, aus **IV** mit Brom in Äthylendichlorid, Nadeln aus A., F. 163—164°. — Längeres Kochen von **IV** mit amalgamiertem Zn u. konz. HCl in Eisessig + Toluol liefert das konstitutionell **II** entsprechende u. wie dieses in 2 Formen mögliche *Dihydronordicyclopentadien*, $C_{10}H_{14}$, Fl., $Kp._{27}$ 79—80°, erstarrt nicht bei —80°, $D.^{25}_4$ = 0,9610, n_D^{25} = 1,4986. — *Oxytetrahydronordicyclopentadien*, $C_{10}H_{16}O$ (**V**), aus **II** mit H_2 + Raney-Ni bei 120—125° unter Druck, Krystalle aus Nitromethan, F. 53—54°, $Kp._{13}$ 120—123°; *p-Nitrobenzoat*, $C_{17}H_{19}O_4N$, Krystalle aus A., F. 93—94°; *Phenylurethan*, $C_{17}H_{21}O_2N$, Krystalle aus A., F. 107—108°. — Oxydation von **V** mit CrO_3 u. wss. Esssigsäure bei 95° liefert das entsprechende gesätt. *Keton* $C_{10}H_{14}O$ (**VI**), $Kp._{30}$ 132°, $D.^{22}_4$ = 1,0443, n_D^{25} = 1,4993; *Semicarbazon*, $C_{11}H_{17}ON_3$, F. 210°; *Oxim*, $C_{10}H_{15}ON$, Krystalle aus PAe., F. 87—88°, $Kp._4$ 130—135°; *Benzylidenderiv.*, $C_{17}H_{18}O$, aus **VI** u. Benzaldehyd in wss.-alkohol. NaOH, Krystalle aus PAe., F. 88°. Kochen von **VI** mit amalgamiertem Zn u. konz. HCl in Eisessig + Toluol ergibt das entsprechende *Tetrahydronordicyclopentadien*, $C_{10}H_{16}$, $Kp._{28}$ 83,5—84,5°, $D.^{25}_4$ = 0,9314.

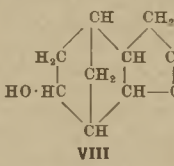

I

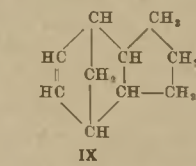

II

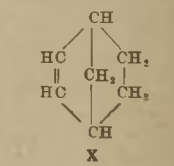

IIa

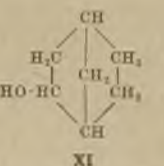

V

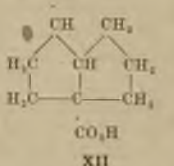

VII

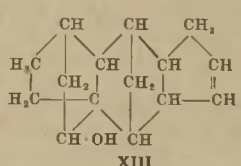

VIII

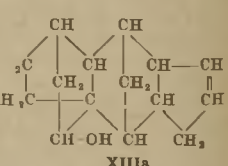

IX


X


XI


XII


XIII


XIIIa

n_D^{25} = 1,4868. — Als von **V** verschied. erwies sich das aus dem Keton **VII** (Wieland u. Bergel, Liebigs Ann. Chem. **446**.[1926.] 21) mit H_2 + Raney-Ni in A. bei 125—150° unter Druck dargestellte *Oxytetrahydrodicyclopentadien*, $C_{10}H_{16}O$ (**VIII**), Krystalle aus Nitromethan von campherartigem Geruch (**V** riecht mentholartig), F. 120—121°; *p-Nitrobenzoat*, $C_{17}H_{19}O_4N$, F. 98—99°. — *Addukt von Cyclopentadien u. Cyclopenten*, $C_{10}H_{14}$, aus den Komponenten bei 200°, $Kp._{764}$ 173—175°, $D.^{25}_4$ = 0,9581, n_D^{25} = 1,5001; gibt mit 25%ig. H_2SO_4 bei 102—105° **V**. — Zur besseren Einsicht in den Mechanismus

der Umlagerung von I bei obigen Rkk. wurde das in Verbesserung der Meth. von Joshel u. Butz (C. 1942. II. 1571) durch Erhitzen von I mit Äthylen auf 200° (Thomas, A. P. 2 340 908 [1944]) gewonnene *Bicyclo-[1.2.2]-hepten-(2)* (*Norbornylen*) (X) mit sd. 25%ig. H_2SO_4 hydratisiert, wobei sich β-*Norborneol* (XI), F. 126°, u. *Dinorbornyläther*, $C_{14}H_{22}O$, Nadeln aus Nitromethan, F. 67—68°, ergaben. XI kann aus X infolge von dessen Symmetrie sowohl durch direkte Hydratation wie auf Grund einer durch H-Ionen bewirkten Umlagerung entstehen. — Nach dem theoret. Teil dieser Arbeit liefert V, nach dem Versuchsteil VI bei der Oxydation mit rauchender HNO_3 (D. 1,49—1,50) eine *Dicarbonsäure* $C_{10}H_{14}O_4$ der wahrscheinlichen Konst. XII, Nadeln aus W., F. 182 bis 184°. — Erwärmen von II (oder IIa) mit $POCl_3$ auf 40—45° führt zu *Chlordihydronordicyclopentadien*, $C_{10}H_{13}Cl$, Öl von charakterist. Geruch, Kp.$_{10}$ 100—102°, $D.^{25}_4$ = 1,1121, n_D^{25} = 1,5203. — Erhitzen von α-*Tricyclopentadien* (F. 60°; Alder u. Stein, Liebigs Ann. Chem. **496**. [1932.] 204) mit 40%ig. H_2SO_4 auf 115—125° ergibt *Oxydihydronortricyclopentadien*, $C_{15}H_{20}O$ (XIII oder XIIIa), Nadeln aus Nitroäthan, F. 115°, Kp.$_{11}$ 180—185°. Beim Erhitzen mit H_2 + Raney-Ni in A. auf 150—190° unter Druck entsteht unter Absättigung der Doppelbindung *Oxytetrahydronortricyclopentadien*, $C_{15}H_{22}O$, Krystalle aus Nitromethan. F. 99—100°. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 723—28. Mai 1945. Philadelphia, Pa., Rohm u. Haas Co.) Behrle

V. N. Ipatieff, R. E. Schaad, Herman Pines und **G. S. Monroe**, *Reaktion zwischen Benzol und Butadien in Gegenwart von Silicophosphorsäurekatalysator.* Über die Rk. von Butadien mit Bzl. in Ggw. von H_2SO_4 u. HF vgl. Ipatieff, Pines u. Schaad (J. Amer. chem. Soc. **66**. [1944.] 816). — Beim Durchleiten eines Gemisches von 4,5 Mol *Bzl.* u. 1 Mol *Butadien* durch eine Schicht eines Katalysators aus Silicophosphorsäure (fester Phosphorsäure) (Ipatieff, A. P. 1 993 512 [1935] u. spätere Patente) bei 216° u. 27 at reagieren 0, 7 Mol Bzl. u. alles Butadien unter Bldg. eines fl. Prod. (I). Bei gewöhnlichem Druck reagiert nur etwa das halbe Butadien, u. der Katalysator bedeckt sich mit gummiartigen hochsd. KW-stoffen. I enthält ca. 50% Phenyl-n-butene, worunter *1-Phenyl-1-buten* (nachgewiesen durch selektive Hydrierung in Pentan bei Ggw. von Ni zu Butylbenzol u. durch Ozonspaltung), geringere Mengen *1.4-Dibutenylbenzol*, $C_{14}H_{18}$ (hydriert zu Dibutylbenzol u. oxydiert mit verd. HNO_3 zu Terephthalsäure), sowie di- u. tricycl. KW-stoffe (gebildet aus 2 Mol Butadien in ersterem Fall mit 1 Mol, in letzterem mit 2 Mol Bzl.). (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1060—62. Juli 1945. Riverside, Ill., Universal Oil Products Co.) Behrle

Frank Kipnis, Nathan Weiner und **Paul E. Spoerri**, *Die Darstellung substituierter o-Nitroaniline.* Die Darst. von *3.4-Dinitroanisol*, Nadeln aus verd. A., F. 71°, korr., Kp.$_3$ 168°, aus 3-Nitro-4-aminoanisol nach Topchiev (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS **4**. [1935.] 201) wird eingehend beschrieben. — *4.5-Dinitro-1.3-dimethylbenzol*, aus der Nitrosoverb. nach Kuhn, Desnuelle u. Weygand (Ber. dtsch. chem. Ges. **70**. [1937.] 1293), F. 132,5°, korr. — Als Beispiel der Darst. substituierter o-Nitroaniline ist angegeben die Bldg. von *N-[3'-(Diäthylamino)-propyl]-2-nitroanilin*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH(CH_2)_3 \cdot N(C_2H_5)_2$ (I), durch Erhitzen von o-Dinitrobenzol mit 3-Diäthylaminopropylamin in p-Cymol, rotes Öl, Kp.$_2$ 168—170°; *Pikrat*, hellgelbe Krystalle, $C_{19}H_{24}O_9N_6$, F. 122—123°, korr. Ferner werden erhalten *N-[4'-Diäthylamino-1'-methylbutyl]-2-nitroanilin*, Kp.$_{3,5}$ 185°; *Pikrat*, $C_{21}H_{28}O_9N_6$, hellgelbe Krystalle, F. 126—126,5°, korr., sowie an Derivv. desselben das *6-Methylderiv.*, $C_{16}H_{27}O_2N_3 = (O_2N)(CH_3)C_6H_3 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, Kp.$_{2,5}$ 184°; *5-Methylderiv.*, Kp.$_4$ 195—200°; *Pikrat*, $C_{22}H_{30}O_9N_6$, hellgelbe Krystalle, F. 95—96°, korr.; *4.6-Dimethylderiv.*, $C_{17}H_{29}O_2N_3$, Kp.$_2$ 208—212°; *4.5-Dimethylderiv.*, Kp.$_2$ 209—211°, u. *5-Chlorderiv.*, $C_{15}H_{24}O_2N_3Cl$, Kp.$_{2,5}$ 208°. — Von I wurde hergestellt das *6-Methylderiv.*, Kp.$_2$ 168 bis 170°; *Pikrat*, $C_{20}H_{26}O_9N_6$, hellgelbe Krystalle wie alle Folgenden, F. 122—123°, korr.; *5-Methylderiv.*, Kp.$_4$ 184—187°; *Pikrat*, $C_{20}H_{26}O_9N_6$, F. 98,5—99°, korr.; *4.6-Dimethylderiv.*, Kp.$_2$ 168—175°; *Pikrat*, $C_{21}H_{28}O_9N_6$, F. 109—111°, korr.; *5-Methoxyderiv.*, Kp.$_2$ 198°; *Pikrat*, $C_{20}H_{26}O_{10}N_6$, F. 143,5—145,5°, korr. u. *5-Chlorderiv.*, Kp.$_4$ 210°; *Hydrochlorid*, $C_{13}H_{21}O_2N_3Cl_2$, Krystalle, F. 225,7° Zers., korr. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1446—48. Sept. 1944. Polytechn. Inst. of Brooklyn, N. Y.; Endo Products Inc., Richmond Hill, N. Y.) Behrle

Harry Kaplan und **Gerhard W. Leubner**, *Einige halogenierte Sulfonanilide.* Zur Unters. der antibakteriellen Wrkg. wurde eine Reihe von im Anilinkern halogenierten Benzolsulfonsäureaniliden hergestellt. — *2'-Chlorbenzolsulfonanilid*, $C_{12}H_{10}O_2NClS$, durch 1-std. Kochen von 2-Chloranilin in Pyridin mit Benzolsulfonylchlorid in Aceton, Krystalle aus A., F. 130—131°, korr. Entsprechend *3'-Chlor-*, F. 119—120°, korr.; *4'-Chlor-*, F. 121—122°, korr.; *2.3'-Dichlor-*, $C_{12}H_9O_2NCl_2S$, F. 111,5—112,5°, korr.; *2'.4'-Dichlor-*, F. 126—127°, korr.; *2'.5'-Dichlor*, F. 130—131°, korr.; *2'.6'-Dichlor-*,

F. 156—157,5°, korr.; *3'.4'-Dichlor-*, F. 130—130,5°, korr.; *3'.5'-Dichlor-*, F. 134—135°, korr.; *3'-Brom-*, $C_{12}H_{10}O_2NBrS$, F. 117,5—118,5°, korr.; *3'.5'-Dibrom-*, $C_{12}H_9O_2NBr_2S$, F. 130—131°, korr. — *3'.5'-Dichlor-4-methylbenzolsulfonanilid*, $C_{13}H_{11}O_2NCl_2S$, F. 147 bis 148°, korr. — *3.5-Dibromäthansulfonanilid*, $C_8H_9O_2NBr_2S$, F. 134—135°, korr. — *N^4-Acetyl-N^1-[3.5-dichlorphenyl]-sulfanilamid*, $C_{14}H_{12}O_3N_2Cl_2S$ (I), F. 239—240°, korr. — *N^1-[3.5-Dichlorphenyl]-sulfanilamid*, $C_{12}H_{10}O_2N_2Cl_2S$, aus der durch Kondensation von 3.5-Dichloranilin mit p-Acetaminobenzolsulfonylchlorid erhaltenen Acetylverb. mit sd. 15%ig. NaOH, Krystalle aus A., F. 152—153°, korr. — *N^4-Acetyl-N^1-[3.5-dibromphenyl]-sulfanilamid*, $C_{14}H_{12}O_3N_2Br_2S$, F. 238—239°, korr. Daraus *N^1-[3.5-Dibromphenyl-]sulfanilamid*, $C_{12}H_{10}O_2N_2Br_2S$ (II), F. 154—155°, korr. — *N^4-Acetyl-N^1-[3.5-dichlorphenyl]-N^1-[β-oxyäthyl]-sulfanilamid*, $C_{16}H_{16}O_4N_2Cl_2S$, aus I mit Äthylenbromhydrin u. wss.-methylalkohol. KOH bei 100°, Krystalle, F. 197—199°, korr. Daraus *N^1-[3.5-Dichlorphenyl]-N^1-[β-oxyäthyl]-sulfanilamid*, $C_{14}H_{14}O_3N_2Cl_2S$, Krystalle, F. 173 bis 174°, korr. — *N^4-Acetyl-N^1-[3.5-dichlorphenyl]-N^1-[β.γ-dioxypropyl]-sulfanilamid*, $C_{17}H_{18}O_6N_2Cl_2S$, F. 179—180°, korr. — *N^4-Acetyl-N^1-[3.5-dibromphenyl]-N^1-[β-oxyäthyl]-sulfanilamid*, $C_{16}H_{16}O_4N_2Br_2S$, F. 203—204°, korr. — *N^1-[3.5-Dibromphenyl]-N^1-[β-oxyäthyl]-sulfanilamid*, $C_{14}H_{14}O_3N_2Br_2S$, F. 180—181°, korr. — *N^1-[3.5-Dibromphenyl]-N^4-[β-oxyäthyl]-sulfanilamid*, aus II u. Äthylenoxyd in Methanol bei 100°, Krystalle aus verd. A., F. 168—170°, korr. — *4-Aminomethyl-3'.5'-dichlorbenzolsulfonanilid*, $C_{13}H_{12}O_2N_2Cl_2S$, Krystalle aus A., F. 198—199°, korr.; *N^4-Acetylderiv.*, $C_{15}H_{14}O_3N_2Cl_2S$, F. 174—175°, korr. — *4-Aminomethyl-3'.5'-dibrombenzolsulfonanilid*, $C_{13}H_{12}O_2N_2Br_2S$, F. 215,5—216,5°, korr.; *N^4-Acetylderiv.*, $C_{15}H_{14}O_3N_2Br_2S$, F. 191—193°, korr. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1076—77. Juli 1945. Rensselaer, N. Y., Winthrop Chemical Co.) Behrle

Frank H. Bergeim und **William Braker**, *Homosulfanilamide*. Erwärmen von Acetylbenzylamin mit $ClSO_3H$ auf 50—60° liefert *N-Acetyl-4-homosulfanilylchlorid*, $C_9H_{10}O_3NClS$, F. 95—97°. Daraus mit konz. NH_3 *N-Acetyl-4-homosulfanilamid*, Krystalle aus A., F. 168—169°, das mit sd. 10%ig. alkohol. HCl übergeht in *4-Homosulfanilamidhydrochlorid*, $C_7H_{11}O_2N_2ClS = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$; HCl (I), Krystalle aus A., F. 256°; *N^1-Methylderiv.*, $C_8H_{13}O_2N_2ClS$ (II), F. 245—247°. — *N^4-[N^4-Acetylsulfanilamido]-4-homosulfanilamid*, $C_{15}H_{17}O_5N_3S_2$ (III), aus 4-Homosulfanilamid u. N-Acetyl-4-homosulfanilylchlorid in Pyridin auf dem Dampfbad, Krystalle aus 50%ig. A., F. 199—201°. Daraus mit sd. alkohol. HCl *N^4-Sulfanilamido-4-homosulfanilamid*, $C_{13}H_{15}O_4N_3S_2$ (IV), Krystalle aus A., F. 199—201°. — *N^4-Succinyl-4-homosulfanilamid*, $C_{11}H_{14}O_5N_2S$ (V), Krystalle aus A.+Bzl., F. 147—149°. — *2-[N^4-Acetyl-4-homosulfanilamido]-thiazol*, $C_{12}H_{13}O_3N_3S_2$ (VI), Nadeln aus Dioxan, F. 169—170°. — *2-[4-omosulfanilamido]-thiazolhydrochlorid*, $C_{10}H_{12}O_2N_3ClS_2$ (VII), Krystalle aus A., F. 276—277°. — *N^4-Phthaloyl-4-homosulfanilylchlorid*, $C_{15}H_{10}O_4NClS$, F. 124—125°. — *2-[N^4-Phthaloyl-4-homosulfanilamido]-4.6-dimethylpyrimidin*, $C_{21}H_{18}O_4N_4S$ (VIII), Krystalle aus A., F. 235—236°. — *2-[4-Homosulfanilamido]-4.6-dimethylpyrimidin*, $C_{13}H_{16}O_2N_4S$ (IX), Krystalle aus A., F. 231—232°. — *2-[N^4-Phthaloyl-4-homosulfanilamido]-thiazol*, $C_{18}H_{13}O_4N_3S_2$ (X), Krystalle aus A., F. 207—208°. — *1-Homosulfanilamid*, $C_7H_{10}O_2N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ (XI), F. 170°. — Von den Verbb. I—XI waren I u. II am wirksamsten bei Lokalbehandlung der experimentellen Gasgangrän bei Mäusen. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1459—60. Sept. 1944. New Brunswick, N. J., Squibb Inst.) Behrle

Walter M. Lauer u. **Edgar E. Renfrew**, *Die Umlagerung von Phenylallyläthern*. IX. Mitt. *5-Allyloxy-2.2.3-trimethylcumaran*. (VIII. vgl. Lauer u. Moe, J. Amer. chem. Soc. **65**. [1943.] 289.) *2.5-Dimethoxyacetophenon* (I), aus Hydrochinondimethyläther, Acetanhydrid u. $AlCl_3$ in Nitromethan. Gibt mit Isopropyl·MgBr in Ae. *Methylisopropyl-[2.5-dimethoxyphenyl]-carbinol*, $C_{13}H_{20}O_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(CH_3)_2$, viscoses gelbes Prod., $Kp._4$ 124—128°; Dest. in Ggw. von etwas Jod führt zu *2.5-Dimethoxy-α.β.β-trimethylstyrol*, $C_{13}H_{18}O_2$, $Kp._{11}$ 123—126°, dessen Oxydation mit Chromessigsäure I liefert u. das beim Kochen mit 48%ig. HBr in Eisessig *5-Oxy-2.2.3-trimethylcumaran*, $C_{11}H_{14}O_2$, ergibt, Krystalle aus PAe., F. 75°. Daraus mit Allylbromid u. K_2CO_3 in sd. Aceton *5-Allyloxy-2.2.3-trimethylcumaran*, $C_{14}H_{18}O_2$, $Kp._{17}$ 152—157°. Bei der therm. Umlagerung bei 215—225° (4 Stdn.) wird *5-Oxy-2.2.3-trimethyl-6-allylcumaran*, $C_{14}H_{18}O_2$, gebildet, dessen Hydrierung mit $H_2 + PtO_2$ in Methanol zu *5-Oxy-2.2.3-trimethyl-6-propylcumaran*, $C_{14}H_{20}O_2$ (II), führt, F. 62—65°; *p-Nitrobenzoat*, $C_{21}H_{23}O_6N$, Krystalle aus A., F. 111—112°. — *2.5-Dimethoxy-1-propylbenzol*, aus 2.5-Dimethoxypropiophenon mit amalgamiertem Zink in Ggw. von HCl, $Kp._{21}$ 132—140°. Daraus mit Acetanhydrid u. $AlCl_3$ in CS_2 *2.5-Dimethoxy-4-propylacetophenon*, $C_{13}H_{18}O_3$ (III) (*2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{19}H_{22}O_6N_4$, F. 142—143°) u. *2-Oxy-5-methoxy-4-*

propylacetophenon (*2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{18}H_{20}O_6N_4$, rot, F. 184—185°); *O^2-Acetylderiv.*, $C_{14}H_{18}O_4$, F. 74—75°. — *2.5-Dioxy-4-propylacetophenon*, $C_{11}H_{14}O_3$, durch Kochen von **III** mit Eisessig+HBr, Plättchen aus wss. Methanol, F. 92,5—94°; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{17}H_{18}O_6N_4$, F. 215—216°. — *Methylisopropyl-[2.5-dimethoxy-4-propylphenyl]-carbinol*, $C_{16}H_{26}O_3$ = $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH(CH_3)_2$, aus **III** u. Isopropyl·MgBr in Ae., Kp.$_6$ 148—154°. Daraus durch Erhitzen mit etwas Jod auf 180° *2.5-Dimethoxy-α.β.β-trimethyl-4-propylstyrol*, $C_{16}H_{24}O_2$, Kp.. 132—135°; gibt mit 48%ig. HBr u. Eisessig in der Siedehitze **II**. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 808—10. Mai 1945. Minneapolis, Univ. of Minn.) Behrle

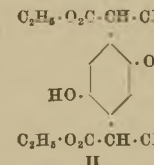
Arthur C. Cope und **Evelyn M. Hancock**, *Benzoate, p-Aminobenzoate und Phenylurethane von 2-Alkylaminoäthanolen*. Aus 2-Alkylaminoäthanolen u. Säurechloriden in Chlf. oder CH_2Cl_2 wurden in befriedigenden Ausbeuten Ester der Aminoalkohole erhalten. Durch Umwandlung der Aminoalkohole in Salze wird die Bldg. von Amiden durch Rk. mit der sek. NH_2-Gruppe wirksam hintangehalten. Die beschriebenen Hydrochloride der Benzoate, p-Aminobenzoate u. Phenylurethane von 2-Alkylaminoäthanolen wurden kryst. gewonnen u. ihre lokalanästhet. Wrkg. am Auge im Vgl. mit Cocain mitgeteilt. — Von den als viscose Öle erhaltenen *Benzoesäure-[2-alkylaminoäthyl]-estern*, $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHR$, sind dargestellt die Prodd. mit R = *Isopropyl*, $C_{12}H_{17}O_2N$, Kp.$_{13}$ 150—152°, n_D^{25} = 1,5020; *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{17}O_2N \cdot HCl$ F. 169—170°; *sek.-Butyl*, $C_{13}H_{19}O_2N$, Kp.$_{14}$ 164—165° n_D^{25} = 1,5005; $C_{13}H_{19}O_2N \cdot HCl$, F. 141—142,5°; *2-Pentyl*, $C_{14}H_{21}O_2N$, Kp.$_1$ 130—132°, n_D^{25} = 1,4972; $C_{14}H_{21}O_2N \cdot HCl$, F. 150—151°; *3-Pentyl*, $C_{14}H_{21}O_2N$, Kp.$_1$ 127—128°, n_D^{25} = 1,4984; $C_{14}H_{21}O_2N \cdot HCl$, F. 161—162°; *Cyclohexyl*, $C_{15}H_{21}O_2N$, Kp.$_1$ 146—147°, n_D^{25} = 1,5219; $C_{15}H_{21}O_2N \cdot HCl$, F. 190—191°; *2-[4-Methylpentyl]*, $C_{15}H_{23}O_2N$, Kp.$_1$ 131—132°; n_D^{25} = 1,4935; $C_{15}H_{23}O_2N \cdot HCl$, F. 101—102,5°; *2-Heptyl*, $C_{16}H_{25}O_2N$, Kp.$_{1,5}$ 148—150°, n_D^{25}=1,4946; $C_{16}H_{25}O_2N \cdot HCl$, F. 138—139°; u. *2-Octyl*, $C_{17}H_{27}O_2N$, Kp.$_1$ 157—158°, n_D^{25}=1,4914; $C_{17}H_{27}O_2N \cdot HCl$, F. 130—131,5°. — *p-Nitrobenzoesäure-[2-alkylaminoäthyl]-esterhydrochloride*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHR$; HCl, mit R = *Isopropyl*, $C_{12}H_{16}O_4N_2$, HCl, F. 219—220° (die Zahlen geben weiterhin die FF. an); *sek. Butyl*, $C_{13}H_{18}O_4N_2 \cdot HCl$, 199—200; *2-Pentyl*, $C_{14}H_{20}O_4N_2 \cdot HCl$, 201—202; *3-Pentyl*, $C_{14}H_{20}O_4N_2 \cdot HCl$, 195—196; *2-[4-Methylpentyl]*, $C_{15}H_{22}O_4N_2 \cdot HCl$, 167—168,5; *2-Heptyl*, $C_{16}H_{24}O_4N_2 \cdot HCl$, 172—173; *4-Heptyl*, $C_{16}H_{24}O_4N_2 \cdot HCl$, 129—130; *2-Octyl*, $C_{17}H_{26}O_4N_2 \cdot HCl$ (**I**), 155,5—156,5; *2-Nonyl*, $C_{18}H_{28}O_4N_2 \cdot HCl$, 158—160; *5-Nonyl*, $C_{18}H_{28}O_4N_2 \cdot HCl$, 127—128; *4-[2.6-Dimethylheptyl]*, $C_{18}H_{28}O_4N_2 \cdot HCl$, 164,5—165,5; *2-Decyl*, $C_{19}H_{30}O_4N_2 \cdot HCl$, 143—144; *Cyclohexyl*, $C_{15}H_{20}O_4N_2 \cdot HCl$, 231—232, Zers.; *1-Methylcyclohexyl*, $C_{16}H_{22}O_4N_2 \cdot HCl$, 223—224, Zers.; *4-Methylcyclohexyl*, $C_{16}H_{22}O_4N_2 \cdot HCl$, 195—196; *3.3.5-Trimethylcyclohexyl*, $C_{18}H_{26}O_4N_2 \cdot HCl$, 202—203; *l-Menthyl*, $C_{19}H_{28}O_4N_2 \cdot HCl$, 179—180; *Butyl*, $C_{13}H_{18}O_4N_2 \cdot HCl$, 174—175; *Isobutyl*, $C_{13}H_{18}O_4N_2 \cdot HCl$, 206—207; *n-Amyl*, $C_{14}H_{20}O_4N_2 \cdot HCl$, 158—159; *n-Heptyl*, $C_{16}H_{24}O_4N_2 \cdot HCl$, 139—141; *2-Äthylhexyl*, $C_{17}H_{26}O_4N_2 \cdot HCl$, 95—97; *1-Phenyläthyl*, $C_{17}H_{18}O_4N_2 \cdot HCl$, 221—222. — *N-[p-Nitrobenzoyl]-2-[2-octylamino]-äthanol*, $C_{17}H_{26}O_4N_2$, aus 2-Octylaminoäthanol u. p-Nitrobenzoylchlorid in NaOH, Krystalle aus A., F. 104—105°, wird auch durch Umlagerung der freien Base von **I** durch langdauerndes Aufbewahren in 0,06nNaOH oder in Pentan oder durch 5tägiges Erwärmen einer mit HCl gesätt. Lsg. in Chlf. auf 30—35° erhalten, während **I** sehr beständig ist u. bei 7-tägigem Erwärmen in Pyridin auf 50—55° unverändert bleibt. — Durch Hydrierung vorstehend aufgeführter p-Nitrobenzoathydrochloride bei Ggw. von Pd-Kohle in W. (in wenigen Fällen in wss. Essigsäure) wurden *p-Aminobenzoesäure-[2-alkylaminoäthyl]-esterhydrochloride*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHR \cdot HCl$, erhalten mit R = *Isopropyl*, $C_{12}H_{18}O_2N_2 \cdot HCl$, F. 203—204°; *sek. Butyl*, $C_{13}H_{20}O_2N_2 \cdot HCl$, 180—181; *2-Pentyl*, $C_{14}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl$, 159—161; *3-Pentyl*, $C_{14}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl$, 188,5—189,5; *2-[4-Methylpentyl]*, $C_{15}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl$, 165—166,5; *2-Heptyl*, $C_{16}H_{26}O_2N_2 \cdot HCl$, 140—142; *4-Heptyl*, $C_{16}H_{26}O_2N_2 \cdot HCl$, 157—158; *2-Octyl*, $C_{17}H_{28}O_2N_2 \cdot HCl$ (**II**), 159—160; *2-Nonyl*, $C_{18}H_{30}O_2N_2 \cdot HCl$, 161,5—162,5; *5-Nonyl*, $C_{18}H_{30}O_2N_2 \cdot HCl$, 146 bis 147; *4-[2.6-Dimethylheptyl]*, $C_{18}H_{30}O_2N_2 \cdot HCl$, 154—156; *2-Decyl*, $C_{19}H_{32}O_2N_2 \cdot HCl$, 143—144; *Cyclohexyl*, $C_{15}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl$, 177—178; *1-Methylcyclohexyl*, $C_{16}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl$, 198—199; *4-Methylcyclohexyl*, $C_{16}H_{24}O_2N_2 \cdot HCl$, 182—183; *3.3.5-Trimethylcyclohexyl*, $C_{18}H_{28}O_2N_2 \cdot HCl$, 200—201; *l-Menthyl*, $C_{19}H_{30}O_2N_2 \cdot HCl$, 218—219 Zers.; *Butyl*, $C_{13}H_{20}O_2N_2 \cdot HCl$ (**III**), dargestellt nach Goldberg u. Whitmore (C. **1938**. I. 3193. Goldberg, A. P. 2 139 818 [=E. P. 482 886; C. **1938**. II. 2970]), Krystalle aus A.+Ae, F. 143—144°; *Isobutyl*, $C_{13}H_{20}O_2N_2 \cdot HCl$, 189—190; *n-Amyl*, $C_{14}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl$, 150—152; *n-Heptyl*, $C_{16}H_{26}O_2N_2 \cdot HCl$, 157—158; u. *2-Äthylhexyl*, $C_{17}H_{28}O_2N_2 \cdot HCl$, 134—136. — *[2-Alkylaminoäthyl]-phenylurethanhydrochloride*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NHR$; HCl, mit R = *sek. Butyl*, $C_{13}H_{20}O_2N_2 \cdot HCl$, 124—126 Zers.; *2-Pentyl*, $C_{14}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl$, 174—176; *2-Octyl*, $C_{17}H_{28}O_2N_2 \cdot HCl$, 172—174; *Cyclohexyl*,

$C_{15}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl$, 206,5—207 Zers. — An Salzen von *p-Aminobenzoesäure-[2-(2-octylamino)-äthyl]-ester*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$; HX, wurden aus II kryst. gewonnen u. auf anästhet. Wrkg. u. Toxizität wie oben geprüft das *Sulfat*, $C_{34}H_{58}O_8N_4S$, 209—210 Zers.; *Sulfamat*, $C_{17}H_{31}O_6N_3S$, 120—121; *d-Tartrat*, $C_{38}H_{62}O_{16}N_4$, Gemisch von Diastereomeren, 70—80, *Glykolat*, $C_{19}H_{32}O_5N_2 \cdot 2H_2O$, 99—100; *Citrat*, $C_{57}H_{92}O_{13}N_6$, 73—75; *saures Äthylsulfat*,, $C_{19}H_{34}O_6N_2S$, 140—141; u. *Acetat*, $C_{19}H_{32}O_4N_2$, 84—85. — *p-Nitrobenzoesäure-[(β-oxyäthyl)-butylamid]*, $C_{13}H_{18}O_4N_2$, aus 2-Butylaminoäthanol u. p-Nitrobenzoylchlorid, Krystalle aus Bzl.+Pentan, F. 73—74°, ließ sich weder mit H_2(+Pd-Kohle) in alkohol. HCl noch mit Sn+HCl in kryst. III überführen. — *3-Nitrobenzoesäure-[2-(2-octylamino)-äthyl]-esterhydrochlorid*, $C_{17}H_{26}O_4N_2 \cdot HCl$, Krystalle aus A., F. 158,5—159,5°; gibt bei der katalyt. Red. *3-Aminobenzoesäure-[2-(2-octylamino)-äthyl]-esterhydrochlorid*, $C_{17}H_{28}O_2N_2 \cdot HCl$, F. 127—128°. — *Salicylsäure-[2-cyclohexylaminoäthyl]-esterhydrochlorid*, $C_{15}H_{21}O_3N \cdot HCl$, Krystalle aus A., F. 200—201,5°; von dieser u. der vorhergehenden Verb. ist die anästhet. Wrkg. angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1448—53. Sept. 1944. New York, Bryn Mawr Coll. u. Columbia Univ.) Behrle

Arthur C. Cope und **Evelyn M. Hancock**, *1-Alkylamino-2-propanole und ihre p-Nitro- und p-Aminobenzoate.* Die größtenteils durch Hydrierung von Gemischen von Isopropanolamin, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, mit Ketonen in A. bei Ggw. von PtO_2 hergestellten 1-Alkylamino-2-propanole wurden nach den im vorst. Ref. angegebenen Rkk. in die p-Nitro- u. p-Aminobenzoathydrochloride übergeführt u. von letzteren die lokalanästhet. Wrkg. u. Toxizität bestimmt. — Bei den *1-Alkylamino-2-propanolen*, $RNH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, bedeuten die 2 auf den Kp. folgenden Zahlen n_D^{25} u. $D.^{25}_{25}$ u. die Zahl nach den Pikraten deren F.; die von unsymm. Ketonen stammenden Aminoalkohole gaben Gemische von diastereomeren Pikraten, die über mehrere Grade hin schmelzen, so daß deren F. weggelassen ist. R = *Isopropyl*, $C_6H_{15}ON$, Kp.$_{22}$ 75,5—76°, 1,4322, 0,8721; *Pikrat*, $C_{12}H_{18}O_8N_4$, 129—131; *sek.Butyl*, $C_7H_{17}ON$, Kp.$_8$ 70—71°, 1,4376, 0,8734; *3-Pentyl*, $C_8H_{19}ON$, Kp.$_{19}$ 96—96,5°, 1,4408, 0,8734; *Pikrat*, $C_{14}H_{22}O_8N_4$, 130 bis 131; *2-[4-Methylpentyl]*, $C_9H_{21}ON$, Kp.$_{20}$ 106—106,5°, 1,4392, 0,8610; *2-Heptyl*, $C_{10}H_{23}ON$, Kp.$_{20}$ 123,5—124,5°, 1,4432, 0,8639; *4-Heptyl*, $C_{10}H_{23}ON$, Kp.$_{21}$ 119—119,5°, 1,4429, 0,8640; *Pikrat*, $C_{16}H_{26}O_8N_4$, 124—126; *2-Octyl*, $C_{11}H_{25}ON$, Kp.$_{19}$ 136—137°, 1,4452, 0,8617; *5-Nonyl*, $C_{12}H_{27}ON$, Kp.$_{16}$ 135—137°, 1,4458, 0,8634; *Pikrat*, $C_{18}H_{30}O_8N_4$, 115—116; *4-[2.6-Dimethylheptyl]*, $C_{12}H_{27}ON$ (I), Kp.$_{21}$ 130—131,5°, 1,4420, 0,8532, ist erhalten durch Hydrierung von *1-[4-(2.6-Dimethylheptyliden)-amino]-2-propanol*, $C_{12}H_{25}ON$, Kp.$_{20}$ 124—125°, 1,4487, 0,8676, in A. bei 50—60° in Ggw. von PtO_2; *Pikrat von* I, $C_{18}H_{30}O_8N_4$, 136—138; *6-Hendecyl*, $C_{14}H_{31}ON$, Kp.$_{17}$ 160—161°, 1,4488, 0,8579; *Pikrat*, $C_{20}H_{34}O_8N_4$, 95—97; *5-[2.8-Dimethylnonyl]*, $C_{14}H_{31}ON$ (II), Kp.$_{20}$ 154—155°, 1,4470, 0,8543, dargestellt durch Hydrierung von *5-Methyl-2.2-diisoamyloxazolidin*, $C_{14}H_{29}ON$, aus Isopropanolamin u. Diisoamylketon in sd. Bzl., Kp.$_{19}$ 140—141,5°, 1,4449, 0,8691; *Pikrat von* II, $C_{20}H_{34}O_8N_4$, 127—128,5; *7-Tridecyl*, $C_{16}H_{35}ON$, Kp.$_{1,5}$ 133—134°, 1,4509, 0,8561; *Pikrat*, $C_{22}H_{38}O_8N_4$, 83,5—85,5; *8-Pentadecyl*, $C_{18}H_{39}ON$, Kp.$_1$ 163—166°, 1,4530, 0,8571; *Pikrat*, $C_{24}H_{42}O_8N_4$, 67—68,5; *10-Nonadecyl*, $C_{22}H_{47}ON$, *Hydrochlorid*, $C_{22}H_{48}ONCl$, 109—110,5; *Pikrat*, $C_{28}H_{50}O_8N_4$, 71,5—72,5; *Cyclohexyl*, $C_9H_{19}ON$, F. 44—47°, Kp.$_{20}$ 126—126,5°, 1,4572 (unterkühlt), — *Hydrochlorid*, $C_9H_{20}ONCl$, 161—163; *Pikrat*, $C_{15}H_{22}O_8N_4$, 139,5—140,5; *4-Methylcyclohexyl*, $C_{10}H_{21}ON$, Kp.$_{21}$ 133—133,5°, 1,4710, 0,9388; *Pikrat*, $C_{16}H_{24}O_8N_4$, 123—125; u. *Isoamyl*, $C_8H_{19}ON$, Kp.$_{19}$ 105,5—106°, 1,4368, 0,8596; *Pikrat*, $C_{14}H_{22}O_8N_4$, 113—115. — Die *p-Nitrobenzoesäure-[1-alkylamino-2-propyl]-esterhydrochloride*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NHR$; HCl, sind, wenn aus 1-Alkylamino-2-propanolen aus unsymm. Ketonen stammend, infolge ihrer 2 asymm. C-Atome Gemische von 2 Diastereoisomeren, deren verschied. Formen teilweise isoliert wurden. R = *Isopropyl*, $C_{13}H_{19}O_4N_2Cl$, F. 200—201°; *sek. Butyl*, $C_{14}H_{21}O_4N_2Cl$, F. 176—178° (höherschmelzendes Isomeres); *3-Pentyl*, $C_{15}H_{23}O_4N_2Cl$, F. 171—172°; *2-[4-Methylpentyl]*, $C_{16}H_{25}O_4N_2Cl$, F. 177—179° (höherschmelzende Form); *4-Heptyl*, $C_{17}H_{27}O_4N_2Cl$, F. 153—155°; *5-Nonyl*, $C_{19}H_{31}O_4N_2Cl$, F. 118—120°, wird wieder fest u. schmilzt dann bei 139—140°; *4-[2.6-Dimethylheptyl]*, $C_{19}H_{31}O_4N_2Cl$, F. 181—183°; *6-Hendecyl*, $C_{21}H_{35}O_4N_2Cl$, F. 128—130°; *5-[2.8-Dimethylnonyl]*, $C_{21}H_{35}O_4N_2Cl$, F. 151,5 bis 152,5°; *7-Tridecyl*, $C_{23}H_{39}O_4N_2Cl$, F. 143—144°; *8-Pentadecyl*, $C_{25}H_{43}O_4N_2Cl$, F. 105 bis 106,5°; *10-Nonadecyl*, $C_{29}H_{51}O_4N_2Cl$, F. 105—106,5°; *Cyclohexyl*, $C_{16}H_{23}O_4N_2Cl$, F. 208 bis 209°; *4-Methylcyclohexyl*, $C_{17}H_{25}O_4N_2Cl$, F. 171—173°; u. *Isoamyl*, $C_{15}H_{23}O_4N_2Cl$, F. 133—136°. — *p-Aminobenzoesäure-[1-alkylamino-2-propyl]-esterhydrochloride*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NHR$; HCl, mit R = *Isopropyl*, $C_{13}H_{21}O_2N_2Cl$, F. 168—169°; *sek. Butyl*, $C_{14}H_{23}O_2N_2Cl$, F. 165—168°; *3-Pentyl*, $C_{15}H_{25}O_2N_2Cl$, F. 94—95° Zers.; *2-[4-Methylpentyl]*, $C_{16}H_{27}O_2N_2Cl$, F. 201—203°; *4-Heptyl*, $C_{17}H_{29}O_2N_2Cl$, F. 148—150°; *5-Nonyl*, $C_{19}H_{33}O_2N_2Cl$, F. 133—134°; *4-[2.6-Dimethylheptyl]*, $C_{19}H_{33}O_2N_2Cl$, Krystalle

(aus Aceton), F. 183—184°; aus A. + Ae. kryst. eine isomorphe Form vom F. 100—105°, die wieder fest wird u. dann bei 181—183° schmilzt; *6-Hendecyl*, $C_{21}H_{37}O_2N_2Cl$, F. 107 bis 109°; *5-[2.8-Dimethylnonyl]*, $C_{21}H_{37}O_2N_2Cl$, F. 89—91°; *8-Pentadecyl*, $C_{25}H_{45}O_2N_2Cl$, F. 131—133°; *Cyclohexyl*, $C_{16}H_{25}O_2N_2Cl$, F. 186—187,5°, eine isomorphe Form kryst. aus A. + Ae. mit F. 135—140°, wird wieder fest u. schmilzt dann bei 183—185°; *4-Methylcyclohexyl*, $C_{17}H_{27}O_2N_2Cl$, F. 161—163°; u. *Isoamyl*, $C_{15}H_{25}O_2N_2Cl$, F. 150—151°. — *5'-Methylspiro-[cyclohexan-1.2'-oxazolidin]*, $C_9H_{17}ON$, durch 2std. Kochen von Isopropanolamin mit Cyclohexanon in Bzl., Kp.$_{19}$ 95—96°, n_D^{25} = 1,4697, $D.^{25}_{25}$ = 0,9793; wird von W. schnell hydrolysiert. — *p-Aminobenzoesäure-[1-cyclohexylamino-2-propyl]-esterglykolat*, $C_{18}H_{28}O_5N_2$, Krystalle mit 1 H_2O aus verd. A., F. 96—98°; die anästhet. Wrkg. wie auch die des folgenden Glykolats ist angegeben. — *p-Aminobenzoesäure-[1-(4-{2.6-dimethylheptyl}-amino)-2-propyl]-ester*, $C_{19}H_{32}O_2N_2$, Krystalle aus Pentan, F. 49,5 bis 50,5°; *Glykolat*, $C_{21}H_{36}O_5N_2$, Krystalle aus A. + Ae., F. 115—117°. — *1-Cyclohexylamino-2-propanolphenylurethanhydrochlorid*, $C_{16}H_{25}O_2N_2Cl$, F. 192—193°, die lokalanästhet. Wrkg. ist angegeben. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1453—56. Sept. 1944.) Behrle

J. H. Wood, C. S. Colburn jr., Lucile Cox und **H. C. Garland**, *2.5-Dioxy-p-benzoldiessigsäure und verwandte Verbindungen aus p-Benzochinon*. Behandeln von *p-Benzochinon* (I) mit Cyanessigsäureäthylester in A. + konz. NH_3 ergibt neben Hydrochinon *2.5-Dioxybenzol-1.4-bis-[malonsäureäthylesternitril]*, $C_{16}H_{16}O_6N_2$ (II), Krystallisation aus heißem Eisessig liefert schwarzblaue Krystalle, bei raschem Abkühlen entstehen oft kleine purpurrote Krystalle, F. 278—278,5°, korr., wenig lösl. in Eisessig, unlösl. in W., A. u. Benzol. Entsprechend entstehen aus I mit Malonitril die *Verb.* $C_{12}H_6O_2N_4$ (III), schmilzt oberhalb 350°, u. aus I mit Cyanacetamid schwarze, oberhalb 350° schmelzende Nadeln (IV). — *2.5-Dioxybenzol-1.4-diessigsäure*, $C_{10}H_{10}O_6$ (V), aus II, III oder IV mit sd. konz. HCl, Nadeln aus W., F. 233°; *Diäthylester*, $C_{14}H_{18}O_6$, Platten aus verd. A., F. 151—151,5°, korr.; *Di-γ-lacton*, $C_{10}H_6O_4$, aus V beim Erhitzen über den F. oder besser durch Erwärmen mit Acetanhydrid u. Bzl. auf 80°, Nadeln aus A., F. 281—282°. — *3.6-Diketo-1.4-cyclohexadien-1.4-diessigsäure*, $C_{10}H_8O_6$, aus V mit Chromschwefelsäure, gelbe Platten aus A., F. 185°, gibt bei der Red. mit Na-Hydrosulfit V. — *2.5-Dimethoxybenzol-1.4-diessigsäure*, aus V mit Dimethylsulfat u. NaOH, Krystalle aus W., F. 242 bis 243°; Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ liefert 2.5-Dimethoxyterephthalsäure. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1540—42. Sept. 1944. Knoxville, Univ. of Tennessee.) Behrle



II

G. O. Doak, H. G. Steinman und **Harry Eagle**, *Aminoarsenosobenzoesäuren*. IX. Mitt. der Reihe: „*Die Darstellung von Phenylarsenoxyden*". (VIII. vgl. J. Amer. chem. Soc. **66**. [1944.] 197). Nach bekannten Verff. wurden dargestellt die *x-Arsono-y-nitrobenzoesäuren*, $O_2N{\cdot}C_6H_3(CO_2H){\cdot}AsO(OH)_2$, mit x = *3*, y = *2*, *saures Na-Salz*, $NaC_{14}H_{11}O_{14}N_2As_2$, Platten, F. 228°; x = *4*, y = *2*, *saures K-Salz*, $KC_{14}H_{11}O_{14}N_2As_2$, Prismen, sintert bei 319°; x = *2*, y = *6*, $C_7H_6O_7NAs$, Nadeln, F. 305° Zers.; x = *2*, y = *3*, $C_7H_6O_7NAs{\cdot}H_2O$, Nadeln aus W., explodiert zwischen 280° u. 295°; x = *4*, y = *3*, $C_7H_6O_7NAs{\cdot}H_2O$, Platten, F. 244—245°; x = *3*, y = *5*, *saures K-Salz*, $KC_{14}H_{11}O_{14}N_2As_2$, Prismen, die oberhalb 360° schmelzen; x = *2*, y = *5*, $C_7H_6O_7NAs$, Nadeln, F. 331° Zers.; x = *2*, y = *4*, *Na-Salz*, $NaC_7H_5O_7NAs{\cdot}H_2O$, Nadeln, die oberhalb 360° schmelzen; x = *2*, y = *4*, $C_7H_6O_7NAs$, Nadeln, F. 344,5°; x = *3*, y = *4*, $C_7H_6O_7NAs$, H_2O, Würfel, F. 240,5—241,5°. *5-Nitro-m-toluolarsonsäure*, $C_7H_8O_5NAs$, blaßgelbe Nadeln aus W., F. 307°. — Ferner die *x-Arsono-y-aminobenzoesäuren* mit x = *3*, y = *2*, *saures Na-Salz*, $NaC_{14}H_{15}O_{10}N_2As_2{\cdot}H_2O$, Platten oder Nadeln, F. 256,5°, fluoresciert in wss. Lsg. (wie auch die beiden folgenden Säuren); x = *4*, y = *2*, $C_7H_8O_5NAs$, Prismen, die oberhalb 360° schmelzen; x = *5*, y = *2*, $C_7H_8O_5NAs{\cdot}H_2O$, Nadeln, F. 246—248° Zers.; oberhalb 360° schmelzen die ohne Krystallwasser krystallisierenden Isomeren mit x = *2*, y = *6*, Nadeln; x = *2*, y = *3*, Prismen; x = *4*, y = *3*, Nadeln, fluoresciert in wss. Lsg.; x = *2*, y = *5*, Platten; x = *2*, y = *4*, Nadeln; u. x = *3*, y = *4*, Nadeln; bei 240° schmilzt x = *3*, y = *5*, $C_7H_8O_5NAs$, Nadeln. — Ferner die *x-Dichlorarsinoso-y-aminobenzoesäurehydrochloride* mit x = *3*, y = *2*, $C_7H_7O_2NCl_2As{\cdot}H_2O$, Nadeln, F. 124—124,5°; x = *4*, y = *2*, $C_7H_7O_2NCl_3As$, Prismen, F. 195°; x = *5*, y = *2*, $C_7H_7O_2NCl_3As$, Prismen, F. 120—121°; x = *2*, y = *6*, $C_7H_7O_2NCl_2As$, Platten, F. 176° (nach dem Verf. von Morgan u. Hamilton, J. Amer. chem. Soc. **66**. [1944.] 874), 195°; x = *2*, y = *3*, $C_7H_7O_2NCl_3As$, Nadeln, sintert bei 149—150°; x = *4*, y = *3*, $C_7H_7O_2NCl_3As$, Nadeln, F. 220°; x = *3*, y = *5*, $C_7H_7O_2NCl_3As{\cdot}H_2O$, Nadeln, F. 221—222°; x = *2*, y = *5*, $C_7H_7O_2NCl_3As{\cdot}H_2O$, Prismen, F. 187° (nach Morgan u. Hamilton), 219°; x = *2*, y = *4*, $C_7H_7O_2NCl_3As$, Platten, F. 191,5°; u. x = *3*, y = *4*, $C_7H_7O_2NCl_3As{\cdot}H_2O$, Nadeln, F. 215°. — Ferner die *x-Arsenoso-y-amino-*

benzoesäuren mit x = *3*, y = *2*, $C_7H_6O_3NAs \cdot H_2O$, amorph, F. 188—189°; x = *4*, y = *2*, $C_7H_6O_3NAs$, amorph, schmilzt oberhalb 360°; x = *2*, y = *6*, $C_7H_6O_3NAs \cdot H_2O$, amorph, F. 214°; x = *2*, y = *3*, $C_7H_6O_3NAs$, Nadeln, F. 151—152°; x = *4*, y = *3*, $C_7H_6O_3NAs \cdot H_2O$, amorph, F. 225—226°; x = *2*, y = *5*, $C_7H_6O_3NAs \cdot H_2O$, Platten, F. 205° (nach Morgan u. Hamilton), 239—240° Zers.; x = *2*, y = *4*, $C_7H_6O_3NAs \cdot H_2O$, Platten, F. 167°, fluoresciert in wss. Lsg.; u. x = *3*, y = *4*, $C_7H_6O_3NAs \cdot H_2O$, amorph, F. 221 bis 222°. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 719—21. Mai 1945. Baltimore 5, Md., Johns Hopkins Hosp.) Behrle

Noel F. Albertson und **R. O. Clinton**, *Eine neue Synthese von p-Aminothiolbenzoesäure-2-diäthylaminoäthylester.* Kochen von Thioharnstoff mit β-Chlortriäthylaminhydrochlorid in A. (6 Stdn.) liefert *β-[Diäthylamino]-äthylisothiuroniumchloridhydrochlorid*, $C_7H_{19}N_3Cl_2S$, Krystalle aus A. + Ae., F. 194—195°. Gibt bei der Hydrolyse mit warmem verd. NaOH *β-[Diäthylamino]-äthanthiol*, $C_6H_{15}NS$ (**I**), Fl. von brechenerregendem Geruch, $Kp._{32}$ 74°; n_D^{20} = 1,4670; *Hydrochlorid*, $C_6H_{15}NS \cdot HCl$, Nadeln aus A. + Ligroin, F. 172—173°. **I** entsteht auch beim ½std. Kochen von β-Chlortriäthylamin (**II**) mit Thioharnstoff; intermediär bildet sich *β-[Diäthylamino]-äthylisothiuroniumchlorid*, $C_7H_{18}N_3ClS$, Nadeln, F. 192—194° Zers. Weniger gut ist die Darst. von **I** durch die Rk. von sd. alkohol. NaHS mit **II**. Bei Durchführen der Rk. unter Verwendung von überschüssigem **II** unterhalb 25° erhält man als Hauptprod. das sonst nur in geringer Menge entstehende *Bis-[β-(diäthylamino)-äthyl]-sulfid*, $C_{12}H_{28}N_2S$ (**III**), $Kp._{0,4}$ 64°; n_D^{20} = 1,4740, absorbiert rasch CO_2 aus der Luft u. wird halbfest; *Dihydrochlorid*, $C_{12}H_{28}N_2S \cdot 2HCl$, F. 252—254° Zers. — *p-Nitrothiolbenzoesäure-β-diäthylaminoäthylesterhydrochlorid*, $C_{13}H_{19}O_3N_2ClS$, aus **III** u. p-Nitrobenzoylchlorid in Bzl., Prismen aus A. + PAe., F. 166—168°. Gibt bei der Red. mit Fe-Pulver nach Hansen u. Fosdick (J. Amer. chem. Soc. **55**. [1933.] 2872; A. P. 2 090 756) *p-Aminothiolbenzoesäure-β-diäthylaminoäthylester* (*Thiocain*), $C_{13}H_{20}ON_2S$, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 75,0 bis 75,5°, in einem Falle F. 52—52,5°; *Dihydrochlorid*, $C_{13}H_{20}ON_2S \cdot 2$ HCl, hellgelbe hygroskop. Nadeln, F. 173—175°; die 0,5%ig. wss. Lsg. zeigt bei 25° p_H 2,15; *Phosphat*, $C_{13}H_{20}ON_2S \cdot H_3PO_4$, Nadeln oder Prismen, F. 170—170,5°; die 0,5%ig. wss. Lsg. zeigt bei 25° p_H 4,85; *Citrat*, $C_{13}H_{20}ON_2S \cdot C_6H_8O_7$, Prismen, F. 165—166° Zers.; die 0,3%ig. wss. Lsg. zeigt bei 25° p_H 3,90; *Tartrat*, $C_{13}H_{20}ON_2S \cdot C_4H_6O_6$, Nadeln, F. 79—80°; die 0,5%ig. wss. Lsg. zeigt bei 25° p_H 3,68. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1222—23. Juli 1945. Rensselaer, N. Y., Winthrop Chem. Co.) Behrle

Elkan R. Blout und **Dorothy C. Silverman**, *Die katalytische Reduktion von Nitrozimtsäure und ihren Estern.* Es gelang, in Raney-Ni (Raney, A. P. 1 628 190 [1927]; Covert u. Adkins, J. Amer. chem. Soc. **54**. [1932.] 4116) einen Katalysator zu finden, der aromat. NO_2-Gruppen von Doppelbindungen hydriert, die mit einem Benzolring verknüpft sind. So nehmen *m-* u. *p-Nitrozimtsäuren* u. schneller ihre *Methylester* in alkohol. Suspension beim Schütteln mit Raney-Ni unter einem H-Druck von 2—3 at bei 20—30° 3 Mol H auf, wonach die Reaktionsgeschwindigkeit (nach Red. der NO_2-Gruppe) auf 0,3—0,01 des früheren Werts absinkt. Bei *o-Nitrozimtsäure* u. ihrem *Methylester* muß nach Aufnahme von 3 H_2 abgestoppt werden, denn bei weiterer Hydrierung erhält man in 80% Ausbeute *Hydrocarbostyril*, C_9H_9ON. — Es wurden aus den Nitrozimtsäuren bzw. ihren Methylestern erhalten *p-Aminozimtsäure*, F. 175—176° Zers., korr., *N-Benzoylderiv.*, F. 279—280° Zers., korr., sowie ihr *Methylester*, F. 125 bis 127°; *N-Benzoylderiv.*, $C_{17}H_{15}O_3N$, F. 187,5—188°, korr.; *p-Amino-α-methylzimtsäure*, $C_{10}H_{11}O_2N$, F. 197—198° Zers., korr., *N-Benzoylderiv.*, $C_{17}H_{15}O_3N$, F. 239—240°, korr.; *m-Aminozimtsäure*, F. 181,5—183°, korr.; *N-Benzoylderiv.*, F. 232—234°, korr., sowie ihr *Methylester*, F. 77—79,0°, korr.; *N-Benzoylderiv.*, $C_{17}H_{15}O_3N$, F. 144—146°, korr.; u. *o-Aminozimtsäure*, F. 157—159° Zers., korr.; *N-Benzoylderiv.*, F. 266—269°, korr., sowie ihr *Methylester*, F. 65—67°, korr.; *N-Benzoylderiv.*, $C_{17}H_{15}O_3N$, F. 176—177°, korr. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1442—43. Sept. 1944. Cambridge, Mass., Polaroid Corp.) Behrle

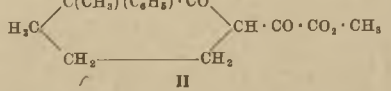
H. J. Barber und **R. Slack**, *Die Darstellung einiger Stilbenderivate.* Teil III. (Vgl. Barber, Slack u. Woolman, J. chem. Soc. [London] **1943**. 99; Barber u. Slack, C. **1945**. I. 387.) Es wurden einige Alkylstilbendiamidine $H_2N \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CR:CR' \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$, also höhere Homologe des trypanocid wirkenden 4.4'-Diamidinostilbens (Stilbamidin), hergestellt. — *Hexabrom-γ.δ-diphenyl-n-hexan*, $C_{18}H_{16}Br_6$, aus festem (Meso-) *γ.δ*-Diphenyl-n-hexan mit Br in sd. Eisessig neben der 4.4'-Dibromverb. sowie ebenso aus fl. (rac.) *γ.δ*-Diphenyl-n-hexan, Krystalle aus Eisessig, F. 215° Zers. — *4.4'-Dibrom-γ.δ-diphenyl-n-hexan*, $C_{18}H_{20}Br_2$, am besten aus obiger Mesoverb. mit Br in sd. Chlf., Krystalle aus Eisessig, F. 170—172°. Daraus mit $Cu(CN)_2$ in sd. Chinolin *4.4'-Dicyan-γ.δ-diphenyl-n-hexan*, $C_{20}H_{20}N_2$, Krystalle aus Eisessig, F. 193°. Gibt in Chlf. über das Iminoätherhydrochlorid nach Erwärmen mit NH_4-Isäthionat in verd. A. *4.4'-Diamidino-*

γ.δ-diphenyl-n-hexanisäthionat, $C_{22}H_{32}O_2N_4S_2$. — *4-Brom-α-acetylbenzylcyanid*, $C_{10}H_8ONBr$ = $BrC_6H_4 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CN$, beim Erhitzen von p-Brombenzylcyanid mit Essigester in Ggw. von $NaOC_2H_5$ (4 Stdn.), Platten aus Bzl., F. 134°. Gibt mit H_2O_2 in Eisessig bei 100° *2.5-Diketo-3.4-bis-[p-bromphenyl]-3.4-dicyan-n-hexan*, $C_{20}H_{14}O_2N_2Br_2$, Krystalle aus Eisessig, F. 225°. — *p-Cyanpropiophenonhydrazon*, $C_{10}H_{11}N_3 = NC \cdot C_6H_4 \cdot C(C_2H_5):N \cdot NH_2$, aus p-Cyanpropiophenon u. Hydrazinhydrat in sd. A., F. 80—81°, unbeständig. Liefert erst mit HgO in Ligroin, dann mit SO_2 bei 0° u. Erhitzen des gelben amorphen Körpers auf 120° *α.β-Diäthyl-4.4'-dicyanstilben*, $C_{20}H_{18}N_2$ (I), Nadeln aus A., F. 216°. — *p-Bromacetophenonhydrazon*, $C_8H_9N_2Br$, F. 164°, unbeständig. — *p-Cyanacetophenonhydrazon*, $C_9H_9N_3$, F. 73—74°. — *α.β-Diäthyl-4.4'-diamidinostilben*, das Dihydrochlorid entsteht aus I über den bei 98—100° schmelzenden Iminoäthyläther. — *4.4'-Dibromtolan*, $C_{14}H_8Br_2$, aus 4.4'.α.β-Tetrabrom-α.β-diphenyläthan in sd. A., Krystalle aus Chlf. oder Dioxan, F. 182—184°. Gibt beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 u. Eisessig *4.4'-Dibromdesoxybenzoin*, $C_{14}H_{10}OBr_2$ (II), Krystalle aus Eisessig, F. 137°; *Semicarbazon*, $C_{15}H_{13}ON_3Br_2$, F. 210—212°. — *1.2-Bis-[p-bromphenyl]-propanol-2*, $C_{15}H_{14}OBr_2$, aus II u. CH_3MgJ in Ae., F. 62°. Daraus mit $KHSO_4$ bei 189—190° *trans-4.4'-Dibrom-α-methylstilben*, $C_{15}H_{12}Br_2$, F. 136—137°, neben der entsprechenden *cis-Form*, $C_{15}H_{12}Br_2$, Prismen aus Methanol, F. 73,5°. — *α-Methyl-4.4'-dicyanstilben*, $C_{17}H_{12}N_2$, beim Kochen von 4.4'-Dibrom-α-methylstilben mit $Cu(CN)_2$ in Chinolin, Krystalle aus Eisessig, F. 153—155°. Daraus über das Iminoäthylätherhydrochlorid *α-Methyl-4.4'-diamidinostilben* als *Dihydrochlorid*, $C_{17}H_{18}N_4 \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$, blaßgelbe Krystalle aus verd. HCl. — *1.2-Bis-[p-bromphenyl]-butanol-2*, Öl, das bei der Dest. W. abspaltet. Daraus *4.4'-Dibrom-α-äthylstilben*, $C_{16}H_{14}Br_2$ (cis + trans-Form), $Kp._{0,3}$ 183—185°. — *α-Äthyl-4.4'-dicyanstilben*, $C_{18}H_{14}N_2$, *trans-Form*, Krystalle aus A., F. 126—128°; *cis-Form*, Krystalle aus Eisessig oder Ligroin, F. 90—92°. — *trans-α-Äthyl-4.4'-diamidinostilben*, *Dihydrochlorid* $C_{18}H_{20}N_4 \cdot 2HCl \cdot H_2O$. — *4.4'-Dibrom-α-methyldesoxybenzoin*, $C_{15}H_{12}OBr_2$, aus II mit CH_3J in $NaOC_2H_5$-Lsg., Krystalle aus Methanol, F. 69 bis 70°. — *2.3-Bis-[p-bromphenyl]-butanol-2*, $C_{16}H_{16}OBr_2$, F. 85—90°. — *4.4'.β.γ-Tetramethyl-β.γ-diphenyl-n-butan*, F. 182—185° Zers. — *cis-4.4'-Dibrom-α.β-dimethylstilben*, F. 86°. — *4.4'-Dibrom-α-äthyldesoxybenzoin*, $C_{16}H_{14}OBr_2$, Krystalle aus Methanol, F. 52°. — *3.4-Bis-[p-bromphenyl]-hexanol-3*, $C_{18}H_{20}OBr_2$, kann als Meso- u. rac. Form vorkommen, existiert in 2 Modifikationen, blaßgelbes Glas u. Nadeln aus Ligroin, F. 160°. — *trans-4.4'-Dibrom-α.β-diäthylstilben*, $C_{18}H_{18}Br_2$, F. 123°. — *α.β-Diäthyl-4.4'-dicyanstilben*, F. 214—216°. — *4.4'.γ.δ-Tetrabrom-γ.δ-diphenyl-n-hexan*, $C_{18}H_{18}Br_4$, Krystalle aus viel Eisessig, F. 170° Zers. — *4.4'-Dibrom-α-benzyldesoxybenzoin*, $C_{21}H_{16}OBr_2$, Krystalle aus A., F. 100—102°. (J. chem. Soc. [London] **1944**. 612—15. Nov. Dagenham, May & Baker Ltd.) Behrle

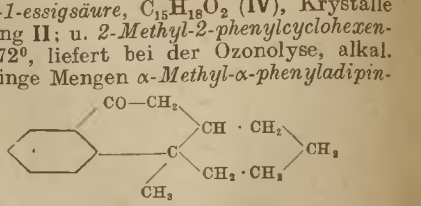
Margaret K. Seikel und **Margaret F. Pierson**, *4- und 4'-Aminodiphenyl-2-carbonsäuren*. Die Spaltung von *2-Aminofluorenon* mit KOH in Diphenyläther (Huntress u. Seikel, C. **1939**. II. 847) wird wiederholt bes. im Hinblick auf die Isolierung u. Trennung der beiden Reaktionsprodd., der *4'-Aminodiphenyl-2-carbonsäure*, $C_{13}H_{11}O_2N$ (I), Platten aus 66%ig. A. oder 25%ig. Essigsäure oder 50%ig. Aceton, F. 217,5—218,5° Zers., u. der *4-Aminodiphenyl-2-carbonsäure* (II), Platten aus 50%ig. A. oder besser aus 25%ig. Essigsäure, F. 182,5—183°. Bei dem von Kühling (Ber. dtsch. chem. Ges. **29**. [1896.] 166) für I angegebenen F. 106—110° muß ein Druckfehler vorliegen. Die im Beilstein (Hptw. Bd. **14**., S. 539) als II angesprochene Säure von Diels (Ber. dtsch. chem. Ges. **34**. [1901]. 1766) ist I gewesen. Der Ringschluß von II mit konz. H_2SO_4 zu 2-Aminofluorenon vollzieht sich leichter als der von I. Die Konst. von I u. II wurde durch Überführung über die Diazoverbb. in die entsprechenden Oxysäuren bewiesen. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1072—74. Juli 1945. Wellesley, Mass., Wellesley Coll.) Behrle

Melvin S. Newman und **Morris D. Farbman**, *Die Synthese von hydroaromatischen Verbindungen, die angulare Gruppen enthalten*. I. Mitt. *Hydrophenanthrenreihe*. Einleiten von Cl in die Suspension von Cyclohexanon in W. lieferte *2-Chlorcyclohexanon-1*, $Kp._{14-15}$ 90—91°, das mit $C_6H_5 \cdot MgBr$ in Ae. + Bzl. überging in *2-Phenylcyclohexanon-1*, F. 53 bis 55°, $Kp._{5-6}$ 136—137°. Daraus mit $NaNH_2$ u. dann mit CH_3J in Ae. + Bzl. *2-Methyl-2-phenylcyclohexanon-1*, $C_{13}H_{16}O$ (I), $Kp._1$ 95,5—96,5°, $n_D^{20} = 1{,}5357$; *Semicarbazon*, $C_{14}H_{19}ON_3$, F. 207—208° Zers., *Methylglyoxalatderiv.*, $C_{16}H_{18}O_4$ (II), Gemisch von Stereoisomeren, F. 99—103°; ein reines Isomeres schmolz bei 117,4—117,9°. — *2-Methyl-2-phenylcyclohexanol-1-essigsäure-1-äthylester*, $C_{17}H_{24}O_3$ (III), aus I u. Bromessigester, viscose Fl., $Kp._{ca.0,5}$ 135°, $n_D^{20} = 1{,}5278$; *freie Säure*, $C_{15}H_{20}O_3$, Krystalle aus Bzl., F. 144,4—144,8°. — Wasserabspaltung aus III mittels $SOCl_2$ u. Pyridin lieferte ein Gemisch der fl. Äthylester der beiden folgenden Säuren, $C_{17}H_{22}O_2$, bei dessen Hydrolyse

erhalten wurde *2-Methyl-2-phenylcyclohexyliden-1-essigsäure*, $C_{15}H_{18}O_2$ (**IV**), Krystalle aus PAe., F. 119—121°, gibt bei der Ozonspaltung **II**; u. *2-Methyl-2-phenylcyclohexen-1-yl-1-essigsäure*, $C_{15}H_{18}O_2$, viscose Fl., $Kp._2$ 172°, liefert bei der Ozonolyse, alkal. Hydrolyse u. Spaltung mit H_2 (+Pd-$CaCO_3$) geringe Mengen *α-Methyl-α-phenyladipin-*



II



VI

säure (vgl. nachst. Ref.). — Hydrierung von **IV** in Eisessig über PtO_2 ergab ein bei 101—114° schmelzendes Gemisch von stereoisomeren *2-Methyl-2-phenylcyclohexan-1-essigsäuren*, $C_{15}H_{20}O_2$ (**V**), aus dem eine bei 131° schmelzende Form rein erhalten wurde. — *9-Keto-4a-methyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydrophenanthren*, $C_{15}H_{18}O$ (**VI**), durch Cyclisierung des Gemischs der Chloride von **V** in Bzl., wurde als Gemisch von Stereoisomeren gewonnen, aus dem über die Semicarbazone eines rein erhalten wurde, $Kp._{3-3,5}$ 152—153°, $n_D^{20} = 1{,}5694$, $n_D^{25} = 1{,}5672$; *Semicarbazon*, $C_{16}H_{21}ON_3$, Krystalle, F. 204—206° Zers. — *4a-Methyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydrophenanthren*, $C_{15}H_{20}$, durch Red. von **VI** nach Clemmensen, $Kp._{0,5-1}$ 98—100°, $n_D^{20} = 1{,}5528$, $n_D^{25} = 1{,}5508$. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1550—52. Sept. 1944. Columbus, Ohio State Univ.) Behrle

Melvin S. Newman und **Rex D. Closson**, *Die Synthese von hydroaromatischen Verbindungen, die angulare Gruppen enthalten.* II. Mitt. *Cyclopentanonaphthalinreihe.* (I. vgl. vorst. Ref.) *Hydratropaaldehyd*, aus β-Methyl-β-phenylglycidsäureäthylester durch Hydrolyse mit NaOH bei 45—50° u. Behandeln der freien Säure mit überhitztem Dampf bei 180°, $Kp._{21-22}$ 101—102°. *Oxim*, $Kp._{2-3}$ 114—115°, gibt bei Einw. von Acetanhydrid *Hydratroponitril*, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$, $Kp._{11}$ 107—110°; dessen Na-Verb. mit γ-Jodbutyronitril bei —78° in Ae. übergeht in *α-Methyl-α-phenyladiponitril*, $C_{13}H_{14}N_2 = NC \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CN$ (**I**), $Kp._1$ 150—160°. — *α-Methyl-α-phenyladipinsäure*, $C_{13}H_{16}O_4$, aus **I** mit sd. verd. H_2SO_4 + Essigsäure, Krystalle aus Bzl. + PAe., zeigt infolge Solvatation u. der Ggw. polymorpher Formen den unscharfen F. 68—75°, schmilzt nach dem Erhitzen im Vakuum (auf 78°) nach Wiederfestwerden bei 109—112°, gibt aus wss. Essigsäure Prismen vom F. 113,7—114,6°, korr. — *γ-Jodbutyronitril*, aus $Br[CH_2]_3 \cdot CN$ mit AgJ in Aceton, $Kp._{0,5-1}$ 73—74°. — *2-Imino-3-methyl-3-phenylcyclopentyl-1-cyanid*, $C_{13}H_{14}N_2$ (**II**), aus **I** mit $NaNH_2$ in sd. Bzl., Krystalle, F. 96—97°; *Acetiminoverb.*, $C_{15}H_{16}ON_2$, Krystalle aus Bzl., F. 144,7—145,1°, korr. — *2-Methyl-2-phenylcyclopentanon-1*, $C_{12}H_{14}O$ (**III**), beim Kochen von **II** mit verd. H_2SO_4 + Essigsäure, $Kp._{1-2}$ 90—98°; *Semicarbazon*, $C_{13}H_{17}ON_3$, F. 191,0—191,4°; *Benzalderiv.*, $C_{19}H_{18}O$, F. 91—91,7°. — *5-Methyl-1-phenyl-1-cyclopenten-1-essigsäure*, $C_{14}H_{16}O_2$, neben fl. Prodd. aus **III** mit Bromessigester, Krystalle aus PAe., F. 70,9—71,9°, korr. Gibt mit H_2 (+PtO_2) in Eisessig *2-Methyl-2-phenylcyclopentan-1-essigsäure*, $C_{14}H_{18}O_2$ (**IV**), als Gemisch von Stereoisomeren, $Kp._1$ 140—143°. — *4-Keto-1-methyl-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin*, $C_{14}H_{16}O$, entsteht als Gemisch von Stereoisomeren beim Erwärmen des Chlorids von **IV** mit $AlCl_3$ in Bzl. auf 50—60°, daraus wurde über die Semicarbazone ein reines Isomeres (**V**) erhalten, $Kp._1$ 109—111°, $n_D^{20} = 1{,}5650$; *Semicarbazon*, $C_{15}H_{19}ON_3$, Krystalle, F. 244—247° Zers.; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{20}H_{20}O_4N_4$, F. 221,8—222,2°, korr. — *1-Methyl-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin*, $C_{14}H_{18}$, durch Red. von **V** nach Clemmensen, $Kp._{11}$ 128—132°. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1553—55. Sept. 1944.) Behrle

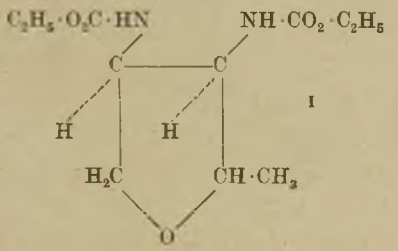
Eliahu Bograchov, *ω-Nitro-3-vinylpyren.* Kondensation von Pyren-3-aldehyd mit Nitromethan in Ggw. von methylalkohol. NaOH ergibt *3-[ω-Nitrovinyl]-pyren*, $C_{18}H_{11}O_2N$, rote Krystalle aus Aceton + Bzl., F. 177°, gibt in alkohol. Alkalien eine gelbe Lösung. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1612. Sept. 1944. Jerusalem, Hebräische Univ.) Behrle

Eliahu Bograchov, *1-Keto-9.10-dimethyl-1.2.3.4.5.11-hexahydropyren.* Erhitzen von 4-Keto-6.7-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren mit Bromessigsäuremethylester u. Zinkwolle in Bzl., Dehydratation des Reaktionsprod. mit P_2O_5 in sd. Bzl. u. Hydrolyse des Methylesters mit sd. 20%ig. methylalkohol. KOH liefert *6.7-Dimethyl-1.2-dihydrophenanthren-4-essigsäure*, $C_{18}H_{18}O_2$, F. 186°. Gibt mit H_2 (+Pd—$BaSO_4$) in Eisessig u. Kochen mit P_2O_5 in Toluol *1-Keto-9.10-dimethyl-1.2.3.4.5.11-hexahydropyren*, $C_{18}H_{18}O$, F. 160°. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1613. Sept. 1944. Jerusalem, Hebräische Univ.) Behrle

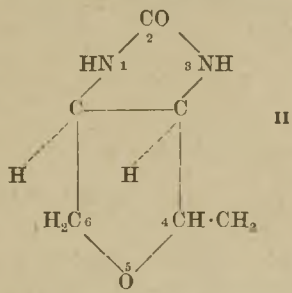
Klaus Hofmann u. **Anna Bridgwater**, *Furan- und Tetrahydrofuranderivate.* III. Mitt. *Die Synthese einiger 3.4-Diaminofuranderivate.* (Vgl. Hofmann, J. Amer. chem. Soc. **67**.

[1945.] 421.) Das aus der Säure mit $SOCl_2$ bei 70—80° dargestellte *2-Methylfurandicarbonsäure-3.4-dichlorid*, Kp.$_{25}$ 150—151°, in Ae. gibt mit NaN_3 in W. das kryst. *Diazid*, das beim Erhitzen mit absol. A. unter N_2 übergeht in *3.4-Bis-[carbäthoxylamino]-2-methylfuran*, $C_{11}H_{16}O_5N_2$, Nadeln aus Methanol bei —20°, F. 105—107°, korr. — *3.4-Bis-[carbobenzyloxyamino]-2-methylfuran*, $C_{21}H_{20}O_5N_2$, Nadeln aus Methanol, F. 122 bis 124°, korr. — Das Dichlorid des 3.4-Dicarboxyfuran-2-[ε-pentanol-(1)-acetats] gibt über das ölige Diazid mit sd. A. *3.4-Bis-[carbäthoxylamino]-furan-2-[ε-pentanol-(1)-acetat]*, Krystalle aus Methanol, F. 56—58°, korr., dessen Verseifung mit wss.-methylalkohol. NaOH *3.4-Bis-[carbäthoxylamino]-furan-2-[ε-pentanol-(1)]*, $C_{15}H_{24}O_6N_2$, Nadeln aus Ae. oder wss. Methanol, F. 80—82°, korr., liefert. — Das mit PCl_5 in Chlf. gewonnene *Furan-[dicarbonsäure-3.4-dichlorid]-[ε-n-valeriansäure-2-piperidid]* gibt mit NaN_3 in W. + Ae. das ölige Diazid, das beim Erhitzen mit absol. A. übergeht in *3.4-Bis-[carbäthoxylamino]-furan-[ε-n-valeriansäure-2-piperidid]*, $C_{20}H_{31}O_6N_3$, Krystalle aus Essigester, F. 89—91°, korr. — Ebenso mit Benzylalkohol in sd. Bzl. *3.4-Bis-[carbobenzyloxyamino]-furan-[ε-n-valeriansäure-2-piperidid]*, $C_{30}H_{35}O_6N_3$, Nadeln aus Methanol, F. 129—131°, korr. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 738—40. Mai 1945. Pittsburgh, Pa., Univ. of Pittsburgh.) Behrle

Klaus Hofmann u. **Anna Bridgwater**, *Furan- und Tetrahydrofuranderivate.* V. Mitt. *Die Synthese eines racemischen Hexahydro-2-oxo-4-methyl-1-furo-[3.4]-imidazols.* (Vgl. vorst. Ref.) Vorläufige Mitt. s. J. Amer. chem. Soc. **67**. 694. Hydrierung von 3.4-Bis-[carbäthoxylamino]-2-methylfuran mit H_2(+Pd-$BaSO_4$) in Eisessig ergibt neben anderen Prodd. *cis-3.4-Bis-[carbäthoxylamino]-2-methyltetrahydrofuran*, $C_{11}H_{20}O_5N_2$ (I), Nadeln aus Ae., F. 95—96°, korr. Die cis-Konfiguration ergibt sich aus der Leichtigkeit, mit der bei milder Hydrolyse mit 10% ig. wss. Lsg. von $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ auf dem Dampfbad unter Durchleiten von CO_2 (2 Stdn.) *2-Oxo-4-methylhexahydro-1-furo-[3.4]-imidazol*, $C_6H_{10}O_2N_2$ (II), erhalten wird, dessen beide Ringe daher auch in cis-Stellung stehen, Nadeln oder diamantartige Krystalle aus A., die sich ineinander umwandeln lassen, F. 235—238° (geschlossenes Röhrchen), korr., sublimierbar. Das Mol. von II mit cis-



I



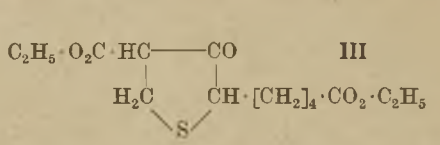
II

Stellung der Ringe kann in 2 rac. u. 4 opt.-akt. Formen existieren, II stellt eine der beiden Racemformen dar, es können aber kleine Mengen des anderen Stereoisomeren anwesend sein. Erhitzen von II mit wss. $Ba(OH)_2$ auf 130—140° im Rohr (20 Stdn.) führt zu *cis-3.4-Diamino-2-methyltetrahydrofuran* (III), *Sulfat*, $C_5H_{14}O_5N_2S$, Krystalle aus verd. Methanol, F. 270—275° Zers., korr.; gibt mit $COCl_2$ in wss. $NaHCO_3$ II. — Erhitzen von I mit starker $Ba(OH)_2$ auf 140° (6 Stdn.) ergibt II neben wenig III, erst verlängerte Hydrolyse bei 140° bewirkt vollständige Umwandlung zu III. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1165—67. Juli 1945. Pittsburgh, Pa., Univ. of Pittsburgh.) Behrle

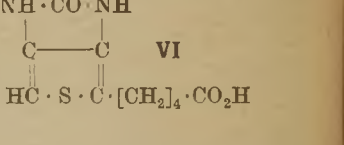
Lee C. Cheney und **J. Robert Piening**, *Die Synthese von 3-Aminothiophenen durch Aromatisierung von β-Ketoesteroximen.* Das aus dem Keton durch Kochen mit $NH_2 \cdot OH$; HCl u. $BaCO_3$ in A. (16 Stdn.) gewonnene *3-Oxo-2-[γ-phenoxypropyl]-tetrahydrothiophen-4-carbonsäureäthylesteroxim*, $C_{16}H_{21}O_4NS$, Nadeln aus 80% ig. A., F. 101°, korr., gibt beim Behandeln mit alkohol. HCl unter verschied. Bedingungen unter H_2O-Abspaltung u. Aromatisierung über das Hydrochlorid wechselnde Mengen an *3-Amino-2-[γ-phenoxypropyl]-thiophen-4-carbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{19}O_3NS$, cremefarbene Nadeln aus Methanol, F. 56—57°, korr., gibt beim Diazotieren u. Kuppeln mit β-Naphthol einen orangeroten Farbstoff; *Hydrochlorid*, $C_{16}H_{19}O_3NS \cdot HCl$, elfenbeinfarbene Krystalle aus Aceton, F. 163,5—164,5°, korr. — Entsprechend entsteht aus öligem *3-Oxo-2-[γ-(benzyloxy)-propyl]-tetrahydrothiophen-4-carbonsäureäthylesteroxim*, $C_{17}H_{23}O_4NS$, mit HCl in Ae. *3-Amino-2-[γ-(benzyloxy)-propyl]-thiophen-4-carbonsäureäthylesterhydrochlorid*, $C_{17}H_{21}O_3NS \cdot HCl$, Krystalle aus Methylisobutylketon + Ae., F. 121—125°, korr. —. Mit Hilfe dieser wahrscheinlich zur Synth. von 3-Aminothiophenen, -furanen u. -pyrrolen

allg. anwendbaren Rk. ließ sich auch die Konst. des durch Ringschluß von [2-Carbäthoxyäthyl]-[1.5-dicarbäthoxy-n-amyl]-sulfid erhaltenen Prod. (Formel III im folgenden Ref.) aufklären. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 729—31. Mai 1945. Detroit, Mich., Parke, Davis u. Co.) Behrle

Lee C. Cheney und **J. Robert Piening**, *Die Totalsynthese von 2.3.4.5-Tetradehydrobiotin.* Vorläufige Mitt. s. J. Amer. chem. Soc. **66**. [1944.] 1040. — *δ-Chlor-n-valeriansäureäthylester*, die Darst. aus [3-Chlorpropyl]-malonsäurediäthylester mit sd. alkohol. HCl nach Mellor (J. chem. Soc. [London] 79. [1901.] 132) wird ausführlich beschrieben, $Kp._8$ 83,5—85°, $n_D^{25} = 1{,}4355$. Gibt beim Kochen mit Na-Malonester in A. (21 Stdn.) über den *Triäthylester*, $C_{14}H_{24}O_6$, $Kp._4$ 165—170°, die *Pentan-1.1.5-tricarbonsäure*, $C_8H_{12}O_6$, Krystalle aus Ae. + PAe., F. 89—90°, korr. Daraus mit äquimol. Mengen SO_2Cl_2 in sd. Ae. *1-Chlorpentan-1.1.5-tricarbonsäure*, $C_8H_{11}O_6Cl$, Krystalle aus Ae. + PAe., F. 127° Zers., korr., die bei 130—150° übergeht in *α-Chlorpimelinsäure*, $C_7H_{11}O_4Cl$ (I), Krystalle aus W., F. 89—90°, korr. — *β-Mercaptopropionsäure* (II), neben wenig *β*-Dithiopropionsäure beim Erhitzen von *β*-Brompropionsäure erst mit Thioharnstoff in A., dann mit wss. NaOH u. $Na_2S \cdot 9\,H_2O$, $Kp._4$ 105—107°, $n_D^{20} = 1{,}4910$. — *[2-Carbäthoxyäthyl]-[1.5-dicarbäthoxy-n-amyl]-sulfid*, $C_{16}H_{28}O_6S = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, durch Kochen von I + II in NaOH (2 Stdn.) u. Verestern der öligen Säure mit sd. alkohol. H_2SO_4 oder besser direkt aus *β*-Brompropionsäure, Thioharnstoff u. I, $Kp._2$ 204—205°. Daraus mit 2 Mol trockenem $NaOC_2H_5$ in Bzl. *3-Ketotetrahydrothiophencarbonsäure-4-[δ-n-valeriansäure]-2-diäthylester*, $C_{14}H_{22}O_5S$ (III), dunkelrotes Öl, das bei langem Aufbewahren gelb wird u. über das *Cu-Salz*, $Cu(C_{14}H_{21}O_5S)_2$, hellgrüne Krystalle aus Ae. + PAe., F. 118,5—119,5°, korr., gereinigt war. III gibt mit alkohol. $FeCl_3$ intensive Rotfärbung. Das *Oxim von* III, $C_{14}H_{23}O_5NS$, gelbes Öl, liefert bei der Einw. von HCl in Ae. *3-Aminothiophencarbonsäure-4-[δ-n-valeriansäure]-2-diäthylester*, $C_{14}H_{21}O_4NS$ (IV), blaßgelbe Nadeln aus A., F. 43—44°, korr., neben dem *Monoäthylester-4*, $C_{12}H_{17}O_4NS$ (V), der auch durch selektive Verseifung von IV mit alkohol. KOH erhalten wurde, Nadeln aus W., F. 97—97,5°, korr. — *3-[Benzoylamino]-thiophen-[carbonsäure-4-äthylester]-[δ-n-valeriansäure]-2*, $C_{19}H_{21}O_5NS$, aus V u. Benzoylchlorid in Chlf. bei Ggw. von Dimethylanilin, Nadeln aus Ae. + PAe., F. 127,5—128°, korr. Daraus mit Hydrazinhydrat, alkohol. KOC_2H_5 u. Bzl. (16 Stdn. Kochen) *3-[Benzoylamino]-thiophen-[carbonsäure-4-hydrazid]-[δ-n-valeriansäure]-2*,



III

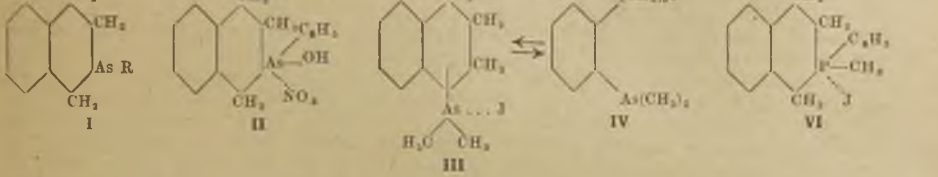


VI

$C_{17}H_{19}O_4N_3S$, Nadeln aus W., F. 140—141°. Gibt in Eisessig u. konz. HCl mit $NaNO_2$ das entsprechende *Azid*, $C_{17}H_{16}O_4N_4S$, zers. sich bei 99—100°, färbt sich beim Aufbewahren langsam rosa. Geht beim Kochen in A. über in *3-[Benzoylamino]-4-[carbäthoxylamino] thiophen-[δ-n-valeriansäure]-2*, $C_{19}H_{22}O_5N_2S$, Nadeln aus verd. A., F. 158 bis 159°, korr. Hydrolyse mit sd. methylalkohol. KOH u. Behandeln der unter N_2 geschützten Lsg. des freien Diamins in W. mit $COCl_2$ ergibt *2'-Keto-3.4-imidazolinothiophen-[δ-n-valeriansäure]-2* (*2.3.4.5-Tetradehydrobiotin*, „*aromat. Biotin*"), $C_{10}H_{12}O_3N_2S$ (VI), Nadeln aus verd. A. oder W., F. 254—255° Zers., korr., prakt. unlösl. in W., Ae., Chlf., Bzl., Essigester, Aceton u. Ligroin, lösl. in A., Eisessig u. wss. $NaHCO_3$; das UV-Absorptionsspektr. ist angegeben; kann Biotin in seiner physiolog. Wrkg. bei den Mikroorganismen L. arabinosus oder S. cerevisiae nicht ersetzen. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 731—35. Mai 1945.) Behrle

Frederick G. Holliman und **Frederick G. Mann**, *Die synthetische Anwendung von o-β-Bromäthylbenzylbromid.* II. Mitt. *Die Darstellung und Eigenschaften von 2-substituierten 1.2.3.4-Tetrahydroisoarsinolinen.* (I. vgl. **1943**. II. 519.) Durch die Kondensation nach Michaelis von *o-β-Bromäthylbenzylbromid* mit *Phenyl-* u. *Methyldichlorarsin* in Ggw. von metall. Na u. Äthylacetat wurden *2-Phenyl-* u. *2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydroisoarsinolin* dargestellt. Dieses neue heterocycl. Syst. besitzt erhebliche Stabilität; die spontane Spaltung des heterocycl. Ringes, die sich bei dem quaternären *Jodmethylat des 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydroarsinolins* in Lsg. zeigte, kommt beim analogen *Isoarsinolin* nicht vor. — Es wurde eine Anzahl Derivv. der *Isoarsinoline* dargestellt; keine der geprüften Verbb. besaß trypanocide oder Antimalaria-Aktivität. — Das Methylisoarsinolin ist von besonderem Interesse, weil es mit dem *1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydroarsinolin* (vgl. Burrows u. Turner, J. chem. Soc. [London] **119**. [1921.] 430 u.

Turner u. a., J. chem. Soc. [London] **1926**. 1443) isomer ist. Sie bewiesen, daß das Jodmethylat **III** ihrer Verb. der partiellen Ringspaltung in alkohol. Lsg. unterlag u.

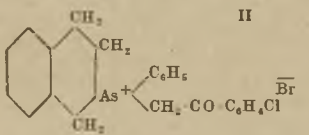


sich somit im Gleichgewicht mit dem *o-γ-Jod-n-propylphenyldimethylarsin* **IV** befand. Das Tetrahydroisoarsinolinringsyst. dagegen ist sehr beständig, u. es ist unwahrscheinlich, daß solche Ringspaltung in Lsg. eintritt.

Versuche: *2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydroisoarsinolin*, $C_{15}H_{15}As$ (**I**; R = C_6H_5); aus einer Lsg. von o-β-Bromäthylbenzylbromid in Ae. mit *Phenyldichlorarsin* u. Na-Draht im N_2-Strom + Äthylacetat am Rückfluß; $Kp._{0,4}$ 156—162°; $Kp._{0,01}$ 110—112°; $Kp._{0,05}$ 128—130°. — Das Isoarsinolin (**I**) gibt mit CH_3J im Überschuß am Rückfluß ein quaternäres Jodmethylat, $C_{16}H_{18}JAs$; Krystalle aus A., F. 136—137°. — Oxydation von **I** mit konz. HNO_3 gibt das *Oxynitrat*, $C_{15}H_{16}O_4NAs$ (**II**); Krystalle, aus verd. wss. HNO_3, F. 149—150°. — Dieses kann als Salz des *Isoarsinolinoxyds* oder des entsprechenden Dihydroxyds angesehen werden; doch kann keine von diesen Oxyverbb. rein isoliert werden. **I** absorbiert in Chlf. leicht ein Mol Br unter Bldg. von *Arsindibromid*, das aber mit wss. NH_3 nur ein glasiges Prod. gibt; dieses ist augenscheinlich das Oxyd oder Dihydroxyd, da es mit HNO_3 das Oxynitrat gibt u. mit alkohol. HCl das *Arsindichlorid*. — *Isoarsinolindichlorid*, $C_{15}H_{15}Cl_2As$; Krystalle, aus alkohol. HCl, F. 147 bis 149°. Gibt mit W. u. HNO_3 das Oxynitrat. — Wasserfreies Chloramin T gibt mit **I** in absol. A. am Rückfluß *Toluol-p-sulfonamid*, aus Bzl., F. 136—137°; der wss. Extrakt muß deshalb Arsinoxyd oder -dihydroxyd enthalten haben; ihre Ggw. in der Lsg. wird dadurch erwiesen, daß beim Zufügen von HNO_3 das Oxynitrat u. von Pikrinsäure das kryst. *Oxypikrat*, $C_{21}H_{18}O_8N_3As$, entsteht; aus A., F. 116—118°. — *2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydroisoarsinolinsulfid*, $C_{15}H_{15}SAs$; aus Isoarsinolindibromid + H_2S; Nadeln aus A., F. 124°. — *Methyldichlorarsin*: von **A. F. Crowther** wird eine Abänderung des Verf. von Uhlinger u. Cook (J. Ind. Engng. Chem. **11**. [1919.] 105) zur Herst. beschrieben; Kp. 133—135°. — *2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydroisoarsinolin*, $C_{10}H_{13}As$ (**I**, R = CH_3); Bldg. wie die Phenylverb. mit Methyldichlorarsin statt der Phenylverb.; $Kp._{16}$ 130°; $Kp._{18}$ 131°. — *Jodmethylat*, $C_{11}H_{16}JAs$; Krystalle aus A., F. 179—181°. — Das Jodmethylat gibt in A. mit Pikrinsäure das *Methopikrat*, $C_{17}H_{16}O_7N_3As$; aus A., F. 163 bis 164°. — Oxydation von (**I**, R = CH_3) mit HNO_3 gibt kein kryst. Oxyd oder Oxynitrat; aus der wss. Lsg. des Prod. wird das *Oxypikrat*, $C_{16}H_{16}O_8N_3As$ erhalten; aus A. F. 164—165,5°; erweicht bei 160°. — Das Isoarsinolin **I** (R = CH_3) gibt mit wasserfreiem Chloramin T in absol. A. am Rückfluß *Toluol-p-sulfonamid*, F. 136—137°; aus dem Filtrat wurde mit Pikrinsäure obiges Oxypikrat erhalten. — *2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydroisoarsinolindichlorid*, $C_{10}H_{13}Cl_2As$; aus **I** (R = CH_3) mit 1 Mol Cl in CCl_4 bei 0°; gibt in W. mit Pikrinsäure obiges *Oxypikrat*, F. 165—166°. — Das Dichlorid schmilzt bei ca. 120° (Zers.) bei 15 mm Druck; vollständige Zers. bei 130—140° (Druck: 15 mm); es verliert beim Erhitzen CH_3Cl u. gibt *2-Chlor-1.2.3.4-tetrahydroisoarsinolin*, $C_9H_{10}ClAs$ (**I**; R = Cl); farblose Fl., $Kp._{14}$ 157°; gibt nach längerem Kochen in Pyridin, Eingießen in W. u. fraktionierter Dest. anscheinend die Arsonsäure, die durch Hydrolyse u. Oxydation gebildet wird. — *2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydroisophosphinolin*, $C_{15}H_{15}P$ (**V**); aus o-β-Bromäthylbenzylbromid, Phenyldichlorphosphin, Ae., Na-Draht u. Äthylacetat am Rückfluß in N_2-Atmosphäre; bei Dest. wurden 2 Fraktionen erhalten: $Kp._{14}$ 52° u. $Kp._{14}$ 102°; weitere Dest. des Rückstandes bei niedrigerem Druck gibt eine kleine Fraktion vom $Kp._{0,2}$ 130—160°; eine geringe weitere Fraktion war augenscheinlich das rohe Prod. **V**. — Die Fraktion $Kp._{0,2}$ 130—160° reagiert energ. mit CH_3J unter Bldg. des *Jodmethylats*, $C_{16}H_{18}JP$ (**VI**); Krystalle, aus A.-Ae., F. 116—118°. (J. chem. Soc. [London] **1943**. 547—50. Nov. Cambridge, Univ.) Busch

Frederick G. Holliman und **Frederick G. Mann**, *Die synthetische Anwendung von o-β-Bromäthylbenzylbromid*. III. Mitt. *Die Darstellung und optische Spaltung von 2-Phenyl-2-p-chlorphenacyl-1.2.3.4-tetrahydroisoarsinoliniumbromid*. (II. vgl. vorst. Ref.) *2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydroisoarsinolin* verbindet sich leicht mit *p-Chlorphenacylbromid* unter Bldg. von obigem Isoarsinoliniumbromid, einem sehr beständigen Salz, das über das Bromcamphersulfonat in die opt.-akt. Formen gespalten wird. Die ent-

sprechenden d- u. *l*-Isoarsinoliniumpikrate wurden mit $[M]_D = +457^0$ u. -450^0, das entsprechende *l*-Jodid mit $[M]_D = -354^0$ erhalten. Beide Salze sind in Chlf.-Lsg. bei Raumtemp. opt. stabil. Dies sind die ersten Arsoniumsalze, die in opt. beständigen Formen erhalten wurden, u. das gegenseitige Verhältnis ihrer opt. u. chem. Stabilität beweist klar, daß die früher für asymm. Arsoniumsalze berichtete opt. Unbeständigkeit auf ein Dissoziationsgleichgewicht in Lsg. zurückzuführen ist. — Die Eigg. anderer asymm. 4-covalenter As-Verbb. werden auf dieser Basis diskutiert. — Die wahrscheinliche Ursache des auffallenden Unterschiedes in der Leichtigkeit der Spaltung von asymm. quaternären Salzen von N-Verbb. im Vgl. mit denen von P- u. As-Verbb. wird erörtert (vgl. die theoret. Ausführungen im Original). — Von **C. B. Allsopp** wurden die opt. Eigg. des *Isoarsinoliniumjodids* untersucht. Die im sichtbaren Spektrum für 4 dm einer 0,520%ig. Lsg. von *l-2-Phenyl-2-p-chlorphenacyl-1.2.3.4-tetrahydroisoarsinoliniumjodid* beobachteten opt. Drehungen können durch die einfache Dispersionsgleichung $\alpha = -0{,}3816/(\lambda^2 - 0{,}0597)$ dargestellt werden (vgl. Tabelle im Original). Das Absorptionsspektr. von *rac. 2-Phenyl-2-p-chlorphenacyl-1.2.3.4-tetrahydroisoarsinoliniumbromid* (II) wird in einer Figur dargestellt; sie zeigt eine intensive Bande mit einem Max., log $\varepsilon = 4{,}01$ bei 3115 Å u. intensivere Absorption bei kürzerer Wellenlänge, log $\varepsilon > 4{,}24$ bei 2300 Å, mit einem Neben-Max., log $\varepsilon = 4{,}02$, bei 2635 Å. — Das Spektr. des Jodids ist sehr ähnlich. — Die opt. Stabilität des *l*-Isoarsinoliniumjodids in Chlf., in Verb. mit der chem. Stabilität der Isoarsinoliniumsalze ist ein Beweis für die Dissoziationstheorie der opt. Unbeständigkeit der quaternären Arsoniumhalide. Der die opt. Stabilität anderer Typen von 4-covalenten As-Derivv. bestimmende grundlegende Faktor ist nicht so klar.



II

Versuche: Alle Drehwerte werden in einem 4-dm-Rohr bei 16° (wenn nicht anders angegeben) mit Chlf. als Lösungsm. u. der Na-D-Linie, λ 5893, als Lichtquelle gemessen. — *dl-2-Phenyl-2-p-chlorphenacyl-1.2.3.4-tetrahydroisoarsinoliniumbromid*, $C_{23}H_{21}OClBrAs$ (II); aus *2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydroisoarsinolin* (1 Mol) u. *p-Chlorphenacylbromid* (1 Mol) in Bzl. am Rückfluß; Krystalle aus A., F. 190—191°. — Das entsprechende *dl-Jodid*, $C_{23}H_{21}OClJAs$, wurde aus der kalten Chlf.-Lsg. des Bromids durch wiederholtes Schütteln mit einer gesätt. wss. Lsg. von Na-Pikrat, Abtrennen des Isoarsinoliniumpikrats u. Behandeln der Acetonlsg. des Pikrats mit KJ im Überschuß in Aceton mit etwas W. erhalten; Krystalle aus A., F. 190,5°. — *d-Bromcampher-sulfonat*, $C_{33}H_{35}O_5ClBrSAs$; aus dem Bromid durch schwaches Erwärmen mit Silber-d-bromcamphersulfonat in 80%ig. A. u. Verdampfen der Lsg. zur Trockne; Krystalle aus Äthylacetat, F. 119—131° nach Erweichen bei 115°; 1,015%ig. Lsg. hatte $\alpha = +1{,}54^0$; $[M] = +279^0$ (in Chlf.); nach Extraktion des unlösl. Rückstandes mit sd. Bzl.-Cyclohexan wurde aus A. das opt. reine *l-Isoarsinolinium-d-bromcamphersulfonat* erhalten. Das Endprod. nachstehender Krystallisationen hatte F. 236—238° nach schwachem Erweichen.

	Konz. der Lsg. %	α	$[\alpha]$	$[M]$
Einmal umkrystallisiert	1,198	$-0{,}81^0$	-17^0	-120^0
Dreimal ,,	1,270	$-0{,}95^0$	-19^0	-140^0
Viermal ,,	1,160	$-0{,}87^0$	-19^0	-140^0

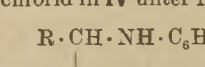
l-Isoarsinoliniumpikrat, $C_{29}H_{23}O_8N_3ClAs$; eine 0,551%ig. Lsg. in Chlf. hatte $\alpha = -1{,}52^0$, $[M]_D = -450^0$ (in Chlf.) u. eine 0,549%ig. Lsg. in Aceton $\alpha = -1{,}135^0$, $[M] = -337^0$; diese Drehungen blieben nach 24 Stdn. bei Raumtemp. unverändert. — *l-Isoarsinoliniumjodid*, $C_{23}H_{21}OClJAs$; aus einem Gemisch von Lsgg. obigen Pikrats in Aceton u. von KJ in Aceton+W., bei 0°; Krystalle, F. 178,5—179°; wird bei 170° dunkel; die 0,519%ig. Lsg. hat $\alpha = -1{,}23^0$, $[M]_D = -326^0$; ein anderes Präp. des Jodids, das ebenso dargestellt wurde, hatte: 0,547%ig. Lsg. $\alpha = -1{,}37^0$, $[M] = -345^0$; im Tageslicht trat leichte Zers. ein, die Lsg. wurde gelb; nach 15 Stdn. fiel die Drehung auf $\alpha = -1{,}22^0$, $[M] = -307^0$. — Das Jodid wurde aus A. kryst., bis es opt. rein war; nach einer Umkrystallisierung hatte eine 0,517%ig. Lsg. $\alpha = -1{,}33^0$, $[M] = -345^0$, nach 2 Umkrystallisierungen eine 0,508%ig. Lsg. $\alpha = -1{,}30^0$, $[M] = -352^0$; das reine *l*-Jodid hatte F. 176°; eine 0,520%ig. Lsg. des Jodids gab folgende Drehwerte:

Lichtquelle	A	α	$[M]$	Lichtquelle	A	α	$[M]$	Lichtquelle	A	α	$[M]$
Li	6708	$-1{,}01^0$	-267^0	Hg	5780	$-1{,}40^0$	-370^0	Cd	5086	$-1{,}93^0$	-511^0
Li	6104	$-1{,}20^0$	-318^0	Hg	5461	$-1{,}60^0$	-423^0	Hg	4358	$-2{,}93^0$	-776^0

Eine Lsg. des reinen *l*-Jodids in Aceton+W. gibt am Rückfluß chem. unverändertes, aber teilweise rac. Jodid; die 0,416%ig. Lsg. hatte $\alpha = -0{,}97^0$, $[M] = -320^0$. Um das d-Isoarsinoliniumion zu erhalten, wurde das Bzl.-Cyclohexan, das zur Extraktion des Bromcamphersulfonats verwendet wurde, zur Trockne verdampft u. der glasige Rückstand mit A. extrahiert; das glasige Prod. bestand aus opt. unreinem *d-Isoarsinolinium-d-bromcamphersulfonat*: eine 1,095%ig. Lsg. hatte $\alpha = +3{,}43^0$, $[M] = +575^0$; dies wurde in das opt. unreine d-Pikrat übergeführt, eine 0,553%ig. Lsg. hatte $\alpha = +1{,}20^0$, $[M] = +354^0$. — Die opt. reinen d-Isoarsinoliniumverbb. wurden durch Wiederholung der Spaltung unter Verwendung von Silber-*l*-bromcamphersulfonat erhalten; *d-Isoarsinolinium-l-bromcamphersulfonat*; Nadeln aus A., F. 236—237°; 1,193%ig. Lsg. hatte $\alpha = +0{,}89^0$, $[M] = +140^0$. — *d-Isoarsinoliniumpikrat*; 0,570%ig. Lsg. hatte $\alpha = +1{,}60^0$, $[M] = +457^0$. — *2-Phenyl-2-p-chlorphenacyl-1.2.3.4-tetrahydroisoarsinolinium-d-camphersulfonat*, $C_{33}H_{36}O_5ClSAs$; Bldg. in heißer wss.-alkohol. Lsg. wie das Bromcamphersulfonat; aus A. mit 66% W.; F. 210—212°; wurde wiederholt aus wss. A. umkryst.; die Fraktionen (a) aus der 6., (b) aus der 7. Umkrystallisation u. (c) aus Verdampfung der Mutterlaugen der 3. Umkrystallisation gaben folgende Drehwerte: in 2,347; 2,427 u. 1,802%ig. Lsgg.: $\alpha = +1{,}58^0$, $1{,}65^0$, $1{,}23^0$; $[M] = +110^0$, 111^0, 112^0. — *Isoarsinoliniumchloroplatinat*, $C_{46}H_{42}O_2Cl_6As_2Pt$; blaß-orange, F. 135—150° (Zers.); die 2,327%ig. Chlf.-Lsg. hat $\alpha = +0{,}05^0$, $[M] = +7^0$. — Diese Chlf.-Lsg. scheidet orange Nadeln aus u. verliert ihre geringe Drehung; F. 211—213°; erweicht bei 105°; die merkwürdige Veränderung wurde nicht näher untersucht. — Die Endfraktion des d-Camphersulfonats wurde in das *Chloroaurat*, $C_{22}H_{21}OCl_6AsAu$, übergeführt, gelbe Krystalle, F. 157—158°; die 2,02%ig. Lsg. in Aceton zeigte keine Aktivität. (J. chem. Soc. [London] **1943**. 550—54. Nov. Cambridge, Univ.) Busch

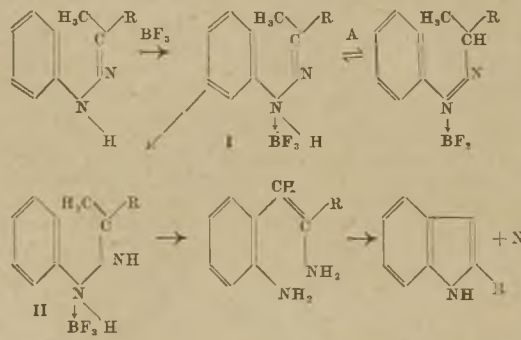
Percy L. Julian, Edwin W. Meyer, Arthur Magnani und **Wayne Cole**, *Untersuchungen in der Indolreihe.* IX. Mitt. *Die Reaktionen von α-halogenierten und α-Oxyketonen mit Arylaminen.* Teil I. Der von Bischler u. Fireman (Ber. dtsch. chem. Ges. 25. [1892.] 2860. 26. [1893.] 1336) für die Bldg. von Indolen beim Erhitzen von α-halogenierten oder α-Oxyketonen (bei letzteren in Ggw. einer Halogenwasserstoffsäure) mit Arylaminen aufgestellte Reaktionsmechanismus wird durch die Verss. der Vff. im großen u. ganzen mit Modifikationen bestätigt. Vff. setzen sich ausführlich mit zugehörigen theoret. Ausführungen späterer Autoren auseinander u. geben detailliert ihre in über 10jähriger Beschäftigung mit der Materie gewonnene Einsicht in den Reaktionsmechanismus. — Es ließ sich beweisen, daß Anilinoketone wie **I** u. **II** ($R = CH_3$ oder $CH_2 \cdot C_6H_5$) sich ineinander umlagern können. Aufbewahren von *α-Brompropiophenon* (**III**) (2 Mol) mit *Anilin* (**IV**) (1 Mol) in A. ergibt ein Gemisch von **I** u. **II** ($R = CH_3$). Ein solches entsteht auch beim Erhitzen von reinem gelbem **I** ($R = CH_3$) wie auch von reinem farblosen **II** ($R = CH_3$) in alkohol. Lsg. bei Ggw. von **IV**-Hydrobromid. — *α-Anilinopropiophenon* (**I**; $R = CH_3$), aus 0,064 Mol **III** u. 0,08 Mol **IV** in A. bei Ggw. von 0,1 Mol $NaHCO_3$ erst bei Zimmertemp. (7 Stdn.), dann in der Siedehitze (1 Stde.), gelbe Prismen aus A., F. 100—102°. — *[α-Anilinobenzyl]-methylketon* (**II**; $R = CH_3$), beim Stehenlassen von gleichen Gewichtsmengen **III** u. **IV** in A., Nadeln aus Methanol, F. 89—92°. — Das merkwürdigerweise farblose *α-Anilinopropiomesitylen*, $C_{18}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_3$, entsteht neben anderen Prodd. beim Kochen von α-Brompropiomesitylen mit **IV**, Nadeln aus PAe., F. 72,5—74,5°; das Sulfat schmilzt bei 180—182° u. das Hydrochlorid bei 190—193°; wird von Zinkstaub u. 15%ig. H_2SO_4 zu *Mesitylälhylcarbinol* reduziert. — Kochen von *α-Brom-β-phenylpropiophenon* (**V**) mit **IV** in A. ergibt ein Gemisch der beiden Isomeren *α-Anilinodibenzylketon*, $C_{21}H_{19}ON$ (**II**; $R = CH_2 \cdot C_6H_5$), Nadeln aus Ae., F. 126°, u. *α-Anilino-β-phenylpropiophenon*, $C_{21}H_{19}ON$ (**I**; $R = CH_2 \cdot C_6H_5$), gelbe Krystalle aus Methanol, F. 105°. — Kochen von **V** mit K-Formiat in Methanol führt zu *α-Oxy-β-phenylpropiophenon* (**VI**), Krystalle aus Ae.+PAe., F. 66°, während beim Kochen von **V** mit $NaHCO_3$ in verd. A. **VI** u. das isomere *α-Oxydibenzylketon* (**VII**) erhalten werden; letzteres bildet sich auch aus **VI** mit $NaHCO_3$ in sd. wss. Methanol. — **I** ($R = CH_2 \cdot C_6H_5$) entsteht ausschließlich aus **IV** u. **V** beim Kochen mit $NaHCO_3$ in A. (4 Stdn.). — Erhitzen von **VI** mit **IV** auch in Ggw. von konz. HCl führt zu **II** ($R = CH_2 \cdot C_6H_5$) als einzigem Reaktionsprod., während Erhitzen von **VII** mit **IV** zwar lediglich **I** ($R = CH_2 \cdot C_6H_5$), in Ggw. von konz. HCl aber ein Gemisch von **I** u. **II** ($R = CH_2 \cdot C_6H_5$) ergibt. Ein solches Gemisch entsteht auch bei der Umlagerung von **I** ($R = CH_2 \cdot C_6H_5$) sowie von **II** ($R = CH_2 \cdot C_6H_5$) beim Erhitzen mit **IV** in Ggw. eines Tropfens konz. HCl sowie beim Erhitzen von **II** ($R = CH_2 \cdot C_6H_5$) mit konz. HCl allein auf 130—135°. — *3-Methyl-2-phenylindol*, durch Kochen von **III** oder von [α-Brombenzyl]methylketon mit **IV** in N_2-Atmosphäre sowie von **I** u. **II** ($R = CH_3$) mit **IV**-Hydrochlorid in **IV** unter N_2, Prismen aus Ligroin, F. 94—95°. — Ein Gemisch von *2-Phenyl-3-benzylindol*,

$C_{21}H_{17}N$, F. 119°, u. *3-Phenyl-2-benzylindol*, $C_{21}H_{17}N$, F. 101°; entsteht beim Kochen von **V** mit **IV** unter N_2 sowie beim Erhitzen von **I** u. **II** ($R = CH_2 \cdot C_6H_5$) mit **IV**-Hydrochlorid in **IV** unter N_2. — *Desylanilin*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ (**VIII**), aus Benzoin u. **IV** + etwas konz. HCl bei 140—150° (2 Stdn.), F. 98—100°; gibt mit 1 Mol **IV** + etwas 10%ig. HCl unter N_2 bei 150—160° (6 Stdn.) *2.3-Diphenylindol* (**IX**), F. 123—126°;



wird hierbei **IV** durch Dimethylanilin ersetzt, so erhält man **IX** unverändert zurück. Leitet man bei dieser Rk. O_2 durch die Lsg., so entsteht *Benzildianil*, $[C_6H_5 \cdot N : C(C_6H_5)-]_2$, das auch aus *Benzilmonoanil* (**X**) mit **IV** + etwas HCl unter N_2 gebildet wird. — Leiten von O_2 durch eine Lsg. von **IX** in Dimethylanilin bei 150—160° (6 Stdn.) ergibt **X** neben Benzanilid, Behandeln von **IX** mit $K_3Fe(CN)_6$ in wss.-alkohol. KOH u. Bzl. liefert **X** u. andere Produkte. — *Desylanilinanil*, $C_{26}H_{22}N_2$ (**XI**), durch Erhitzen von **VIII** u. **IV** + etwas konz. HCl auf 150—160° unter N_2 (15 Min.) neben Benzildianil, gelbgrüne M., F. 160—185°; gibt beim Kochen mit **IV** u. etwas konz. HCl **IX** u. beim Leiten von Luft durch die Lsg. in Bzl. Benzildianil, $C_{26}H_{20}N_2$, Platten aus Methanol oder A., F. 145—147°. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1203—11. Juli 1945. Chicago, Ill., Glidden Co., Soya Products Div.) Behrle

H. R. Snyder und **Curtis W. Smith**, *Borfluorid als Kondensationsmittel bei der Indolsynthese von Fischer*. Um den Wert des BF_3 als Katalysator für die Indolsynth. zu prüfen, wird eine Anzahl von Phenylhydrazonderivv., die mit $ZnCl_2$ oder Säuren in Indolderivv. umgewandelt werden können, mit BF_3 behandelt. Dieses kann auf verschied. Wege angewandt werden: 1. Das Gas kann in eine Lsg. des Phenylhydrazons in organ. Lösungsmitteln eingeleitet werden; bei nachfolgendem Erwärmen wird die Zers. der BF_3-Verb. erreicht. In einem nichtpolaren Lösungsm. scheidet sich die BF_3-Verb. als Öl ab. 2. Das Gas kann in sd. Lsgg. des Phenylhydrazons in Bzl. oder Xylol eingeleitet werden. 3. Die Umsetzung mit BF_3-Ätherat liefert mit stark bas. Phenylhydrazonen direkt u. leicht den entsprechenden BF_3-Komplex in schwach exothermer Rk.; die Zers. der Komplexe erfolgt am besten in Eisessig. Im allg. sind die Ausbeuten an Indolderivv. mit den durch andere Katalysatoren erhaltenen Ausbeuten vergleichbar. Eine Ausnahme macht die Darst. des 2-Methylindols aus dem Phenylhydrazondes Acetons, die mit BF_3 nicht durchgeführt werden konnte; auch die Verss. zur Darst. von 2-Carbäthoxyindol-2-acetonitril waren erfolglos. Die auftretende Farbe der Lsg. während der Darst. der Indole führt auf die Ausbldg. eines Gleichgewichts (**A**) zwischen dem farblosen Phenyl-hydrazonkomplex u. dem tautomeren farbigen Phenylazokomplex (vgl. Reddelien, Liebigs Ann. Chem. **388**. [1912.] 179). Diese Annahme trägt gleichzeitig der Isomerisation der Phenylhydrazone Rechnung, die allein auch durch den Übergang **I** → **II** (vgl. Robinson, J. chem. Soc. [London] **125**. [1924.] 827) erklärt werden könnte.



Versuche: 24 g *Isovaleraldehydphenylhydrazon* werden mit 36 g Eisessig u. 17,5 g BF_3-Ätherat versetzt; die Rk. beginnt unter Selbsterwärmung. Nach 15 Min. Kochen am Rückfluß wird mit W. zers. u. mit Ae. extrahiert. Hieraus sinngemäß *3-Isopropylindol* als gelbes Öl, $Kp._6$ 138—142°, Pikrat aus A., F. 117,5°. Analog liefert *Cyclohexanonphenylhydrazon* unter vorübergehender Ausbldg. einer roten Lsg. *1.2.3.4-Tetrahydrocarbazol*, F. 117,5—118° (Ausbeute 93%). — In eine sd. Lsg. von 30 g *Acetophenonphenylhydrazon* in 175 ccm Bzl. wird BF_3 eingeleitet; nach 2 Stdn. wird heiß vom $NH_3 \cdot BF_3$ abfiltriert. Nach dem Abkühlen *2-Phenylindol* (76%), aus A., F. 187°. — Zu 18 g geschmolzenem *Lävulinsäuremethylesterphenylhydrazon* wird 8,3 g BF_3-Ätherat tropfenweise zugegeben; nach einer heftigen Rk. bei 127° wird in der Kälte mit A. extrahiert. Aus der alkohol. Lsg. *2-Methylindol-3-essigsäure* (96%), aus Aceton, F. 196 bis 197°. — Nach diesem Verf. wurden ebenfalls *2.3-Dimethylindol* (50—85%) aus Methyläthylketon, *2-Phenyl-3-methylindol* (87%) aus Propiophenon, *Indol-2-carbonsäure* (7,4%) aus Brenztraubensäure, *3-Methylolindol-2-carbonsäurelacton* (21,6%) aus α-Keto-γ-butyrolacton, *Dihydropentindol* (41%) aus Cyclopentanon u. *N-Methyl-*

1.2.3.4-tetrahydrocarbazol (84%) aus Cyclohexanon-α-methylphenylhydrazon gewonnen. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2452—54. Dez. 1943. Urbana, Ill., Univ. of Ill.) Gold

Ward C. Sumpter, *Die Strukturen der Bromdioxindole von Baeyer und Knop.* Das von Baeyer u. Knop (Liebigs Ann. Chem. 140. [1866.] 1) durch Einw. von Brom auf wss. Lsg. von *Dioxindol* (*3-Oxyindol*) (I) dargestellte Bromderiv. erwies sich als *5-Bromdioxindol* (II); ihr dabei ebenfalls erhaltenes Dibromderiv. war *5.7-Dibromdioxindol* (III). — II, $C_8H_6O_2NBr$, aus I mit äquimol. Mengen Br+KBr in W. oder durch Red. von 5-Bromisatin mit sd. wss. Na-Hydrosulfit, Prismen aus W., F. 199 bis 200°; *5-Brom-3-acetyldioxindol*, $C_{10}H_8O_3NBr$, Platten aus W., F. 150°. — *5-Bromisatin-β-phenylhydrazon*, aus II u. Phenylhydrazin in sd. A., orangegelbe Nadeln aus A., F. 271—272°. — III, aus I mit 2 Mol Br+KBr in W. oder aus 5.7-Dibromisatin mit Na-Hydrosulfit in sd. W., Nadeln aus A., die sich an der Luft sofort rötlich färben; F. ca. 260°, Zers. — *O³-Acetyl-5.7-dibromdioxindol*, $C_{10}H_7O_3NBr_2$, Nadeln aus Eisessig, F. 226—227°. — *5.7-Dibromisatin-β-phenylhydrazon*, aus III u. Phenylhydrazin in sd. A., orangegelbe Nadeln aus Eisessig, F. 301—302°. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1140 bis 1141. Juli 1945. Bowling Green, Western Kentucky State Teachers Coll.) Behrle

Charles F. Kelly und **Allan R. Day,** *Darstellung von 2-Phenylnaphtho-[1.2]-imidazol und 2-Methylnaphtho-[1.2]-imidazol.* Die Darst. von *2-Nitronaphthylamin-1* aus 2-Nitronaphthol-1 mit $NH_4 \cdot OH$ u. $(NH_4)_2CO_3$ bei 130—140° nach Hodgson u. Kilner (J. chem. Soc. [London] 129. [1926.] 7) wird verbessert. — *N-[2-Nitro-1-naphthyl]-acetamid* (I), Krystalle aus A., F. 199°, korr. — *N-[2-Nitro-1-naphthyl]-benzamid*, $C_{17}H_{12}O_3N_2$ (II), Krystalle aus Xylol, F. 197—198°, korr. — *N-[1-Nitro-2-naphthyl]-acetamid* (III), F. 123—124°, korr. — *N-[1-Nitro-2-naphthyl]-benzamid* (IV), Krystalle aus wss. Aceton, F. 170—171°, korr. — *N-[2-Amino-1-naphthyl]-acetamid* (V), aus I mit H_2(+Pd) in A., Krystalle aus A., F. 215—217°, korr. — *N-[2-Amino-1-naphthyl]-benzamid* (VI), aus II, F. 215—217°, korr. — *N-[1-Amino-2-naphthyl]-acetamid*, $C_{12}H_{12}ON_2$ (VII), aus III, Nadeln, F. 170,5°, korr. — *N-[1-Amino-2-naphthyl]-benzamid*, $C_{17}H_{14}ON_2$ (VIII), aus IV, Nadeln, F. 217—218°, korr. — *2-Methylnaphtho-[1.2]-imidazol*, $C_{12}H_{10}N_2$, aus V u. VII beim Erhitzen auf 225° in N_2-Atmosphäre, Krystalle aus Bzl. oder Xylol+PAe., F. 170,5—171,5°, korr. — *2-Phenylnaphtho-[1.2]-imidazol*, $C_{17}H_{12}N_2$ (IX), beim Erhitzen von II u. IV mit Zink u. konz. HCl in A. oder von VI u. VIII auf 225°, Krystalle mit 1 H_2O (aus wss. Aceton), F. (der wasserfreien Verb.) 217—218°, korr. Die Behauptung von Galimberti (Gazz. chim. ital. 63. [1933.] 96), durch Red. von II u. IV 2 isomere Formen von IX erhalten zu haben, konnte also nicht bestätigt werden. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1074—75. Juli 1945. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) Behrle

Dale M. Griffin und **Paul M. Dean,** *2-Phenyl-4-[4-chinolal]-5-oxazolon und 2-Phenyl-4-[4-chinolal]-5-glyoxalidon.* Behandeln von Chinolin-4-aldehydhydrat mit Hippursäure in Acetanhydrid + geschmolzenem Na-Acetat ergibt *2-Phenyl-4-[4-chinolal]-oxazolon-5*, $C_{19}H_{12}O_2N_2$, grünlichgelbe Nadeln aus sek. Amylalkohol, F. 171—172°, lösl. in heißem n. u. sek. Amylalkohol, wenig lösl. in Aceton u. Alkohol. Daraus durch Erhitzen mit konz. NH_3 in A. *2-Phenyl-4-[4-chinolal]-glyoxalidon-5*, $C_{19}H_{13}ON_3$, Krystalle aus sek. Amylalkohol, F. 303—305° Zers., gibt mit HCl eine rote Verb. vom F. 308 bis 309° Zers. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1231. Juli 1945. Boulder, Univ. of Colorado.) Behrle

James L. Webb und **Alsoph H. Corwin,** *Einige 3.4-disubstituierte Pyridine.* In 57% Ausbeute wurde rohes *Na-Salz der 4-Methylpyridinsulfonsäure-3* erhalten bei tropfenweiser Zugabe von 4-Methylpyridin zu bas. Hg(II)-Sulfat (Varet, Ann. Chimie [7.] 8. [1896.] 111) in 20% rauchender H_2SO_4 u. 5std. Erhitzen auf 225—235°. Es gibt beim Verschmelzen mit NaCN + KCN + $CH_3 \cdot CO_2Na$ *4-Methyl-3-cyanpyridin*, Krystalle von charakterist. Geruch, $Kp._{1-2}$ 64°; *Hydrochlorid*, sublimiert bei 208—209°; *Pikrat*, $C_{13}H_9O_7N_5$, F. 184,5—185,5°, korr. Daraus mit 75%ig. H_2SO_4 bei 140° *4-Methylpyridincarbonsäure-3* (*Homonicotinsäure*) (I), F. 215—216°, korr.; *Methylester* (II), $Kp._{1-2}$ 57—58°; *Hydrochlorid*, F. 145—145,5°, korr.; *Pikrat*, F. 148 bis 149°, korr.; *Amid*, $C_7H_8ON_2$, F. 146,5—147°, korr. — *4-Methyl-3-acetylpyridin* (III), aus II, Essigester u. konz. HCl, $Kp._{1-2}$ 57—58°. — Eintropfen von I in wss. Essigsäure in ein ThO_2 auf Bimsstein enthaltendes Rohr bei 550° ergab *4-Methylpyridin* u. a. Produkte. — *rac. 1-[4'-Methyl-3'-pyridyl]-äthanol*, aus III mit H_2 (+ PtO_2) in W. unter Druck, $Kp._{1-2}$ 108—110°; *Hydrochlorid*, $C_8H_{12}ONCl$, F. 148—149°, korr.; *Pikrat*, F. 133—134°, korrigiert. — *1.1.1-Trichlor-3-[4'-pyridyl]-2-propanol*, aus 4-Methylpyridin, Chloral u. geschmolzenem $ZnCl_2$, Krystalle aus Essigester, F. 168°, korr. — *rac. 3-[4'-Piperidyl]-propionsäureäthylester*, aus dem NH_4-Salz der 3-[4'-

Pyridyl]-acrylsäure mit H_2 (+ Raney-Ni) in W. bei 190° unter Druck u. Verestern mit alkohol. HCl, Kp.$_{1-2}$ 76—80°; *Chloroplatinat*, F. 186° Zers., korr. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1456—59. Sept. 1944. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.)
Behrle

William T. Caldwell, Floyd T. Tyson und **Lothar Lauer**, *Substituierte 2-Sulfonamido-5-aminopyridine*. II. Mitt. (I. vgl. Caldwell u. Kornfeld, J. Amer. chem. Soc. **64**. [1942.] 1695.) *5-Jod-2-aminopyridin*, durch mehrfaches Behandeln von 2-Aminopyridin erst mit Jod in W., dann mit 60%ig. KOH, F. 129—130°. — *Na-Verb. des 2-Oxypyridins*, aus diazotiertem 2-Aminopyridin durch Erhitzen mit W. u. Behandeln mit NaOH, Platten aus Alkohol. Daraus durch Erhitzen mit Jod u. K_2CO_3 in W. erst auf 60°, dann auf dem Dampfbad *3.5-Dijod-2-pyridon*, $C_5H_3ONJ_2$ (I), Krystalle aus Eisessig, F. 268—270°. Gibt mit PCl_5 + $POCl_3$ bei 130—135° *2-Chlor-3.5-dijodpyridin*, $C_5H_2NClJ_2$ (II), Krystalle aus A., F. 72—73°, das auch aus 3.5-Dijod-1-methyl-2-pyridon mit PCl_5 u. etwas $POCl_3$ bei 150—155° erhalten wird. — *3.5-Dijod-2-aminopyridin*, $C_5H_4N_2J_2$, aus II mit alkohol. NH_3 in Ggw. von NaJ bei 150—160° (6 Stdn.), Nadeln aus verd. A., F. 135—137°, leicht lösl. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln, wenig lösl. in W.; gibt beim Diazotieren u. Verkochen mit W. I. — *2-Jod-5-nitropyridin*, $C_5H_3O_2N_2J$, aus diazotiertem 5-Nitro-2-aminopyridin u. KJ in W., gelbe Nadeln aus Methanol, F. 155 bis 156°. Daraus mit Sn u. HCl *2-Jod-5-aminopyridin*, $C_5H_5N_2J$ (III), Nadeln aus A., F. 132°. — *5-Brom-2-aminopyridin*, man kocht 2-Aminopyridin mit Acetanhydrid u. Eisessig (3 Stdn.), versetzt mit Br bei 45—55° u. verseift das 5-Brom-2-acetylaminopyridin (F. 175°) mit sd. wss.-alkohol. HCl, F. 137°. Gibt (wie auch III) beim Verschmelzen mit $Cu(CN)_2$ *2-Amino-5-cyanpyridin* (IV), F. 164°. — *Cumalinsäuremethylester* (V), durch Erhitzen von Äpfelsäure mit 20% rauchender H_2SO_4 u. Kochen des Reaktionsprod. mit Methanol, F. 74°. — *2-Oxypyridin-5-carbonsäure*, aus V u. konz. NH_3 oder aus dem Na-Salz des 2-Oxypyridins, K_2CO_3 u. CO_2 im Autoklaven bei 200°, Krystalle, F. 303° Zers. — *2-Aminopyridin-5-carbonsäureamid*, $C_6H_7ON_3$, beim Erhitzen von 2-Chlorpyridin-5-carbonsäure oder von IV mit konz. NH_3 im Rohr, Krystalle aus 50%ig. A., F. 200°. Gibt mit sd. 10%ig. NaOH *2-Aminopyridin-5-carbonsäure*, F. 312°. — *2-Aminopyridin-3-carbonsäureamid*, beim Erhitzen von Nicotinsäureamid mit $NaNH_2$ in Dimethylanilin auf 140—145°, Krystalle aus verd. A., F. 195°. — *5-Nitropyridin-2-sulfonylchlorid*, $C_5H_3O_4N_2ClS$ (VI), aus 5-Nitropyridinthiol-2, Krystalle aus Chlf., F. 212—213° Zers. — Aus VI, 5-Acetaminopyridin-2-sulfonylchlorid oder Acetylsulfanilsäurechlorid wurden mit den in Pyridin gelösten Aminen unterhalb 50° die nachstehend beschriebenen N-substituierten Sulfonamide dargestellt. Aus den Acetylverbb. wurden durch Verseifung u. aus den Nitroverbb. durch Red. mit Na-Hydrosulfit die entsprechenden Amine gewonnen. Bei den folgenden, aus wss. Methanol, wss. A. oder wss. Essigsäure umkryst. Verbb. gibt die erste Zahl den F. (immer unter Zers.), die zweite (nur für die Amine angegeben) die Löslichkeit in W. bei 25° in g/Liter. — *5-Acetaminopyridin-2-sulfonsäure-[3.5-dijod-2-pyridylamid]*, $C_{12}H_{10}O_3N_4J_2S$, 247°; *freies Amin*, $C_{10}H_8O_2N_4J_2S = H_2N \cdot C_5H_3N \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_5H_2NJ_2$, 229°, 4,2. — *5-Acetaminopyridin-2-sulfonsäure-[5-brom-2-pyridylamid]*, $C_{12}H_{11}O_3N_4BrS$, 240°; *freies Amin*, $C_{10}H_9O_2N_4BrS$, 234°, 6,0; *5-Acetaminopyridin-2-sulfonsäure-[3.5-dibrom-2-pyridylamid]*, $C_{12}H_{10}O_3N_4Br_2S$, 232°; *freies Amin*, $C_{10}H_8O_2N_4Br_2S$, 212°, 4,3; *5-Acetaminopyridin-2-sulfonsäure-[5-chlor-2-pyridylamid]*, $C_{12}H_{11}O_3N_4ClS$, 237°; *freies Amin*, $C_{10}H_9O_2N_4ClS$, 221°, 5,1; *5-Acetaminopyridin-2-sulfonsäure-[3.5-dichlor-2-pyridylamid]*, $C_{12}H_{10}O_3N_4Cl_2S$, 215°; *freies Amin*, $C_{10}H_8O_2N_4Cl_2S$, 201°, 5,6; *5-Acetaminopyridin-2-sulfonsäure-[6-jod-3-pyridylamid]*, $C_{12}H_{11}O_3N_4JS$, 221°; *freies Amin*, $C_{10}H_9O_2N_4JS$, 217°, 5,8; *5-Acetaminopyridin-2-sulfonsäure-[5-carboxy-2-pyridylamid]*, $C_{13}H_{12}O_5N_4S$, 287°; *freies Amin*, $C_{11}H_{10}O_4N_4S$, 281°, 11,2; *5-Nitropyridin-2-sulfonsäure-[5-cyan-2-pyridylamid]*, $C_{11}H_7O_4N_5S$, 251°; *entsprechendes Amin*, $C_{11}H_9O_2N_5S = H_2N \cdot C_5H_3N \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_5H_3N \cdot CN$, 249°, 6,2; *5-Nitropyridin-2-sulfonsäure-[5-aminoformyl-2-pyridylamid]*, $C_{11}H_9O_5N_5S$, 260°; *entsprechendes Amin*, $C_{11}H_{11}O_3N_5S$, 248°, 8,9; *5-Nitropyridin-2-sulfonsäure-[3-aminoformyl-2-pyridylamid]*, $C_{11}H_9O_5N_5S$, 253°; *entsprechendes Amin*, $C_{11}H_{11}O_3N_5S$, 239°, 8,7. — *4-Acetaminobenzol-1-sulfonsäure-[3.5-dijod-2-pyridylamid]*, $C_{13}H_{11}O_3N_3J_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_5H_3NJ_2$, 242°; *freies Amin*, $C_{11}H_9O_2N_3J_2S$, 217°, 4,5; *4-Acetaminobenzol-1-sulfonsäure-[6-jod-3-pyridylamid]*, $C_{13}H_{12}O_3N_3JS$, 217°; *freies Amin*, $C_{11}H_{10}O_2N_3JS$, 205°, 5,8. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1479—84. Sept. 1944. Philadelphia, Pa., Temple Univ.)
Behrle

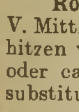
V

H. J. Barber und **R. Slack**, *3-Amidinopyridin* (*Nicotinamidin*). Behandlung von *3-Cyanpyridin* (*Nicotinonitril*) in Chlf. mit etwas mehr als der berechneten Menge A., Sättigen bei 0° mit trockener HCl u. 16—18std. Aufbewahren bei 0° lieferte das Imino-

ätherhydrochlorid, das bei aufeinanderfolgender Einw. von 50%ig. NaOH bei 0° sowie von NH_4Cl in 75%ig. A. bei 70° *3-Amidinopyridinhydrochlorid*, $C_6H_7N_3 \cdot HCl$, Nadeln, F. 190°, ergab. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1607. Dagenham, England, May & Baker Ltd.) Behrle

Robert R. Adams und **Frank C. Whitmore**, *Heterocyclische basische Verbindungen.* IV. Mitt. *2-Aminoalkylaminopyrimidine.* (III. vgl. Yanko, Mosher u. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. **67**. [1945.] 664.) Es wurde eine Reihe von 2-Aminoalkylaminopyrimidinen hergestellt durch Einw. von bas. substituierten Alkylchloriden oder -bromiden auf das *Na-Salz von 2-Aminopyrimidin* (gewonnen mittels $NaNH_2$ in sd. Toluol) entweder als nicht hygroskop. Pulver oder in Toluol sowie auf das *Na-Salz* (in einer dieser beiden Formen) *von 2-Amino-4-methoxypyrimidin*; die Darst. der Ausgangssubstanz, Krystalle aus Toluol, F. 119—120°, aus 4-Chlor-2-aminopyrimidin u. $NaOCH_3$-Lsg. nach Hilbert u. Johnson (J. Amer. chem. Soc. **52**. [1930.] 1154) ist eingehend mitgeteilt. — *γ-[Diäthylamino]-propylchlorid*, Kp.$_{25}$ 70—75°; *Pikrat*, F. 171—172°; *Hydrochlorid*, $C_7H_{16}NCl \cdot HCl$, F. 85—86°; *γ-[Dipropylamino]-propylchlorid*, Kp.$_{25}$ 97—105°; *Pikrat*, F. 119—120°; *Hydrochlorid*, $C_9H_{20}NCl \cdot HCl$, F. 84—87°; *γ-[Dibutylamino]-propylchlorid*, Kp.$_{25}$ 118—130°; *Pikrat*, $C_{11}H_{24}NCl \cdot C_6H_3O_7N_3$, F. 108—110°; *γ-Piperidinopropylchlorid*, Kp.$_{25}$ 95—103°; *Pikrat*, F. 107—109°; *Hydrochlorid*, $C_8H_{16}NCl \cdot HCl$, F. 208—209°; *γ-Morpholinyl-(4)-propylchlorid*, aus Morpholin u. Trimethylenchlorobromid in sd. Bzl., Kp.$_{25}$ 113—115°; *Pikrat*, F. 130—132°; *Hydrochlorid*, $C_7H_{10}ONCl \cdot HCl$, F. 168—170°. — *2-Amino-4-piperidinopyrimidin*, $C_9H_{14}N_4$, aus 4-Chlor-2-aminopyrimidin u. Piperidin, Krystalle aus Toluol, F. 146—147°; *Pikrat*, Krystalle, F. 200—201°. Analog *2-Amino-4-morpholinopyrimidin*, $C_8H_{12}ON_4$, F. 160—161°; *Pikrat*, F. 219—221°. — An in 2-Stellung substituierten *Pyrimidinen* wurden erhalten: *β-[Dimethylamino]-äthylamino-*, Kp.$_3$ 90—95°; *Pikrat*, F. 195—197°; *Dihydrochlorid*, $C_8H_{14}N_4 \cdot 2HCl$, F. 220—221°; *β-[Diäthylamino]-äthylamino-*, Kp.$_3$ 107—110°; *Pikrat*, F. 157°; *Dihydrochlorid*, $C_{10}H_{18}N_4 \cdot 2HCl$, F. 148—150°; *β-[Dibutylamino]-äthylamino-*, Kp.$_5$ 150—153°; *Pikrat*, F. 143—144°; *Dihydrochlorid*, $C_{14}H_{26}N_4 \cdot 2HCl$, F. 141—143°; *γ-[Diäthylamino]-propylamino-*, Kp.$_3$ 115—116°; *Pikrat*, F. 167,5°; *Dihydrochlorid*, $C_{11}H_{26}N_4 \cdot 2HCl$, F. 150—151°; *γ-[Dipropylamino]-propylamino-*, Kp.$_3$ 125—126°; *Pikrat*, F. 144—148°; *Dihydrochlorid*, $C_{13}H_{24}N_4 \cdot 2HCl$, F. 110—112°; *γ-[Dibutylamino]-propylamino-*, Kp.$_3$ 135—136°; *Pikrat*, F. 149—150,5°; *Dihydrochlorid*, $C_{15}H_{28}N_4 \cdot 2HCl$, F. 99—100°; *γ-Piperidinopropylamino-*, Krystalle aus PAe., F. 57,9°, Kp.$_3$ 130—134°; *Pikrat*, F. 180°; *Dihydrochlorid*, $C_{12}H_{20}N_4 \cdot 2HCl$, F. 175—177°; *γ-Morpholinyl-(4)-propylamino-*, Kp.$_3$ 133—138°; *Pikrat*, F. 181—182°; *Dihydrochlorid*, $C_{11}H_{18}ON_4 \cdot 2HCl$, F. 205—207°. — An in 2-Stellung substituierten *4-Methoxypyrimidinen* wurden synthetisiert: *β-[Diäthylamino]-äthylamino-*, Kp.$_3$ 118—127°; *Pikrat*, F. 189—192°, *Dihydrochlorid*, $C_{11}H_{20}ON_4 \cdot 2HCl$, F. 129—131°; *β-[Dibutylamino]-äthylamino-*, Kp.$_3$ 156—160°; *Pikrat*, F. 165—167°; *Dihydrochlorid*, $C_{15}H_{28}ON_4 \cdot 2HCl$, F. 61—64°; *γ-[Diäthylamino]-propylamino-*, Kp.$_3$ 130—133°; *Pikrat*, F. 148 bis 149,5°; *Dihydrochlorid*, $C_{12}H_{22}ON_4 \cdot 2HCl$, F. 119—121°; *γ-Piperidinopropylamino*, $C_{13}H_{22}ON_4$, ölige feste M., Kp.$_3$ 160—163°; *Pikrat*, F. 200°; *γ-Morpholinopropylamino-*, $C_{12}H_{20}O_2N_4$, F. 60—62°, Kp.$_3$ 161—162°; *Pikrat*, F. 216—217°. — *2-[γ-Morpholinopropylamino]-4-morpholinopyrimidin*, $C_{15}H_{25}O_2N_5$, F. 79—82°, Kp.$_{11}$ 275—280°; *Pikrat*, F. 205,6—206,5°. — *2-[γ-Morpholinopropylamino]-4-piperidinopyrimidin*, $C_{16}H_{27}ON_5$, F. 93—94°, Kp.$_{11}$ 250—275°; *Pikrat*, F. 176—178°. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 735—38. Mai 1945. Pennsylvania State Coll.) Behrle

Robert R. Adams und **Frank C. Whitmore**, *Heterocyclische basische Verbindungen.* V. Mitt. *2-Amino-4-basisch substituierte Pyrimidine.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Durch Erhitzen von 4-Chlor-2-aminopyridin mit 2 Mol eines bas. substituierten aliphat. Amins oder ca. 1,2 Mol des Amins in Pyridin meist auf 150—165° (4—6 Stdn.) wurden bas. substituierte Pyrimidine der Formel I erhalten; manchmal fanden sich geringe Mengen *2.4-Diaminopyrimidin* als Nebenprodukt. Synthetisiert wurden die



I

Verbb., in denen R bedeutet: *β-Morpholinoäthylamino*, $C_{10}H_{17}ON_5$, F. 87°, Kp.$_3$ 190—195°; *Pikrat*, F. 205°; *γ-Aminopropylamino*, $C_7H_{13}N_5$, F. 108—110°, Kp.$_3$ 198—200°; *Pikrat*, F. 204,5°; *γ-[Diäthylamino]-propyl*, Kp.$_3$ ca. 183°; *Pikrat*, F. 176°; *Hydrochlorid*, $C_{11}H_{21}N_5 \cdot 3HCl$, F. 128—130°; *γ-[Dipropylamino]-propyl*, Kp.$_3$ 150—180°; *Pikrat*, $C_{13}H_{25}N_5 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, F. 138—140°; *γ-[Di-n-amylamino]-propyl*, Kp.$_3$ 203—205°; *Pikrat*, $C_{17}H_{33}N_5 \cdot 3C_6H_3O_7N_3$; *γ-Piperidinpropyl*, F. 105—109°, Kp.$_3$ 178 bis 180°; *Pikrat*, F. 185°; *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{21}N_5 \cdot 3HCl$, F. 170—172°; *γ-Morpholinopropyl*, F. 130—131°, Kp.$_3$ 195—210°; *Pikrat*, F. 218—219°; *Hydrochlorid*, $C_{11}H_{19}ON_5 \cdot 3HCl$, F. 208—209°; *δ-[Diäthylamino]-butyl*, Kp.$_3$ 195°; *Pikrat*, $C_{12}H_{23}N_5 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$,

F. 174—175°; *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{23}N_5 \cdot 2HCl$, F. 105°; *δ-[Diäthylamino]-α-methylbutyl*, Kp.$_3$ 184—187°; *Pikrat*, $C_{13}H_{25}N_5 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, F. 177°; *δ-Piperidinobutyl*, Kp.$_3$ 204—207°; *Pikrat*, $C_{13}H_{23}N_5 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, F. 174—176°; *δ Morpholinobutyl*, F. 208—209°, Kp.$_3$ 150—210°; *Pikrat*, F. 211,5°; *Hydrochlorid*, $C_{12}H_{21}ON_5 \cdot 3HCl$, F. 165—168°; *ε-Amino-n-amyl*, Kp.$_3$ 198—203°; *Pikrat*, $C_9H_{17}N_5 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, F. 193—195°; *ζ-Amino-n-hexyl*, F. 93°, Kp.$_3$ 218 bis 221°; *Pikrat*, $C_{10}H_{19}N_5 \cdot 2C_6H_3O_7N_3$, F. 208—209°; *β-[β-Aminoäthylamino]-äthyl*, Kp.$_3$ 215—216°; *Pikrat*, $C_8H_{16}N_6 \cdot 4C_6H_3O_7N_3$, F. 230—231°; *γ-[γ-(Diäthylamino)-propylamino]-propyl*, Kp.$_3$ 210—215°; *Pikrat*, F. 187,5°; *Hydrochlorid*, $C_{14}H_{28}N_6 \cdot 3HCl$, F. 209—211°; *γ-[β-(Diäthylamino)-äthoxy]-propyl*, Kp.$_3$ 185—190°; *Pikrat*, $C_{13}H_{25}ON_5 \cdot 3C_6H_3O_7N_3$, F. 171—173°; *γ-[δ-(Diäthylamino)-α-methylbutyloxy]-propyl*, Kp.$_3$ 210°; *Pikrat*, $C_{16}H_{29}ON_5 \cdot 3C_6H_3O_7N_3$, F. 133—133,5°; *Bis-[γ-(diäthylamino)-propyl]-amino*, Kp.$_3$ 183—187°; *Pikrat*, F. 139—142°; *Hydrochlorid*, $C_{18}H_{36}N_6 \cdot 4HCl$, F. 206—207°; *Bis-[γ-piperidinopropyl]-amino*, Kp.$_3$ 243—245°; *Pikrat*, F. 186 bis 188°; *Hydrochlorid*, $C_{20}H_{36}N_6 \cdot 4HCl$, F. 176—178°; *Bis-[γ-morpholinopropyl]-amino*, F. 97—98°, Kp.$_3$ 250—260°; *Pikrat*, $C_{19}H_{34}O_2N_6 \cdot 4C_6H_3O_7N_3$, F. 205—205,5°; *Bis-[δ-piperidinobutyl]-amino*, Kp.$_3$ 240—250°; *Pikrat*, $C_{22}H_{40}N_6 \cdot 4C_6H_3O_7N_3$, F. 190—192°; *Bis-[δ-morpholinobutyl]-amino*, Kp.$_3$ 254°; *Pikrat*, $C_{21}H_{36}O_2N_6 \cdot 4C_6H_3O_7N_3$, F. 242°; *Hydrochlorid*, F. 115° Zers. nach Erweichen bei 98—100°; *Bis-[γ-(β-diäthylaminoäthoxy)-propyl]-amino*, $C_{22}H_{44}O_2N_6$, ölige feste M., Kp.$_3$ 225—230°, *Pikrat*, $C_{22}H_{44}O_2N_6 \cdot 3C_6H_3O_7N_3$, F. 115—116,5°; *Bis-[γ-(δ-diäthylamino-α-methylbutyloxy)-propyl]-amino*, $C_{26}H_{52}O_2N_6$, Kp.$_3$ 245—255°. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1159—61. Juli 1945. Pennsylvania State Coll.) Behrle

Richard E. Reeves, *Die optische Aktivität von Kupferkomplexen der Polysaccharide und substituierten Methylglucoside.* Die β-Methylglucoside von 2-, 3- u. 6-Methylglucose werden dargestellt, ihr opt. Verh. in W. u. ammoniakal. Kupfersalzlsg. untersucht u. dieses mit dem der 4-Methylverb. (vgl. Science **99**. [1944.] 148) verglichen. Der Vgl. der opt. Drehung in W. mit der in ammoniakal. Kupferhydroxyd zeigt, daß letztere beim *3-Methyl-β-methylglucosid* (I) nur eine geringe Erhöhung der Linksdrehung hervorruft, während die Linksdrehung von *2-Methyl-* (II) u. *6-Methyl-β-methylglucosid* (III) in eine starke Rechtsdrehung verwandelt wird; die Linksdrehung von *4-Methyl-β-methylglucosid* (IV) wird wesentlich verstärkt. Das opt. Verh. von II wird bei Polysacchariden aus Phytomonas tumefaciens (vgl. McIntire, Peterson u. Riker, C. **1943**. I. 157) wiedergefunden, so daß angenommen werden kann, daß es sich bei diesen um in 2-Stellung gebundene Glucopyranosen handelt. Analog kann aus der Drehungsänderung in W. u. ammoniakal. Kupferhydroxyd beim Dextran aus Leuconostoc dextranicum auf Bindungen in 4-Stellung geschlossen werden. Es ist die Ansicht des Vf., daß die opt. Aktivität der Cu-Kohlenhydratkomplexe dazu benutzt werden kann, eine schnelle Klassifizierung der Glucosepolysaccharide u. eine Orientierung über ihre Struktur vorzunehmen; eine Verfeinerung der Meth. läßt eine analyt. Anwendung auf Reinheit u. Bindungstyp mit Sicherheit zu. (J. biol. Chemistry **154**. 49—55. Juni 1944. New Orleans, Southern Reg. Res. Labor.) Gold

Robert L. Sundberg, Chester M. McCloskey, Donald E. Rees und **George W. Coleman**, *Eine neue Synthese von Methyl-3.4.6-trimethyl-β-d-glucosid und die Darstellung von krystallisierter 3.4.6-Trimethyl-d-glucose.* 2maliges Behandeln von Diisopropyliden-d-glucose u. Na in Ae. mit CH_3J u. Hydrolyse der nicht näher beschriebenen Diisopropyliden-3-methyl-d-glucose mit verd. H_2SO_4 ergibt *3-Methyl-d-glucose*, deren Erwärmen mit Benzoylchlorid u. Pyridin auf 60° zu einem α.β-Gemisch von *3-Methyltetrabenzoyl-d-glucose* führt. Daraus mit HBr in Eisessig, Bzl. u. Ae. u. Behandeln mit $CH_3 \cdot OH$ u. Ag_2CO_3 *Methyl-3-methyltribenzoyl-β-d-glucosid*, das beim Kochen mit methylalkohol. KOH u. Einw. von Benzaldehyd+$ZnCl_2$ übergeht in *Methyl-4.6-benzyliden-3-methyl-β-d-glucosid*, Krystalle aus Alkohol. Gibt mit Benzylchlorid u. gepulvertem KOH *Methyl-2-benzyl-4.6-benzyliden-3-methyl-β-d-glucosid*, $C_{22}H_{26}O_6$, Nadeln aus Aceton+W., F. 147—148°, korr.; $[\alpha]_D^{25} = -30,3°$ (Chlf.; c=2), leicht lösl. in Chlf., mäßig in Aceton u. Essigester, wenig lösl. in Bzl. u. heißem Alkohol. Hydrolyse mit konz. HCl in sd. wss. Aceton liefert *Methyl-2-benzyl-3-methyl-β-d-glucosid*, $C_{15}H_{22}O_6$, Nadeln aus Toluol, F. 102,5—103°, korr.; $[\alpha]_D^{25} = -5,8°$ (Aceton; c = 2), lösl. in Chlf., Aceton u. Dioxan, mäßig in A. u. Essigester, wenig lösl. in Benzol. Wird von $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH in Aceton methyliert zu *Methyl-2-benzyl-3.4.6-trimethyl-β-d-glucosid*, $C_{17}H_{26}O_6$, Nadeln aus Ligroin, F. 41,5—42°; $[\alpha]_D^{25} = +9,9°$ (Chlf.; c = 2). Einw. von H_2 (+ Pd-Kohle) in Essigsäure ergibt *Methyl-3.4.6-trimethyl-β-d-glucosid*, Krystalle aus Ligroin + Chlf., F. 51,5 bis 52,5°, korr.; $[\alpha]_D^{25} = -16,4°$ (Chlf.; c = 2). Daraus mit sd. verd. HCl *3.4.6-Trimethyl-d-glucose*, $C_9H_{18}O_6$, die aus Isopropyläther zuerst in Platten der *β-Form*, F. 97—98°, korr., nach Sintern bei 94°; $[\alpha]_D^{25} = +41,1°$ (2,5 Min.) → 78,0° (Endwert; 1050 Min.)

(W.; c = 1,6), krystallisiert. Danach folgen Nadeln der *α-Form*, F. 78—80°; $[\alpha]_D^{25}$ = +91,9° (2,5 Min.) → 77,4° (Endwert; 300 Min.) (W.; c = 2). (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1080—84. Juli 1945. Iowa City, State Univ. of Iowa.) BEHRLE

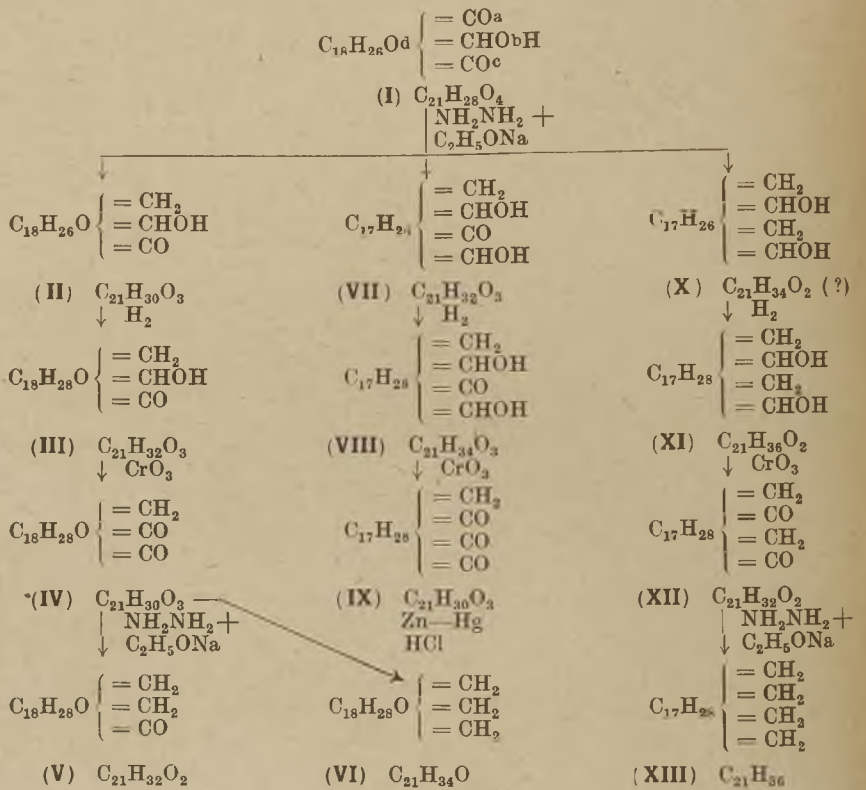
F. J. Reithel, *β-d-Galaktose-1-[bariumphosphat]*. Beim Behandeln von α-Brom-d-galaktosetetraacetat mit Monosilberphosphat in Chlf. bei 5°, dann mit Ba-Acetat in W. u. Entacetylieren des Reaktionsprod. mit $NaOC_2H_5$-Lsg., oder auch mit Silberdibenzylphosphat (F. 222° Zers.) in Bzl. bei 65°, Hydrieren mit H_2 (+ Palladooxyd) in A. u. Überführen erst in das Pb-, dann in das Ba-Salz erhält man *β-d-Galaktose-1-[bariumphosphat]*. $C_6H_{11}O_5PO_4Ba \cdot 3H_2O$, amorphe M., $[\alpha]_D^{30}$ = +31,2° (W.; c = 1). — *β-d-Glucose-1-[bariumphosphat]*, aus α-Brom-d-glucosetetraacetat u. Monosilberphosphat, amorph, $[\alpha]_D^{30}$ = +20,6° (W.). — Die Veränderungen des Drehungsvermögens von *β-* u. *α-d-Galaktose-1-phosphorsäure* bei der Hydrolyse mit HCl bei 30° werden verfolgt. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse von β-d-Galaktose-1-phosphorsäure in 0,25nHCl bei 37° ergab sich als beinahe ident. mit der von KOSTERLITZ (C. **1939**. II. 2785) für das α-Isomere gefundenen. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1056—57. Juli 1945. St. Louis, Mo., Washington Univ.) BEHRLE

William R. Sullivan, *Die Darstellung von l-Sorbose aus Sorbit durch chemische Verfahren*. Ein neuer Zugang zur Synth. von *Ketosezuckern* eröffnet sich dadurch, daß sich das C-Atom 5 von d-Sorbitderivv., deren übrige Stellungen durch geeignete Substituenten geschützt sind, durch CrO_3 in Eisessig zu den entsprechenden Derivv. von *l*-Sorbose oxydieren ließ. — *1.3; 2.4-Diäthyliden-d-sorbit* (I) wurde in Verbesserung des Verf. von APPEL (J. chem. Soc. [London] **1935**. 425) in größerer Menge dargestellt durch teilweise Hydrolyse von *Triäthyliden-d-sorbit*. Die Gewinnung des letzteren, $C_{12}H_{20}O_6$, aus d-Sorbit, Paraldehyd u. konz. HCl wird beschrieben, Krystalle aus Ligroin, F. 96 bis 97°, $[\alpha]_D^{22}$ = —21,6° (W.; c = 5). — Behandlung von I mit p-Toluolsulfonylchlorid in Chlf. + Pyridin lieferte neben wenig *5.6-Ditosyl-1.3;2.4-diäthyliden-d-sorbit*, $C_{24}H_{30}O_{10}S_2$, Prismen aus Methanol, F. 172°, $[\alpha]_D^{23}$ = —12,8° (Chlf.; c = 5), lösl. in Chlf., Bzl. sowie wss. A. u. Methanol, als Hauptprod. *6-Tosyl-1.3; 2.4-diäthyliden-d-sorbit*, $C_{17}H_{24}O_8S$ (II), Krystalle aus Essigester + PAe., F. 96—98°, $[\alpha]_D^{22}$ = +9,9° (Essigester; c = 5), leicht lösl. in Methanol, A. u. Essigester, unlösl. in W. u. Petroläther. — *5.6-Anhydro-1.3; 2.4-diäthyliden-d-sorbit*, $C_{10}H_{16}O_5$, aus II u. $NaOCH_3$ in Chlf., F. 135—136°, $[\alpha]_D^{27}$ = —6,1° (Chlf.; c = 4). — *5.6-Dibenzoyl-1.3; 2.4-diäthyliden-d-sorbit*, $C_{24}H_{20}O_8$, aus I u. Benzoylchlorid in Pyridin unter bestimmten Bedingungen, Prismen aus A., F. 124°, $[\alpha]_D^{22}$ = —34,0° (Chlf.; c = 5). Entsprechend *6-Benzoyl-1.3; 2.4-diäthyliden-d-sorbit*, $C_{17}H_{22}O_7$ (III), Krystalle aus Essigester, F. 167°, $[\alpha]_D^{23,5}$ = +5,9° (Chlf.; c = 5). — *1-Tosyl-3.5; 4.6-diäthylidenketo-l-sorbose*, $C_{17}H_{22}O_8S$ (IV), aus II mit CrO_3 in Eisessig, Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 141—142°, $[\alpha]_D^{22}$ = —76,3° (Chlf.; c = 5), red. FEHLINGsche Lsg. in der Wärme. — *1-Benzoyl-3.5; 4.6-diäthylidenketo-l-sorbose*, $C_{17}H_{20}O_7$ (V), aus III mit CrO_3 in Eisessig, Krystalle aus wss. Methanol, F. 105°, $[\alpha]_D^{25}$ = —110,5° (Chlf.; c = 2). — *1-Tosyl-2.3; 4.6-diisopropyliden-l-sorbose*, $C_{19}H_{26}O_8S$ (VI), aus 2.3; 4.6-Diisopropyliden-*l*-sorbose mit p-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin, Krystalle aus PAe., F. 102—103°, $[\alpha]_D^{23}$ = +4,2° (Chlf.; c = 5). — *1-Tosyl-l-sorbose*, $C_{13}H_{18}O_8S$ (VII), durch Erhitzen von VI oder IV mit 0,1nHCl in Dioxan, Prismen aus A., F. 116°, $[\alpha]_D^{20}$ = —13,2° (Pyridin; c = 5). — *1-Benzoyl-l-sorbose*, $C_{13}H_{16}O_7$ (VIII), aus nicht näher beschriebener sirupöser 1-Benzoyl-2.3; 4.6-diisopropyliden-*l*-sorbose oder aus V durch Erhitzen mit 0,1nH_2SO_4 in Dioxan, Prismen aus A., F. 133,5°, $[\alpha]_D^{26}$ = —3,4° (Methanol; c = 5). — *1-Tosyl-2.3-isopropyliden-l-sorbose*, $C_{16}H_{22}O_8S$, durch Erhitzen von VI mit 50%ig. Essigsäure als Hauptprod. neben VII, Nadeln aus verd. A. oder Essigester + PAe., F. 120°, $[\alpha]_D^{28}$ = +15,7° (Chlf.; c = 4), gibt mit 0,1nH_2SO_4 in Dioxan VII. — *1-Benzoyl-2.3-isopropyliden-l-sorbose*, $C_{16}H_{20}O_7$, aus 1-Benzoyl-2.3; 4.6-diisopropyliden-*l*-sorbose mit 50%ig. Essigsäure auf dem Dampfbad neben wenig VIII, Nadeln aus Essigester + PAe., F. 92°, $[\alpha]_D^{25}$ = +7,2° (Chlf.; c = 4); gibt mit 0,1nH_2SO_4 in Dioxan VIII. — *l-Sorbose*, aus VIII mit $Ba(OH)_2$ nach HUDSON u. BRAUNS (J. Amer. chem. Soc. **38**. [1916.] 1216), F. 165°, $[\alpha]_D^{27}$ = —42,8° (W.; c = 4). (J. Amer. chem. Soc. **67**. 837—40. Mai 1945. Nutley, N. J., Hoffmann-La Roche Inc.) BEHRLE

Jacob Finkelstein und **Eric T. Stiller,** *Synthese von 1-[p-Aminobenzoyl]-l-sorbose*. Aufbewahren von 2.3; 4.6-Diaceton-*l*-sorbose mit 4-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin ergibt *1-[p-Nitrobenzoyl]-2.3; 4.6-diaceton-l-sorbose*, $C_{19}H_{23}O_9N$, Krystalle aus A., F. 130°. Daraus mit H_2 (+ PtO_2) in A. *1-[p-Aminobenzoyl]-2.3; 4.6-diaceton-l-sorbose*, $C_{19}H_{25}O_7N$ (I), Krystalle aus A., F. 168—169°. — *1-[p-Aminobenzoyl]-2.3-monoaceton-l-sorbose*, $C_{16}H_{21}O_7N$ (II), aus I mit 50%ig. Eisessig auf dem Dampfbad, Krystalle aus A., F. 171 bis 172°, red. nicht FEHLINGsche Lsg. — *1-[p-Aminobenzoyl]-l-sorbose*, $C_{13}H_{17}O_7N$, entsteht in geringer Menge neben II beim Erhitzen von I mit 0,1nH_2SO_4 auf dem Dampf-

bad (3 Stdn.), Krystalle aus A., F. 159—160°; $[\alpha]_D^{20} = -5{,}0°$ (W.; c = 2,5). (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1175—76. Juli 1935. Rahway, N. J., Merck & Co.) BEHRLE

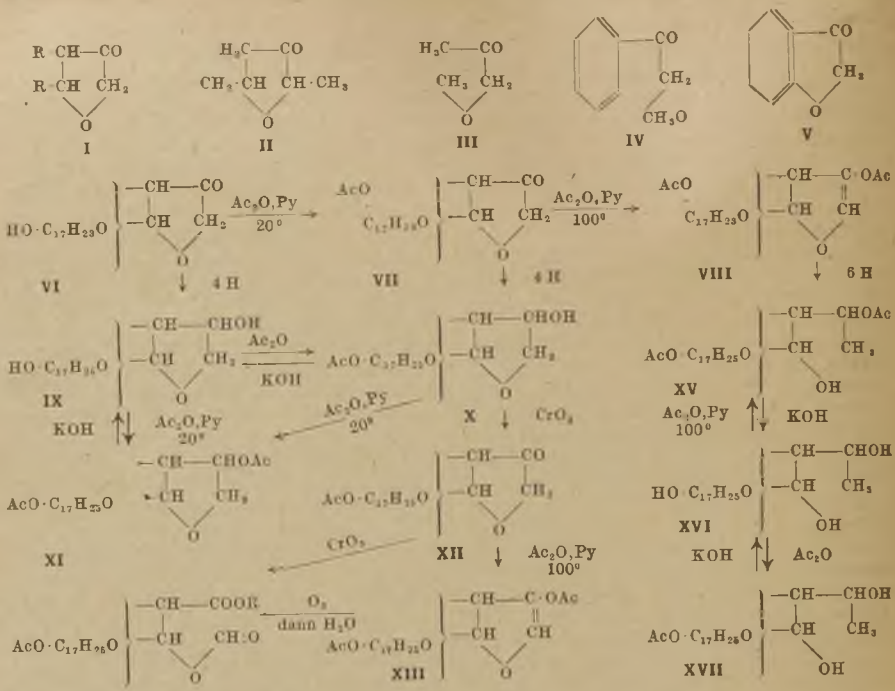
C. W. Shoppee, *Diginin*. III. Mitt. *Abbau des Diginigenins zu einem Kohlenwasserstoff Diginan* $C_{21}H_{36}$. (II. vgl. SHOPPEE u. REICHSTEIN, C. **1943**. I. 1273.) Das Aglucon *Diginigenin*, $C_{21}H_{28}O_4$ (I) unterscheidet sich weitgehend von den Agluconen der herzwirksamen Digitalisglucoside u. besitzt vor allem keine Lactongruppe. Bisher konnte neben einer Doppelbindung eine sehr reaktive CO-Gruppe (O^a) u. eine sek. OH-Gruppe (O^b) nachgewiesen werden, während ein 3. O-Atom (O^c) wahrscheinlich in Form einer stark gehinderten CO-Gruppe vorliegt; die Funktion des letzten O-Atoms (O^d) ist unsicher. — Verss. zum direkten oxydativen Abbau von I gaben keine eindeutigen Resultate. Nach vorheriger Red. der reaktiven CO-Gruppe nach WOLFF-KISHNER ergaben sich beim Abbau drei Reihen gut definierter Reaktionsprodd. (vgl. Schema I—XIII).



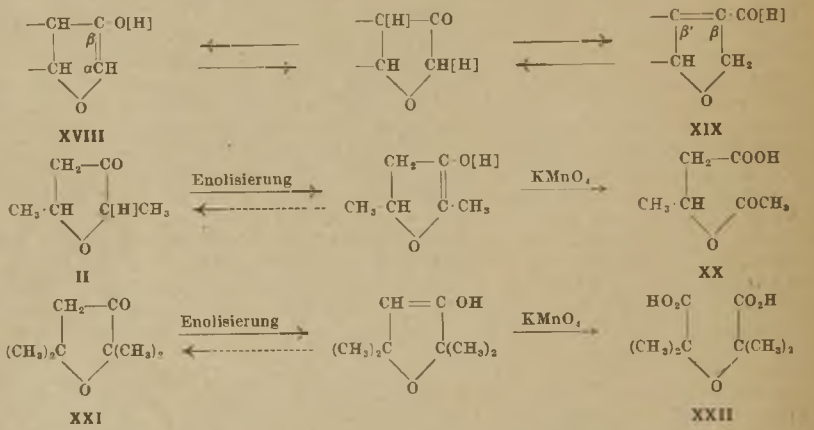
Versuche: Alle FF. auf dem KOFLER-Block korrigiert. — Durch Erhitzen von freiem Diginigenin (I) oder seines Semicarbazons mit Hydrazin u. Na-Äthylat im Rohr bei 180° entsteht als Hauptprod. das *Desoxodiginigenin*, $C_{21}H_{30}O_3$ (II); Nadeln aus Ae.-Pentan bei 0°, F. 86° (Hydrat); die Schmelze erstarrt bei weiterem Wärmen rasch u. schmilzt erneut bei 161—163°; $[\alpha]_D^{15} = -71{,}5 \pm 4°$ (c = 0,517 in Aceton). — Der Stoff red. alkal. Silberdiamminlsg. bei 20° nicht u. verhält sich negativ bei der RAUDNITZ-FULUJSchen, LEGALSchen u. ZIMMERMANNSchen Probe; gibt aber in Chlf. mit Tetranitromethan Gelbfärbung. — Neben II entstehen bei der WOLFF-KISHNER-Red. zumindest noch 2 weitere Stoffe **VII** u. **X**, von denen **X** erst nach völliger Hydrierung in kryst. Form erhalten werden konnte, so daß seine genaue Zus. unsicher ist. — *Desoxodiginigeninacetat*, $C_{23}H_{32}O_4$; aus II mit Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; Prismen aus Pentan, F. 61—62°; dest. bei 0,01 mm u. 100—110° Badtemperatur. — Verb. II nimmt bei der Hydrierung mit Pt(IV)-Oxyd in Eisessig 1 Mol H_2 auf unter Bldg. von *Dihydrodesoxodiginigenin*, $C_{21}H_{32}O_3$ (III); Nadeln aus Aceton + Ae. + Pentan, F. 190—191°; $[\alpha]_D^{16} = +7{,}9 \pm 2°$ (c = 1,013 in Aceton). — *Monoacetat*, $C_{23}H_{34}O_4$; Bldg. aus III mit Essigsäureanhydrid bei Siedetemp.; kryst. nicht bei —15°; dest.

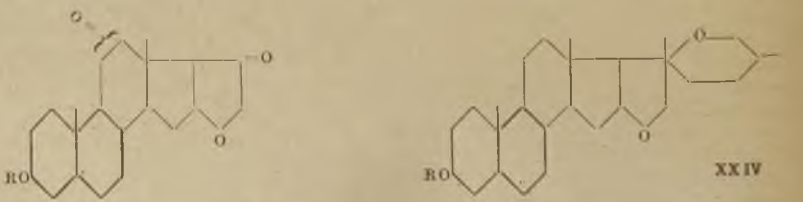
bei 0,02 mm u. 130—140° Badtemperatur. — Aus **II** wurde kein Oxim erhalten. — *Dihydrodehydrodesoxodiginigenin* (**IV**), $C_{21}H_{30}O_3$; aus **III** mit CrO_3-Eisessiglsg. bei 20°, dann im Vakuum bei 30° Badtemp.; Blättchen aus Ae., F. 176—178°; $[\alpha]_D^{16} = +21,5 \pm 2,5°$ (c = 0,836 in Aceton). — *Oxim*, $C_{21}H_{31}O_3N$; aus **IV** (F. 188°); aus wenig absol. CH_3OH, kryst. bei —15°; aus wenig Ae. + Pentan Krystallwarzen, F. 159—160°. — Verb. **IV** vom F. 174—176° gibt bei Red. mit Hydrazinhydrat u. Na in absol. A. im Rohr bei 185° das *Dihydrodesoxydesoxodiginigenin*, $C_{21}H_{32}O_2$ (**V**); Prismen aus CH_3OH, die Lösungsm. enthalten; werden bei 60—70° opak u. schmelzen bei 113—115°; $[\alpha]_D^{18} = +10 \pm 3°$ (c = 0,606 in Aceton). — Bei Red. von **IV** mit amalgamiertem Zn u. HCl nach CLEMMENSEN u. Nachhydrieren mit Pt-Oxyd in Eisessig entsteht ein fl. Stoff **VI** der Formel $C_{21}H_{32-34}O$, der nur noch ein O-Atom enthielt. Somit verträgt die träge CO-Gruppe (Oc) in **I** zwei WOLFF-KISHNER-Redd., wird aber in der Stufe **IV** → **VI** bei der CLEMMENSEN-Red. angegriffen. *11-Ketoandrostan*-Derivv. (z. B. *3.17-Dioxyandrostanon-11*) vertragen ebenfalls WOLFF-KISHNER-Redd. (nicht publizierte Beobachtung), lassen sich aber ebenso wie 11-Ketoallopregnan-Derivv. nach CLEMMENSEN reduzieren. — Wurde das durch Erhitzen von **I** mit Hydrazin u. Alkali entstehende Stoffgemisch chromatograph. getrennt, so konnte eine zweite kryst. Substanz **VII** vom F. 147° isoliert werden: $\triangle^?$-*Dioxyoxodiginen*, $C_{21}H_{32}O_3$ (**VII**); gibt keine CO-Rkk. mehr; gibt starke Gelbfärbung mit Tetranitromethan; $[\alpha]_D^{17} = -24 \pm 2°$ (c = 0,983 in Aceton). — *Diacetat*, $C_{25}H_{36}O_5$; aus **VII** mit Acetanhydrid bei Siedetemp.; kryst. nicht. — *Dioxyoxodiginan*, $C_{21}H_{34}O_3$ (**VIII**); aus **VII** vom F. 144° in Eisessig mit Pt (IV)-Oxyd in H_2; ist ein gesätt. Diol; Prismen aus Ae., F. 195—196°; gibt keine Gelbfärbung mit Tetranitromethan; $[\alpha]_D^{17} = -20 \pm 3°$ (c = 0,703 in Aceton). — *Diacetat*, $C_{25}H_{38}O_5$; kryst. nicht. — Oxydation von **VIII** mit 2 Mol CrO_3 in Eisessig bei 25° gibt ein Keton *Trioxodiginan* (**IX**), das nicht vollständig gereinigt werden konnte. — *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{27}H_{36}O_7N_4$; gelbrotes, mikrokryst. Pulver aus CH_3OH, F. 120° (unscharf). — *Dioxim*, $C_{21}H_{32}O_3N_2$; mikrokryst. Pulver aus CH_3OH, schmilzt nicht, sintert zwischen 180 u. 200° (Zers.). — Bei der chromatograph. Trennung des durch Erhitzen von **I** mit Hydrazin u. Alkali erhaltenen Gemisches wurden nach Abtrennung aller krystallisierbaren Anteile von **II** u. **VII** noch reichliche Mengen amorpher Stoffe gewonnen. Diese Mutterlaugen enthielten neben kleinen Resten von **II** u. **VII** voraussichtlich noch das hypothet. Prod. **X**, denn nach Hydrierung des Reaktionsgemisches mit Pt (IV)-Oxyd in Eisessig ließ sich ein kryst. Stoff, das *Dioxydiginan* $C_{21}H_{36}O_2$ (**XI**), isolieren; dieses zeigte einen doppelten F. von 142 u. 156°; $[\alpha]_D^{22} = +25,4 \pm 2°$ (c = 0,944 in Chlf.); das *Diacetylderiv.*, $C_{25}H_{40}O_4$, ist fl., gibt aber bei quantitativer Verseifung die richtigen Werte u. gibt **XI** zurück. — *Dioxodiginan*, $C_{21}H_{32}O_2$ (**XII**); aus **XI** in Eisessig mit CrO_3; Nadeln aus Ae.-Pentan, F. 140—141°; $[\alpha]_D^{13} = +39,5 \pm 2°$ (c = 1,012 in Aceton). — *Dioxodiginan-bis-2.4-dinitrophenylhydrazon*, $C_{33}H_{40}O_8N_8$; aus **XII**; orangegelbes, mikrokryst. Pulver aus Essigester-A., F. 185°; sintert vorher. — **XII** gibt mit Hydrazinhydrat u. Na in absol. A. im Rohr bei 180° das *Diginan*, $C_{21}H_{36}$ (**XIII**); sublimiert bei 0,02 mm u. 70—80° Badtemp.; Blättchen aus CH_3OH u. Aceton, F. 75—77°; gibt mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung; $[\alpha]_D^{20} = +24 \pm 4°$; $[\alpha]_{5461}^{20} = +27,5 \pm 4°$ (c = 0,445 in Chlf.). — Das Diginan ist verschied. von den gesätt. KW-stoffen $C_{21}H_{36}$: Pregnan, Allopregnan, 17a-Methyl-D-homoandrostan, 17a-Methyl-D-homoätiocholan u. Uran. Es ist nicht sicher, daß das Diginan den Grund-KW-stoff des Diginigenins darstellt. — Als Modellvers. wurde *Ätiocholandion-3.17* analog red., wobei *Ätiocholan* resultierte; Nadeln, F. 79°; $[\alpha]_D^{15} = +3 \pm 2°$; $[\alpha]_{5461}^{15} = +5 \pm 2°$ (c = 0,989 in Chlf.). (Helv. chim. Acta **27**. 246—60. 15/3. 1944. Basel, Univ.) BUSCH

C. W. Shoppee, *Diginin und Diginigenin*. IV. Mitt. (III. vgl. vorst. Ref.) Der Umstand, daß bei der milden Oxydation von *Diginigenin* u. seinem Monoacetat keine wohldefinierten Säuren entstehen, führte nunmehr zu der Auffassung, daß die reakt. CO-Gruppe im Diginigenin als Ketogruppe vorliegt, u. zwar in der Gruppierung $\equiv C—CO—CH_2—O—C \equiv$ (vgl. **I**). Alle Substanzen **I**—**V** enthalten dieselbe Gruppierung; sie weisen alle ein starkes Reduktionsvermögen auf; die Proben nach LEGAL, ZIMMERMANN sowie die mit 1.4-Dioxynaphthalin fallen bei ihnen positiv aus. — Ferner werden **III**, **IV** u. **V**, ebenso wie Diginigenin, von Alkali in der Wärme angegriffen, während bei der Behandlung von Diginigenin, ebenso wie von **II** mit Na-Äthylat eine rötlichgelbe Farbe auftritt, die nach DUPONT für *β-Ketotetrahydrofuranderivv.* charakterist. sein soll. — Die Ggw. der —CO—CH_2-Gruppe im Diginigenin konnte eindeutig bewiesen werden durch Kondensation mit Piperonal, wobei ein gelbes Piperonylidenderiv. entstand. — Die für Diginigenin vorgeschlagene Teilformel **VI** wurde durch folgende Befunde gestützt: bei milder Acetylierung entstand ein kryst. Monoacetat **VII** (LEGALsche Probe positiv), während energ. Acetylierung ein kryst. Diacetat lieferte.



XIVa: R = H
XIVb: R = CH_3





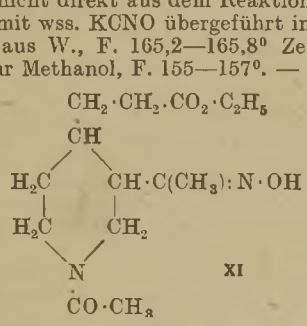
(XXIIIa): R = H
(XXIIIb); R = $C_7H_{13}O_2$
Die Doppelbindung ist weggelassen worden.

(LEGALsche Probe negativ), das als das Enoldiacetat (VIII) aufgefaßt wird (die dem früher beschriebenen Monosemicarbazon von VIII zugrunde liegende CO-Gruppe muß demnach die im Kern befindliche träge Ketogruppe sein). — Das Tetrahydrogenin IX, das durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid in ein Monoacetat X vom F. 174° (zweite Krystallmodifikation F. 153°) übergeführt wird, gibt kryst. XI. — Aus diesen Ergebnissen folgt, daß bei der Hydrierung von Diginigenin eine Kerndoppelbindung abgesätt wird u. eine neue, sek. OH-Gruppe entsteht. — Letztere läßt sich durch Oxydation mit CrO_3 wieder in eine Ketogruppe überführen, wobei das Monoacetat XII entstand, das durch energ. Acetylierung anscheinend das Enoldiacetat XIII lieferte; bei der Ozonisierung u. anschließender Zers. des Ozonids wird die Formylestersäure XIVa erhalten; in Spuren wurde die Säure XIVa auch bei der Oxydation von X zu XII erhalten; ihre Entstehung aus XII läßt sich mit der Bldg. (DUPONT) von *γ-Acetoxy-n-buttersäure* (XX) aus II (vgl. Schema II—XX) vergleichen. — Die Acetate VIII u. XIII wurden als Derivv. eines *Δ$^{\alpha\beta}$-Enols* (XVIII) *des β-Ketotetrahydrofurans* formuliert, doch ist die Entstehung eines *Δ$^{\beta\beta'}$-Enols* (XIX) nicht ausgeschlossen (vgl. Schema XVIII$\rightleftarrows$XIX. — Dagegen liefert die Oxydation von α.α.α'.α'-tetrasubstituierten Homologen (z. B. XXI), aus denen nur *Δ$^{\beta\beta'}$*-Enole entstehen können, *Oxidodicarbonsäuren* (z. B. XXII). — Das Auftreten der Hexahydroverb. XV als Hydrierungsprod. von VIII bildet in Analogie zu dem Befund von ADAMS (J. Amer. chem. Soc. 45. [1923.] 3032) eine Stütze für die Formulierung des Diacetats VIII als *Δ$^{\alpha\beta}$*-Enolacetat eines *β-Ketotetrahydrofurans*. — Das ölige, gesätt. Diacetat XV wurde zum Hexahydrogenin XVI verseift u. letzteres in ein Monoacetat XVII übergeführt. Energ. Acetylierung von XVI lieferte nur ein öliges Diacetat, das vielleicht mit XV ident. ist. — Obwohl dem Diginigenin noch nicht endgültig die Formel eines Steroids zuerteilt werden kann, lassen sich doch alle gemachten Beobachtungen mit den hypothet. Formeln für *Diginigenin* (XXIIIa) u. sein *Diginosid* (*Diginin*) (XXIIIb) in Einklang bringen. Eine solche Formulierung zeigt auch die mögliche biogenet. Verwandtschaft mit den steroiden Digitalis-Saponinen u. -Sapogeninen (XXIV).

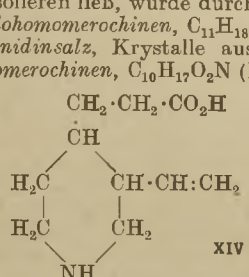
Versuche: Alle FF. sind auf dem KOFLER-Block bestimmt u. korr. — *Piperonylidenderiv. des Diginigenins*, $C_{29}H_{32}O_6 \cdot H_2O$; aus Diginigenin (F. 110 bis 112°) u. Piperonal in einer bei 0° gesätt. Lsg. von HCl in absol. A.; gelbe Würfel, aus Ae.-Pentan; F. 128—131°. — *Tetrahydrodiginigeninmonoacetat*, $C_{23}H_{34}O_5$ (X); aus Diginigeninmonoacetat (VII) mit Pt (IV)-Oxyd in Eisessig beim Hydrieren bei 17°; Krystalle aus Ae., F. 154—156°; durch Impfen der Ae.- oder CH_3OH-Lsg. mit der früher beschriebenen Form vom F. 174° wurden die früher erhaltenen Prismen erhalten; ein Gemisch beider Krystallformen schmilzt von 159—173°; bei Verseifung der Oktaeder vom F. 156° wurde sehr reines Tetrahydrodiginigenin (IX) vom F. 231° erhalten. — *Tetrahydrodiginigenindiacetat*, $C_{25}H_{36}O_6$ (XI); aus IX in Pyridin mit Acetanhydrid bei 15° u. Chromatographieren in Bzl. über eine mit Pentan bereitete Säule aus Al_2O_3; Prismen, aus Ae.-Pentan, F. 120—121°; $[\alpha]_D^{17} = +17 \pm 2°$ (c = 1,057 in Aceton); die Aufarbeitung des Verseifungsansatzes gab das *Tetrahydrodiginigenin* (IX), F. 226—228°, zurück. — *Dihydrodiginigeninmonoacetat* (XII); aus X vom F. 173 bis 174° in Eisessig mit 2%ig. CrO_3-Lsg. bei 15°; das Neutralprod. red. alkal. Silberdiamminlsg. bei Zimmertemp. rasch; die Proben nach RAUDNITZ-PULUJ, LEGAL u. ZIMMERMANN sind positiv; mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung. — *Semicarbazon*, $C_{24}H_{35}O_5N_3$; Nadeln aus CH_3OH, F. 226°. Aus der soda-alkal. Waschlsg. wurden saure Oxydationsprodd. erhalten; Prismen, aus Ae., F. ca. 290° (Braunfärbung); diese Säure gibt mit Diazomethan den *Methylester*: Nadeln aus Ae., F. 203—204° (vgl. weiter unten). — *Dihydrodiginigenindiacetat* (XIII), aus XII mit Acetanhydrid u. Pyridin im Rohr bei 100° (vgl. den theoret. Teil); gibt beim Abbau mit Ozon die *Säure* $C_{23}H_{32}O_7$ (XIVa); Prismen aus Dioxan-Ae., F. 302—304° (ohne Zers.). Gibt mit Diazomethan den *Methylester*, $C_{24}H_{34}O_7$ (XIVb); Nadeln aus Ae., F. 203—204°. — *Hexahydrodiginigenindiacetat*, $C_{25}H_{38}O_6$ (XV) gibt beim Verseifen *Hexahydrodiginigenin* (XVI); F. roh 202—206°; red. alkal. Silberdiamminlsg. bei 20° nicht u. verhält sich negativ bei der RAUDNITZ-PULUJschen, der LEGALschen u. der ZIMMERMANNschen Probe. — *Hexahydrodiginigeninmonoacetat*, $C_{23}H_{36}O_5$ (XVII); aus XVI vom F. 202—206° mit Acetanhydrid bei Siedetemp.; Krystalle aus Ae. + Pentan, F. 82—83°. — Verb. XVI gibt mit Acetanhydrid u. Pyridin im Rohr bei 100° *Hexahydrodiginigenindiacetat*, $C_{25}H_{38}O_6$ (XV ?), gibt beim Verseifen XVI, F. 207—208°. — In einer Tabelle (vgl. Original) werden für die Modellsubstanzen II, III, IV u. V, sowie für sämtliche Stoffe der Diginreihe die Ergebnisse der Rk. mit alkal. Silberdiamminlsg. bei Zimmertemp. u. der Proben nach RAUDNITZ-PULUJ, LEGAL u. ZIMMERMANN aufgeführt. — *ω-Methoxyacetophenon* (IV); aus Methoxyaceton u. Phenylmagnesiumbromid; hellgelbe Fl., $Kp._{15}$ 122°. (Helv. chim. Acta 27. 426—35. 15/3. 1944. Basel, Univ.) BUSCH

R. B. Woodward und **W. E. Doering**, *Die Totalsynthese von Chinin.* Vorläufige Mitt. s. J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 849. — Ausgehend von 7-Oxyisochinolin wird d-Chinotoxin synthetisiert. Da letzteres sich nach Rabe u. Kindler (Ber. dtsch. chem. Ges. 51. [1918.] 466) in *Chinin* überführen läßt, liegt also die erste Totalsynth. dieses Alkaloids vor. — *Aminoacetal* (**I**), aus 38,2 g Chloracetal u. 283 g NH_3 in 1 Liter Methanol bei 140° im Autoklaven (10 Stdn.), $Kp._{100}$ 99—103°. Bei Verwendung der doppelten Menge Chloracetal sinkt die Ausbeute, u. man erhält als Nebenprod. *Diacetalylamin*, $Kp._{100}$ 189,0—189,4°; *Oxalat*, F. 172,0—172,6° Zers. — *3-Oxybenzaldehyd*, durch Zugabe von aus 3-Nitrobenzaldehyd mit $SnCl_2$ u. konz. HCl u. folgender Behandlung mit $NaNO_2$ erhaltenem 3-Diazobenzaldehydstannichlorid zu sd. W., Krystalle aus Bzl., F. 101—102°. — *3-Oxybenzylidenaminoacetal*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ (**III**), aus **I** + **II**, Nadeln aus Bzl. + Ligroin, die sich bei langem Stehenlassen in eine prismat. Form umwandeln, F. 67,2—67,8°. — Behandeln von **III** mit 76%ig. H_2SO_4 oder eines Gemischs von **I** u. **II** mit 80%ig. (bei größeren Mengen mit 82%ig.) H_2SO_4 ergibt *7-Oxyisochinolin* (**IV**), F. 229,5—230,5° (*Acetylderiv.*, F. 73—75°), neben geringen Mengen *5-Oxyisochinolin*, F. 231—233° (*Acetylderiv.*, F. 59—60°), die durch Krystallisation der Na-Salze aus verd. NaOH getrennt wurden, wobei das Na-Salz von **IV** weniger lösl. war. Das *x-Oxyisochinolin* vom F. 184° von Claus u. Raps (J. prakt. Chem. [2.] 45. [1892.] 244) ist wahrscheinlich ein Eutekticum von 5- u. 7-Oxyisochinolin gewesen. — *7-Oxy-8-[piperidinomethyl]-isochinolin*, $C_{15}H_{18}ON_2$ (**V**), aus **IV**, Piperidin u. wss. alkohol. CH_2O auf dem Dampfbad (6. Stdn.), Krystalle aus Hexan, F. 81,5—82,5°, das Na-Salz bildet gelbe Nadeln. Gibt mit H_2(+ PtO_2) in A. *1.2-Bis-[7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-8-isochinolyl]-äthan* (?), $C_{20}H_{24}O_2N_2$, Nadeln aus A., F. 155,5—156,5°, neben einem bas. Öl, das ein kryst. Carbonat vom F. 103—110° Zers. bildet. — *7-Oxy-8-methylisochinolin*, $C_{10}H_9ON$ (**VI**), durch Erhitzen von **V** mit Pd-Kohle in Methylnaphthalin in der Siedehitze oder besser mit $NaOCH_3$-Lsg. auf 220° (16 Stdn.), am besten direkt aus dem Kondensationsgemisch von **IV** mit Piperidin + CH_2O durch Erhitzen mit $NaOCH_3$-Lsg. auf 220°; das bei letztgenannter Rk. nebenher entstehende *Bis-[7-oxy-8-isochinolyl]-methan* (bildet ein hellgelbes kryst. Sulfat) gibt mit $NaOCH_3$-Lsg. bei 220° ebenfalls **VI**, Plättchen aus Methanol, F. 232,0—233,5°; *saures Oxalatdihydrat*, $C_{12}H_{15}O_7N$, Nadeln, F. 227° Zers. — Oxydation von **VI** mit CrO_3 in Eisessig oder mit Na-Persulfat lieferte gelbe Platten aus Ae. vom F. 135,5—136,5°, die wahrscheinlich ein entsprechendes Chinol darstellen, während Oxydation mit Peressigsäure zu *7-Oxy-8-methylisochinolin-N-oxyd*, $C_{10}H_9O_2N$, Nadeln aus A., F. 256—257° Zers., führte, das bei der Sublimation **VI** zurückbildete. — *7-Oxy-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin*, $C_{10}H_{13}ON$ (**VII**), aus **VI** mit H_2 in Ggw. von PtO_2 in Eisessig oder von Raney-Ni in A. bei 130° unter Druck sowie bei der Red. mit Sn u. HCl, Krystalle aus Methanol, F. 248—250°. — *N-Acetyl-7-oxy-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin*, $C_{12}H_{15}O_2N$ (**VIII**), aus **VII** (in reiner Form oder aus dem Hydrierungsgemisch von **VI**) mit Acetanhydrid in Methanol, Nadeln aus Methanol, F. 187—198°, welcher Schmelzpunktsbereich sich auch bei vielfachem Umkrystallisieren nicht änderte. — Hydrierung von **VIII** mit H_2 + PtO_2 in Eisessig lieferte als Hauptprod. nicht näher beschriebenes N-Acetyl-8-methyldekahydroisochinolin, das bei der Extraktion der mit 2 nHCl versetzten Reaktionslsg. mit Ae. in letztgenannten überging u. bei 3 std. Kochen mit 2 nHCl hydrolysiert wurde zu *8-Methyldekahydroisochinolin*, das isoliert wurde als Hemihydrat, $C_{10}H_{19}N$ + 0,5 H_2O, Nadeln aus Ae., F. 41—43°, sehr flüchtig, *Bicarbonat*, $C_{11}H_{21}O_3N$, Nadeln, F. 78—84°. In der mit Ae. extrahierten salzsauren Reaktionslsg. fanden sich geringe Mengen an *trans-N-Acetyl-7-oxy-8-methyldekahydroisochinolin*, $C_{12}H_{21}O_2N$ (**IX**), Nadeln aus A. + Ae., F. 126—128°, das sich auch in ca. 50% Ausbeute abschied aus dem bei der Hydrierung von **VIII** mit H_2 + Raney-Ni in A. bei 150° unter Druck erhaltenen Gemisch von stereoisomeren N-Acetyl-7-oxy-8-methyldekahydroisochinolinen. Einleiten von CO_2 in dieses mit sd. 2 nNaOH hydrolysierte Gemisch trennte ein kryst. Carbonat ab, aus dem ein *7-Oxy-8-methyldekahydroisochinolin* unbekannter Konfiguration, $C_{10}H_{19}ON$, Krystalle aus Ae., F. 130—132°, gewonnen wurde. — Oxydation des obigen Stereoisomerengemisches mit CrO_3 in wss. Essigsäure u. fraktionierte Krystallisation der Reaktionsprodd. aus Ae. + W. ergab in 23—36% Ausbeute *cis-N-Acetyl-7-keto-8-methyldekahydroisochinolin*, $C_{12}H_{19}O_2N$ (**X**), Prismen mit 1 H_2O, F. 80,5—82,5°. — Das entsprechende ölige trans-Keton entstand ebenso aus reinem **IX**; Oxydation des öligen Alkohols, der nach Abtrennung von **IX** aus dem Hydrierungsgemisch verblieben war, lieferte 70% **X**. — *N-Acetyl-10-oximinodihydrohomomerochinenäthylester*, $C_{14}H_{24}O_4N_2$ (**XI**; cis-Konfiguration in Stellung 3 u. 4), aus **X** in wasserfreiem A. mit $NaOC_2H_5$ u. wasserfreiem Äthylnitrit erst bei 0°, dann bei 3—5°, Krystalle aus Methanol + Ae., existiert in einer stabilen Form vom F. 108,5—109° u. einer labilen vom F. 96—98°; letztere, die immer erst entstand, konnte nach erstmaligem Auftreten der stabilen Form nicht

wieder erhalten werden. — Einw. von H_2 + PtO_2 in Eisessig auf **XI** lieferte öligen *N-Acetyl-10-aminodihydrohomomerochinenäthylester* (**XII**), wahrscheinlich Gemisch von in der Konfiguration am C-Atom 10 differierenden Epimeren, dessen Hydrolyse mit NaOH oder HCl geringe Menge eines *10-Aminodihydrohomomerochinendihydrats*, $C_{10}H_{20}O_2N_2 \cdot 2\,H_2O$, F. 186,5—188°, ergab. — *N-Acetyl-10-trimethylammoniumdihydrohomomerochinenäthylesterjodid*, $C_{17}H_{33}O_3N_2J = CH_3 \cdot CO \cdot NC_5H_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3J$, aus **XII** mit CH_3J + K_2CO_3 in A., glasig, gibt mit AgCl bzw. Ag_2O rasch das Chlorid bzw. das Betain. Beim Erhitzen mit 60%ig. NaOH oder KOH begann bei 140° Entw. von Trimethylamin, u. das gebildete Homomerochinen (s. unten), das sich nicht direkt aus dem Reaktionsgemisch isolieren ließ, wurde durch kurzes Erwärmen mit wss. KCNO übergeführt in *N-Uramidohomomerochinen*, $C_{11}H_{18}O_3N_2$ (**XIII**), Prismen aus W., F. 165,2—165,8° Zers.; *Cinchonidinsalz*, Krystalle aus Aceton + einer Spur Methanol, F. 155—157°. — *dl-cis-Homomerochinen*, $C_{10}H_{17}O_2N$ (**XIV**), durch



XI



XIV

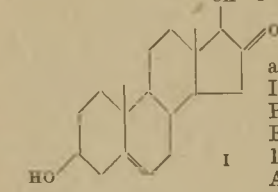
Kochen von **XIII** mit 0,1nHCl u. Behandeln des Hydrochlorids mit Ag_2O, Krystalle aus Methanol, F. 219—220° Zers.; *Dibenzoyl-d-tartrat*, Platten aus Methanol + Aceton, F. 166—168°, sehr leicht lösl. in Methanol. — *N-Benzoylhomomerochinenäthylester* (**XV**), aus nicht näher beschriebenem dl-cis-Homomerochinenäthylesterhydrochlorid mit Benzoylchlorid in Chlf., klares viscoses Öl. — *dl-Chinotoxin*, man erhitzt ein Gemisch von **XV** u. Chininsäureäthylester mit absol. trockenem $NaOC_2H_5$ auf ca. 82° (14 Stdn.) u. hydrolysiert den gebildeten N-Benzoylchinotoxincarbonsäureäthylester mit sd. 6nHCl, Öl. Die opt. Spaltung gelingt über die Dibenzoyl-d-tartrate, die durch Krystallisation aus Methanol leicht zu trennen sind. Daraus *d-Chinotoxin*, gelbliches viscoses Öl, $[\alpha]_D = +43°$ (A.); *Dibenzoyl-d-tartrat*, F. 185,5—186°; *d-Tartrathexahydrat*, hellgelbe Nadeln, F. 55—63°. Mit letztgenanntem Salz ließ sich die opt. Spaltung von *dl-Weinsäure* leicht durchführen, u. sehr wahrscheinlich ist es schon von PASTEUR (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **37**. [1853.] 162) zu diesem Zweck verwandt worden. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 860—74. Mai 1945. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

BEHRLE

Willard M. Hoehn und **Robert Bruce Moffett**, *Darstellung von Phenylketonen aus Gallensäuren*. Die aus den Gallensäuren durch 5 std. Erwärmen mit Ameisensäure (D. 1,20) auf 70—80° erhältlichen Formiate kryst. rein aus dem Reaktionsgemisch. Die aus ihnen mit $SOCl_2$ gebildeten Chloride kryst. aus Ae. + Benzol. Tropfenweises Zufügen eines großen Überschusses an Diphenylcadmiumlsg. zur Lsg. der Chloride in Bzl. bei Siedetemp., Zers. des sich ausscheidenden Reaktionsprod. mit verd. HCl u. Abspaltung der Formiatgruppen mit 5%ig. methanol. NaOH (1 Stde. Kochen) ergibt die Phenylketone, die meist aus Methanol umkryst. wurden. Ihre zur Charakterisierung hergestellten Acetate, Formiate u. Oxime kryst. teilweise schon aus der Reaktionslösung. — In der folgenden Aufstellung bedeutet die erste Angabe den F., die zweite $[\alpha]_D^{25}$ in Dioxan (10 mg in 1 ccm). *Formiate der*: *Desoxycholsäure* (*5b*), $C_{26}H_{40}O_6$, 195 bis 196°, +105,0°; *Nordesoxycholsäure*, $C_{25}H_{38}O_6$, 165—166°, +102,5°; *Bisnordesoxycholsäure*, $C_{24}H_{36}O_6$, 214—216°, +90°; *3-Oxy-12-ketocholansäure*, $C_{25}H_{38}O_5$, 207—208°, +117,5°; *Lithocholsäure*, $C_{25}H_{40}O_4$, 139—141°, +50°; *Norlithocholsäure*, $C_{24}H_{38}O_4$, 189—191°, +63°; *Bisnorlithocholsäure*, $C_{23}H_{36}O_4$, 179—181°, 35°; *Cholsäure* (*5a*), $C_{27}H_{40}O_8$, 205—209°, +90°; *3(β)-Oxy-Δ⁵-cholensäure*, $C_{25}H_{38}O_4$, 172—176°, —45°; u. der *3.12-Dioxy-7-ketocholansäure*, $C_{26}H_{38}O_7$, 204—208°, +65°. — *Säurechloride*: *3-Formoxy-12-ketocholanylchlorid*, $C_{25}H_{37}O_4Cl$, 164—168°, +100°; *3-Formoxycholanylchlorid*, $C_{25}H_{39}O_3Cl$, 132—135°, +55°; *3-Formoxynorcholanylchlorid*, $C_{24}H_{37}O_3Cl$, 169 bis 175°, +50°; *3(β)-Formoxy-Δ⁵-cholenylchlorid*, $C_{25}H_{37}O_3Cl$, 137—140°, —48,5°; *Cholanylchlorid*, $C_{24}H_{39}OCl$, 108,5—111°, +30°; u. *3.12-Diformoxybisnorcholanylchlorid*, $C_{24}H_{35}O_5Cl$, 116—119°, + 78,6°. — *Phenylketone von Gallensäuren*: *-norcholanylphenylketon*, *3.12-Dioxy-*, $C_{26}H_{44}O_3$, 203—205°, +47,5°; *3.12-Diacetoxy-*, $C_{34}H_{48}O_5$, 136—137°, +92.5°; *3.12-Diformoxy-*, $C_{32}H_{44}O_5$, 122—125°, +87,5°; *Oxim von 3.12-Dioxy-*

$C_{30}H_{45}O_3N$, 194,5—198°, +30°; *3.12-Diketo-*, $C_{30}H_{40}O_3$, 170—171,5°, +87,5°; *3.12-Dioxybis-*, $C_{29}H_{42}O_3 \cdot {}^1/_2CH_3OH$, 105—115°, +59,0°; *3.12-Diacetoxybis-*, $C_{33}H_{46}O_5$, 141—142°, +90°; *Oxim von 3.12-Dioxybis-*, $C_{29}H_{43}O_3N$, 280—285° Zers.; *3.12-Diacetoxyter-*, $C_{32}H_{44}O_5$, 193—195,5°, +122,5°; *3.12-Diformoxyter-*, $C_{30}H_{40}O_5$, 242—245°, +125°; *3-Oxy-12-keto-*, 176—178°, +77,5°; *3-Acetoxy-12-keto-*, $C_{32}H_{44}O_4$, 196,5—197,5°, +85°; *3-Formoxy-12-keto-*, $C_{31}H_{42}O_4$, 183—184°, +102,5°; *Dioxim von 3-Oxy-12-keto-*, $C_{30}H_{44}O_3N_2$, 186—189°, +125°; *3-Oxy-*, $C_{30}H_{44}O_2$, 146—147°, +40°; *3-Acetoxy-*, $C_{32}H_{46}O_3$, 171—172°, +60°; *3-Oxybis-*, $C_{29}H_{42}O_2$, 121,5—123°, +27,5°; *3-Acetoxybis-*, $C_{31}H_{44}O_3$, 95—99°, +45°; *3-Oxyter-*, $C_{28}H_{40}O_2 \cdot {}^1/_2CH_3OH$, 150—155°, +52,5°; *3-Acetoxyter-*, $C_{30}H_{42}O_3$, 174,5—180°, +57,5°; *3.7.12-Trioxy-*, $C_{30}H_{44}O_4 \cdot {}^1/_2CH_3OH$, 175—177°, +39°; *3.7.12-Triacetoxy-*, $C_{36}H_{50}O_7$, 122—123°, +78,5°; *3.12-Dioxy-7-keto-*, $C_{30}H_{42}O_4$, 180 bis 181,5°, +0°; *3.12-Diacetoxy-7-keto-*, $C_{34}H_{46}O_6$, 164—166°, +75°; *3(β)-Oxy-Δ⁵-*, $C_{30}H_{42}O_2$, 129—134°, —30°; *3(β)-Acetoxy-Δ⁵-*, $C_{32}H_{46}O_3$, 157—158°, —30°; *3(β)-Formoxy-Δ⁵-*, $C_{31}H_{42}O_3$, 150—153°, —32,5°. — *Norcholanylphenylketon*, $C_{30}H_{44}O$, 137,5—138,5°, +27,5°; *Oxim*, $C_{30}H_{45}ON$, 133,5—135°, +15°. — *3.12-Diketonorcholanylphenylketon*, durch milde Oxydation von 3.12-Dioxy- oder 3-Oxy-12-ketonorcholanylphenylketon mit Chromessigsäure, Eigg. s. oben. — *3.12-Diketo-24-phenylcholan*, $C_{30}H_{42}O_2 \cdot CH_3OH$, durch Red. von 3.12-Dioxynorcholanylphenylketon mit 85%ig. Hydrazinhydrat u. 6%ig. $NaOCH_3$-Lsg. bei 180—190° (3 Stdn.) u. Oxydation des amorphen 3.12-Dioxy-24-phenylcholans mit Chromessigsäure, Krystalle aus Methanol, F. 117—119°, $[\alpha]_D^{25} = +90°$ (Dioxan; c = 1). — Chromsäureoxydation von 3.12-Diacetoxynorcholanylphenylketon gefolgt von Hydrolyse mit sd. NaOH lieferte *Nordesoxycholsäure*, ebenso entstand aus 3-Acetoxy-12-ketonorcholanylphenylketon *3-Oxy-12-ketonorcholansäure*. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 740—43. Mai 1945. Kansas City, Mo., George A. Breon u. Co.) BEHRLE

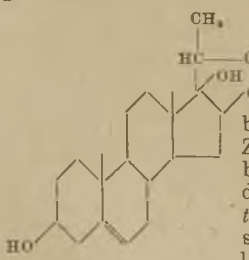
Russell E. Marker, R. B. Wagner, Dale P. J. Goldsmith, Paul R. Ulshafer und **Clarence H. Ruof**, *Sterine*. 153. *Sapogenine*. 65. *Kryptogenin, ein neuer Sapogenintyp aus der Beth-Wurzel*. (152. vgl. C. **1945**. I. 160.) Aus Trillium erectum wird in gleicher Menge wie Diosgenin ein neues Steroid der Zus. $C_{27}H_{42}O_4$ vom F. 187—189° erhalten, das als *Kryptogenin* (I) bezeichnet wird. Durch Red. mit Na u. Isopropylalkohol wird I in *Diosgenin* übergeführt. Katalyt. Red. von I über ADAMS-Katalysator in Ä. u. einigen Tropfen Essigsäure liefert *5.6-Dihydrokryptogenin*, $C_{27}H_{44}O_4$, F. 169 bis 171°, das durch milde CrO_3-Oxydation in Essigsäure mit guter Ausbeute in *3-Dehydrotigogensäure*, $C_{27}H_{40}O_5$, übergeht, F. u. Misch-F. 185—187° (vgl. C. **1942**. I. 2138). Dem I wird die nebenst. Konst. zu geschrieben. (J. Amer. chem. Soc. **65**. 739. April 1943. Pa., State Coll., School of Chem. and Phys.) ERBE



I

Russell E. Marker, R. B. Wagner, Paul R. Ulshafer, Dale P. J. Goldsmith und **Clarence H. Ruof**, *Sterine*. 154. *Sapogenine*. 66. *Das Sapogenin von Trigonella Foenum-Graecum*. (153. bzw. 65. vgl. vorst. Ref.) Das von SOLIMAN u. MUSTAFA (C. **1943**. I. 2503) gefundene Sapogenin von Trigonella Foenum-Graecum erweist sich als *Diosgenin* (vgl. C. **1941**. I. 2384, 2389; II. 45). (J. Amer. chem. Soc. **65**. 1247. Juni 1943.) ERBE

Russell E. Marker, R. B. Wagner, Dale P. J. Goldsmith, Paul R. Ulshafer und **Clarence H. Ruof**, *Sterine*. 155. *Sapogenine*. 67. *Pennogenin, Nologenin und Fesogenin, drei neue Sapogenine aus der Beth-Wurzel*. (154. bzw. 66. vgl. vorst. Ref.) Der *Diosgenin*-geh. der Beth-Wurzel schwankt zwischen 35 u. 60% der gesamten Steroidfraktion. Aus den Mutterlaugen des krystallinen Diosgeninacetats wird *Kryptogeninacetat*, F. 154°, in 20—40%ig. Ausbeute erhalten (vgl. zweitvorst. Ref.); nach Hydrolyse der noch verbleibenden Mutterlaugen wird ein neues Steroidsapogenin der Zus. $C_{27}H_{42}O_4$ vom F. 247° gefunden, das Vff. als *Pennogenin* (I) bezeichnen. Die Ausbeute an I beträgt 10—20%. Von den beiden OH-Gruppen des I ist die eine acetylierbar; das *Monoacetat*, $C_{29}H_{44}O_5$, hat F. 200°. Da I nach dem UV-Absorptionsspektr. keine freie Carbonylgruppe besitzt, andererseits beim langandauernden Erhitzen mit alkohol. HCl Kryptogenin liefert, wird die obenst. Konst. vorgeschlagen. Aus den I-Mutterlaugen werden in verhältnismäßig geringen Mengen zwei weitere neue Sapogenine, *Nologenin* (II) u. *Fesogenin* (III)

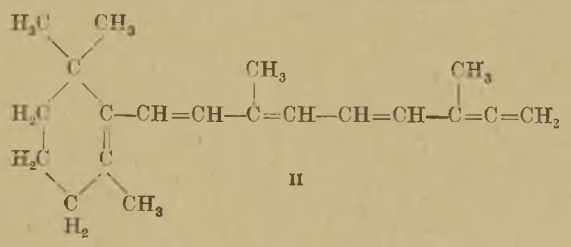


erhalten. II hat die Zus. $C_{27}H_{44}O_5$, F. 265°; mit sd. Acetanhydrid wird ein *Diacetat*, $C_{31}H_{48}O_7$, vom F. 180° erhalten. Die Verb. wird aus der rohen krystallinen I-Fraktion erhalten; III, $C_{27}H_{40}O_3$, F. 180°, dagegen aus den Mutterlaugen dieser Fraktion. Bei der katalyt. Hydrierung von III mit palladisiertem $BaSO_4$ wird ein *Dihydrofesogenin*, $C_{27}H_{42}O_3$, vom F. 240° erhalten; offenbar enthält III ein konjugiertes System. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1248. Juni 1943.) ERBE

Russell E. Marker, R. B. Wagner, Dale P. J. Goldsmith, Paul R. Ulshafer und **Clarence H. Ruof**, *Sterine*. 156. *Sapogenine*. 68. *Das Steroidsapogenin aus Balanites Aegyptica* (*Wall.*). (155. bzw. 67. vgl. vorst. Ref.) Das von KON u. WELLER (vgl. C. 1939. II. 2658) aus den Kernen von Balanites aegyptica (Wall.) isolierte *Nitogenin* ist offenbar *Diosgenin* gewesen. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1248—49. Juni 1943.) ERBE

Carroll King, *Darstellung von 21-Pyridinium-3-β-oxy-5-pregnen-20-onhaliden und 3-β-Oxy-5-androsten-17-carbonsäure*. Mittels der früher (J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 894) beschriebenen Rk. ergab 3-β-Oxy-5-pregnen-20-on in Pyridin bei Einw. von Jod *21-Pyridinium-3-β-oxy-5-pregnen-20-onjodid*, $C_{26}H_{36}O_2NJ$, Krystalle aus Methanol, F. 248—250°; daraus auch das *Perchlorat*, $C_{26}H_{36}O_6NCl \cdot 0{,}5\ H_2O$, Krystalle aus Methanol, F. 255—260° Zers. Beide Salze liefern beim Erhitzen mit NaOH in W. oder 50%ig. A. *3-β-Oxy-5-androsten-17-carbonsäure*, Krystalle aus Methanol oder Dioxan, F. 270—275°. Daraus mit sd. Methanol u. etwas Acetylchlorid *3-β-Oxy-5-androsten-17-carbonsäuremethylester*, $C_{21}H_{32}O_3$, Krystalle aus Methanol, F. 174—177°; *Benzoat*, F. 204—206°; *Acetat*, F. 153—154°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1612. Sept. 1944. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) BEHRLE

Edgar M. Shantz, John D. Cawley und **Norris D. Embree**, *Anhydro-(„cyclisiertes“) Vitamin A*. Durch Behandeln von Vitamin A mit alkohol. HCl entsteht „Anhydrovitamin A“ (cyclisiertes Vitamin A, I). I kann auch aus der blauen $SbCl_3$-Reaktionslsg. mit W. oder durch Kochen eines Vitamin-A-Fettsäureesters erhalten werden. I ist ein in kryst. Form wenig beständiger KW-stoff $C_{20}H_{28}$, F. 76—77°, u. enthält wahrscheinlich 6 F. λ_{max} = 351, 371 u. 392 mμ. Die biolog. Aktivität entspricht etwa einer Beimengung von 0,4% Vitamin A. Vff. diskutieren die Struktur für I u. halten Formel II für die wahrscheinlichste. Es werden einige Beispiele für die prakt. Anwendung der Dehydratationsrk. (Bldg. von I aus Vitamin A) gegeben: z. B. die Best. des Verhältnisses von $A_1 : A_2$ in Mischungen; Nachw. von Vitamin A in Blutplasma.



II

Versuche: W.-Abspaltung aus Vitamin A durch 15 Min. langes Stehenlassen in absol. alkohol. HCl nach EDISBURY, GILLAM, HEILBRON u. MORTON, Biochemic. J. 26. [1932]. 1164; Reinigung durch Adsorption aus PAe.-Lsg. an Al_2O_3, „Hydralo“, „Doucil“, MgO u. Silicagel. I läuft durch die Säule ins Filtrat. Die besten so erhaltenen Konzentrate zeigten $E^{1\%}_{1\ cm}$ = 2500 für 369 mμ. — Krystallisation von I gelingt durch 2 Tage langes Stehenlassen dieser Konzentrate in 20%ig. PAe.-Lsg. bei —60°; nach Hinzufügen von mehr PAe. u. Lösen bei Zimmertemp. wird erneut 24 Stdn. bei —30° stehengelassen. I, $C_{20}H_{28}$, orangerote Prismen, F. 76—77°, $E^{1\%}_{1\ cm}$ = 2500 für 351 mμ, 3650 (371 mμ) u. 3180 (392 mμ). — $SbCl_3$-Reaktionsprod. $E^{1\%}_{1\ cm}$ = 5500 (620 mμ).— Durch Erhöhung der Vitamin-A-Konz. auf mehr als 1% bei der Dehydratationsrk. werden orangefarbene bis rote Polymerisate gebildet, die hitzelabil u. chromatograph. schlecht trennbar sind. Sie geben mit $SbCl_3$ eine blaue Färbung (620 mμ). — *Isoanhydrovitamin A* entsteht, wenn man Vitamin A in n/30 alkohol. HCl längere Zeit (12—16 Stdn.) bei Zimmertemp. stehen läßt, oder aus I mit HCl oder $SbCl_3$; λ_{max} = 330, 350 u. 370 mμ, $E^{1\%}_{1\ cm}$ = 1320 (349 mμ). Reinigung durch Filtrieren über Al_2O_3 (Hydralo) in PAe.-Lsg.; $SbCl_3$-Reaktionsprod. $E^{1\%}_{1\ cm}$ = 3200 (620 mμ). — Bei der Hydrierung von kryst. I in absol. A. mit Pd auf $CaCO_3$ als Katalysator werden 5,5 bis 5,65 Mol. H_2 aufgenommen (Vitamin A : 4,78 Moll. H_2). — H_2O-Abspaltung aus Vitamin A durch 15—20 Stdn. langes Kochen eines Vitamin-A-Esterkonzentrates in 10facher Gewichtsmenge A. (vgl. GRAY u. CAWLEY, J. Nutrit. 23. [1942.] 301).

Reinigung durch Molekulardest. (Temp. nicht höher als 150°), Adsorption an Al_2O_3, MgO oder Tricalciumphosphat. — Bei der $SbCl_3$-Rk. entstehen gefärbte Prodd., wenn man die blaue Lsg. nach 1 Min. mit W. versetzt u. mit Ä. extrahiert (vgl. Edisbury u. a., l. c.). Besser ist es, eine gesätt. $SbCl_3$-Chlf.-Lsg. zu Vitamin A in Chlf. zu geben, nach einigen Sek. mit A. (blaue Farbe verschwindet), dann mit 2 fachem Vol. PAe. zu versetzen u. schließlich eine hinreichende Menge 4nHCl bis zur Ausbldg. zweier Schichten hinzuzufügen. Die PAe.-Schicht enthält I. (J. Amer. chem. Soc. 65. 901—06. Mai 1943. Rochester, N. Y.) Birkofer

Norris D. Embree und **Edgar M. Shantz**, *Ein möglicherweise neues Glied der Vitamin-A_1- und A_2-Gruppe.* Nach der Dehydratation (vgl. vorst. Ref.) der Chromatogrammzonen des Unverseifbaren von Haileberöl wurde eine neue Substanz, das *„Anhydrosubvitamin A"* (II) entdeckt, das als solches nicht natürlich vorkommt, sondern aus seiner Vorstufe, dem *„Subvitamin A"* (I) entstanden war. I wird an Al_2O_3 stärker adsorbiert als Vitamin A_1: bei der chromatograph. Adsorption des Unverseifbaren von Haileberöl an Al_2O_3 wird es oberhalb von A_1, aber unterhalb der A_1-Oxydationsprodd. adsorbiert. II wird stärker adsorbiert als Anhydro-A_1 u. Anhydro-A_2; alle drei Verbb. lassen sich chromatograph. gut voneinander trennen. — I, λ_{max} = 290 mμ, $E^{1\%}_{1\,cm}$ = 150; II λ_{max} = 332, 348, 367 mμ, $E^{1\%}_{1\,cm}$ = 250, 255, 180. $SbCl_3$-Blaufärbung mit I λ_{max} = 617 mμ, $E^{1\%}_{1\,cm}$ = 310; mit II = 617 mμ, $E^{1\%}_{1\,cm}$ = 300. Bei der Verteilung zwischen PAe. u. 83%ig. A. gehen 95% I in die A.-Phase, von A_1 bzw. A_2 nur 55% bzw. 59%, von den 3 entsprechenden Anhydroverbb. 50% bzw. 3% bzw. 10% in die A.-Schicht, von *„Isoanhydrovitamin A"* 5%. — Bei der analyt. Molekulardest. nach Gray u. Cawley, C. 1940. II. 2326, liegt die beste Destillationstemp. von I 15 Grade höher als diejenige von A_1 u. A_2, während II um 19 Grade bzw. 1 Grad höher als Anhydrovitamin A_1 bzw. Anhydrovitamin A_2 destilliert. I besitzt prakt. keine Vitamin-A-Wirksamkeit. I enthält auf Grund seiner opt. Eigg. eine F weniger als A_1 u. ist vermutlich ein Oxydationsprod. von A_1 oder A_2. — Anreicherung von I aus Haileberöl: Das Fischöl wird verseift, das Unverseifbare in Ä. aufgenommen u. nach Abdampfen des Ä. der Molekulardest. unterworfen (Temp. nicht höher als 150°). Das Destillat wird in 83%ig. A. gelöst, 7 mal mit PAe. ausgeschüttelt u. die Verteilung zwischen A.-PAe. noch 2 mal wiederholt. Über 99% Vitamin A werden so aus der alkohol. Phase entfernt, in der 65% I zurückbleiben. Nach Verdünnung der alkohol. Phase mit W. u. Aufnehmen von I in Ä. wird schließlich in Bzl. an Al_2O_3 adsorbiert, mit PAe. + 10% Ä. entwickelt u. die an der Säule ganz oben haftende gelbe, I enthaltende Zone mit heißem 90%ig. A. eluiert. Nach Verdampfen des A. Rückstand 0,20 g rotes Öl (aus 800 g Haileberöl mit 40 000 Einheiten Vitamin A pro Gramm), $E^{1\%}_{1\,cm}$ = 150, 290 mμ, Vitamin-A-Aktivität 250 000 Einheiten pro Gramm (bestimmt mit der $SbCl_3$-Blaufärbung). Auf Grund der Extinktionswerte der UV-Bande errechnet sich das Verhältnis von I : A_1 im Haileberöl zu 1 : 500. (J. Amer. chem. Soc. 65. 906—09. Mai 1943. Rochester, N. Y.) Birkofer

Norris D. Embree und **Edgar M. Shantz**, *Kitol, ein neues Provitamin A.* Vff. isolierten aus dem Unverseifbaren des Walleberöles ein neues *Provitamin A*, das *Kitol* (I), $C_{40}H_{60}O_2$, $[\alpha]_{546,1}^{25}$ = —1,35 in Chlf., λ_{max} = 286 mη, $E^{1\%}_{1\,cm}$ = 580; $SbCl_3$-Rk. rötliche Färbung, λ_{max} = 428, 505 u. 580 mμ, $E^{1\%}_{1\,cm}$ = 228, 162 u. 104. I enthält 8 F (Mikrohydrierung 7,85 Mol. H_2), 2 OH-Gruppen: *Dinitrobenzoat*, $C_{54}H_{64}O_{12}N_4$, F. 200°, rote Krystalle. I wird etwas stärker adsorbiert (an Al_2O_3) als Vitamin A. Bei der Verteilung zwischen 83%ig. A. u. PAe. gehen 75% I in die PAe.-Phase. Durch Behandeln mit n/30 alkohol. HCl wird es nicht zerstört. Durch Erhitzen von I auf 200° wird aus I Vitamin A gebildet, u. zwar aus 1 Mol I 1 Mol Vitamin A. I selbst zeigt prakt. keine Vitamin-A-Wirksamkeit. Isolierung: 200 g Walleberöl (= 200 000 Einheiten Vitamin A pro Gramm) werden verseift, mit Ä. extrahiert u. aus dem Unverseifbaren in Äthylformiat die Sterine ausgefroren. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand der Molekulardest. unterworfen u. die bis 150° übergehende Fraktion (enthaltend Vitamin A) abgetrennt. Der Destillationsrückstand wird nochmals verseift, das Unverseifbare an Al_2O_3 in PAe. adsorbiert u. mit PAe. entwickelt. Die ziemlich oben haftende Zone I wird mit Ä.-A. eluiert u. noch zweimal adsorbiert. Die chromatograph. einheitliche Fraktion I (3,5 g, zähes helles Öl) dest. (Molekulardest.) bei 175—225° u. wird stets zum Teil zu Vitamin A zers. (blaue $SbCl_3$-Reaktion). (J. Amer. chem. Soc. 65. 910—13. Mai 1943. Rochester, N. Y.) Birkofer

J. G. Baxter, C. D. Robeson, J. D. Taylor und **R. W. Lehman**, *Natürliche α-, β- und γ-Tocopherole und bestimmte Ester mit physiologischem Interesse.* Vff. stellten die fol-

genden kryst. Tocopherolester dar: *saures α-Tocopherolsuccinat* (I), *α-Tocopherolpalmitat* (II), *azobenzol-4-carbonsaures β-Tocopherol* (III) u. *γ-Tocopherolpalmitat* (IV). I bis IV wurden aus natürlichen Tocopherolen dargestellt. Zum Vgl. diente das *Palmitat aus synthet. dl-α-Tocopherol* (V). Mit Ausnahme von III waren diese Ester nicht tox. u. zeigten dieselbe biolog. Aktivität wie freies Vitamin E (berechnet auf äquimol. Mengen Tocopherol). I, $E^{1\%}_{1\,cm} = 38{,}5$ (286 mμ); II, $E^{1\%}_{1\,cm} = 26{,}8$ (286 mμ); III, $E^{1\%}_{1\,cm} = 414{,}0$ (328 mμ; IV, $E^{1\%}_{1\,cm} = 39{,}0$ (286 mμ); V, $E^{1\%}_{1\,cm} = 30{,}9$ (286 mμ) in Alkohol. — Der saure Bernsteinsäureester des γ-Tocopherols kryst. nur in Mischung mit I. I kryst. nur, wenn man von natürlichem Tocopherol ausgeht, der Ester aus synthet. Tocopherol scheidet sich aus seiner Lsg. als Gel ab. $E^{1\%}_{1\,cm}$ für α-Tocopherol (dargestellt aus I) 70 (λ_{max} 292 mμ), für β-Tocopherol (aus III) 87 (297 mμ) bzw. 86,0 (295,8 mμ), für γ-Tocopherol (aus IV) 92,8 (298 mμ) bzw. 90,0 (298 mμ). — Spezif. Drehungen in A. (Bzl.) $[\alpha]_{546,1}^{25}$: α-Tocopherol +0,32 (—3,0); β-Tocopherol +2,9; γ-Tocopherol +2,2 (—2,4); I +4,4 (+2,6); IV (+3,4). — Jodzahlen für α-, β- u. γ-Tocopherol 143, 138 u. 152. — Es werden die Oxydationsgeschwindigkeiten der Tocopherole mit $FeCl_3$ in Ggw. von α.α'-Dipyridyl vergleichend bestimmt (mit einer modifizierten EMMERIE- u. ENGEL-Meth.: Herabsetzung der Oxydationszeiten): α-Tocopherol wird sehr viel schneller oxydiert als β- u. γ-Tocopherol. Bei der Oxydation mit $AgNO_3$ in CH_3OH wird γ-Tocopherol sehr viel schneller oxydiert (zu rotem o-Chinon) als α- u. β-Tocopherol.

Versuche: Gewinnung von Tocopherolkonzentraten (α+γ-Tocopherol u. α+β-Tocopherol) aus Baumwollsamenöl bzw. Weizenkeimöl durch Molekulardest. (HICKMANN, C. **1937**. II. 3927) bei $Kp._{0{,}003}$ 150—170°. Abtrennung von Sterinen durch Ausfrieren der Acetonlösungen. Weitere Anreicherung u. Trennung durch Adsorption an Filtrol u. Doucil (Tonerde- bzw. Natriumaluminiumsilicatpräparate). Die hinreichende Trennung des α-Tocopherols vom β-Tocopherol gelingt nur über die Palmitate: II kryst. aus Isopropylalkohol bei 0°, während der β-Tocopherolester in Lsg. bleibt u. noch über II weiter gereinigt werden kann. — I, $C_{33}H_{54}O_5$, F. 76—77°, Nadeln aus PAe.; aus einem 51,7%ig. α-Tocopherolkonzentrat durch 4 Stdn. langes Erhitzen auf 90° mit Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin. Reinigung durch Adsorption an Spezialfiltrol + Hyflo Super Cel in PAe. unter N_2-Druck, Elution mit Ä. u. Umkrystallisation aus PAe. — *Na-Salz* von I, weißes Pulver aus Aceton +10% CH_3OH; aus I mit alkohol. NaOH. — I aus synthet. dl-α-Tocopherol wie vorher. Bei der Adsorption an Spezialfiltrol u. der Entw. mit PAe., Bzn. u. Ä. wird es bereits mit dem PAe. u. Bzn. ins Filtrat durchgewaschen; aus PAe. keine Krystalle, nur ein Gel. — II, $C_{45}H_{80}O_3$, F. 42 bis 43°, glänzende Prismen aus Aceton; aus α-Tocopherol mit Palmitoylchlorid, Reinigung durch Umkrystallisieren aus Isopropylalkohol u. Aceton. — II aus synthet. α-Tocopherol, F. 36—38°, weiße Körnchen aus Aceton. — *Azobenzol-4-carbonsäure*, F. 240—241°, orangefarbene Platten aus Eisessig; aus p-Aminobenzoesäure mit Nitrobenzol in Eisessig. — *Azobenzol-4-carbonsäurechlorid*. F. 92—93°, orangerote Platten; Darst. nach LADENBURG, FERNHOLZ u. WALLIS, C. **1939**. I. 3191. — III, $C_{41}H_{56}O_3N_2$, F. 70—71°, orangefarbene Platten aus Isopropylalkohol; aus β-Tocopherolkonzentrat (83%ig.) mit dem Säurechlorid in Pyridin-Äthylenchlorid (1 Stde. Zimmertemp., 45 Min. 80°). — IV, $C_{44}H_{78}O_3$, F. 44—45°, glänzende Blättchen aus Aceton; aus γ-Tocopherolkonzentrat (75%ig.) mit Palmitoylchlorid in Äthylenchlorid-Pyridin. Reinigung durch Filtrieren der PAe.-Lsg. über Doucil. — Tocopherolallophanate, übliche Darstellungsmeth. bei EVANS, EMERSON u. EMERSON, C. **1936**. II. 999. *α-Tocopherolallophanat*, $C_{31}H_{52}O_4N_2$, F. 157—158°, Körnchen aus Aceton; aus α-Tocopherol in trocknem Toluol durch Versetzen mit wasserfreier HCN bei —50°. Nach 3 Tage langem Stehen bei 5° Extraktion des abgeschiedenen Gels mit Benzol. — *β-Tocopherolallophanat*, $C_{30}H_{50}O_4N_2$, F. 138—139°, farblose Krystalle aus Aceton; Darst. wie vorher. — *γ-Tocopherolallophanat*, $C_{30}H_{50}O_4N_2$, F. 136—138°, Körnchen aus Aceton; Darst. wie vorher. — Darst. der reinen Tocopherole aus den Estern durch Verseifen mit konz. wss. Lauge unter N_2 in A. (bei I), in A.-Isopropylalkohol 4 : 1 bzw. 3 : 2 (bei III bzw. IV). Reinigung durch Molekulardest. bei $Kp._{0{,}003}$ 140—170° mit Ricinusöl (vorgereinigt durch Dest. bei 260°) als Trägerfl. oder durch Dest. bei $Kp._1$ 200—210° nach HICKMANN u. WEYERT (J. Amer. chem. Soc. **52**. [1930.] 4714). (J. Amer. chem. Soc. **65**. 918—24. Mai 1943. Rochester, N. Y.) BIRKOFER

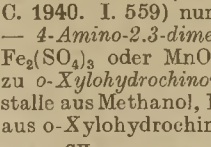
Charles D. Robeson und **James G. Baxter**, *α-Tocopherol, ein natürliches Antioxydans in einem Fischleberöl*. (Vgl. C. **1943**. II. 1190.) Vff. isolierten aus Haileberöl (3800 Einheiten Vitamin A pro Gramm) ein natürliches Antioxydans (I) u. machen wahrscheinlich, daß I mit natürlichem α-Tocopherol (Vitamin E) identisch sein kann. Zur Iso-

lierung von I wurde das Leberöl einer Molekulardest. ($Kp._{0,03} < 225^0$) unterworfen. Die I-Wrkg. des Destillates wurde dadurch aufgefunden, daß diese Fraktion Vitamin A vor Oxydation durch Luftsauerstoff schützt. Bei der weiteren Reinigung des Destillates verlief die I-Anreicherung parallel der Anreicherung von Tocopherol (100fach). Das wirksamste Konzentrat enthielt schließlich 78,5% α-Tocopherol, identifiziert durch UV-Spektr., kryst. Palmitat u. Farbrk. nach EMMERIE u. ENGEL (C. 1939. I. 3022). Zur Best. der I-Wrkg. wurde kryst. Vitamin A in I-freiem Sardinenöl gelöst, die zu testende Fraktion hinzugefügt, bei 55° 2 u. 5 Stdn. an der Luft in dünner Schicht stehen gelassen u. der Vitamin-A-Geh. mit der $SbCl_3$-Rk. bestimmt. Nach den Befunden der Autoren enthält Baumwollsamenöl 0,1% I, d. h. 10mal mehr als Fischleberöl (0,01%). Vff. sind der Ansicht, daß α-Tocopherol sowohl in Fischleberölen als auch in pflanzlichen Ölen das natürliche Antioxydans sei.

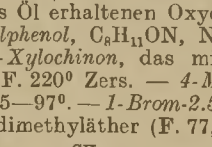
Versuche: Der Fischleberbrei (34,9 kg) wurde mit wss. NaOH verseift u. der unverseifbare Anteil (15,55 kg) der Molekulardest. unterworfen: 159 g Destillat $Kp._{0,003}$ 145—240°. Dieses wurde mit Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin verestert u. die Esterfraktion als rotes zähes Öl (173 g) erhalten, welches nach Neutralisieren mit NaOH zwischen 83%ig. A. u. PAe. verteilt wurde. Der alkohol. Schicht wurde nach dem Ansäuern der saure Bernsteinsäureester durch Extraktion mit Ä. entzogen: 73 g zähes, rotes Öl, das beim Stehenlassen erstarrt. Die Verseifung erfolgte mit wss. alkohol. KOH unter N_2 nach BAXTER, ROBESON, TAYLOR u. LEHMAN (vgl. vorst. Ref.): 15,5 g gelbbraune Masse. Aus dieser wurden durch Auflösen in Äthylformiat u. Abkühlen auf 5° die Sterine abgetrennt u. 3,35 g dunkelrotes Öl (enthaltend 39,4% α-Tocopherol) gewonnen, aus dem bei der Verteilung zwischen 83%ig. A. u. PAe. 1,2 g in PAe. lösl. zähes Öl (59% Tocopherol) erhalten wurden. Die Adsorption an Floridin in PAe. lieferte nach Entw. mit PAe. eine obere blaugrüne Zone u. eine darunterliegende farblose, tocopherolhaltige Schicht, die mit Ä.+5% Methanol eluiert wurde. Nach Vakuumdest. blieben schließlich 0,59 g rötlichgelbes Öl (=78,5% Tocopherol) mit $E_{1\,cm}^{1\%} = 62{,}5$ für $\lambda_{max} = 292\ m\mu$. — I-Palmitat, $C_{45}H_{80}O_3$, F. 40,5—41,5°, Krystalle, identifiziert als α-Tocopherolpalmitat (F. 42—43°, l. c.); aus dem Konzentrat mit 78,5% Tocopherolgeh. in Äthylenchlorid-Pyridin mit Palmitoylchlorid bei Zimmertemperatur. Reinigung durch Filtrieren der PAe.-Lsg. über Doucil (Natriumaluminiumsilicat). (J. Amer. chem. Soc. 65. 940—43. Mai 1943. Rochester, N. Y.) BIRKOFER

Leonard Weisler, James G. Baxter und **Marion I. Ludwig,** *Die Reinigung und biologische Potenz von natürlichem d-γ-Tocopherol.* Durch chromatograph. Analyse der von Sterinen befreiten Vitamin-E-Fraktion eines Sojabohnenöldestillats, das im Tocopherolgemisch nur geringe Mengen α-Tocopherol enthielt, wurde das bisher reinste Präp. von *d-γ-Tocopherol* dargestellt. Es zeigte nur $^1/_{100}$ der biolog. Wrkg. von d-α-Tocopherol, was die Annahme stützt, daß reines γ-Tocopherol kaum physiol. Wrkg. aufweist. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1230—31. Juli 1945. Rochester 13, N. Y., Distillation Products Inc.) BEHRLE

Lee Irvin Smith und **Roy W. H. Tess,** *Vitamin E.* XLIII. Mitt. *Synthese von 2.2.7.8-Tetramethyl-6-oxychroman und sein Verhalten bei Oxydation.* (XLII. vgl. J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 745.) Die Konst. des früher (SMITH, IRWIN u. UNGNADE, C. 1940. I. 559) nur als Öl erhaltenen Oxychromans I wird durch Synth. bewiesen. — *4-Amino-2.3-dimethylphenol,* $C_8H_{11}ON$, Nadeln aus Bzl., F. 172—173°. Gibt mit $Fe_2(SO_4)_3$ oder MnO_2 *o-Xylochinon,* das mit Zn u. sd. wss. Essigsäure red. wird zu *o-Xylohydrochinon,* F. 220° Zers. — *4-Methoxy-2.3-dimethylphenol,* $C_9H_{12}O_2$, Krystalle aus Methanol, F. 95—97°. — *1-Brom-2.5-dimethoxy-3.4-dimethylbenzol,* $C_{10}H_{13}O_2Br$, aus o-Xylohydrochinondimethyläther (F. 77,5—78,5°) mit Br in Chlf., $Kp._{31}$ 165 bis 166°. — *2.5-Dimethoxy-3.4-dimethylbenzylchlorid,* die Darst. nach SMITH u. AUSTIN (J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 532) wird verbessert, F. 67 bis 68°. Daraus mit Na-Acetessigester u. folgender Decarboxylierung *2.5-Dimethoxy-3.4-dimethylbenzylaceton,* $C_{14}H_{20}O_3$ (II), Krystalle aus verd. A., F. 56—57°. — *3-Methyl-1-[2.5-dimethoxy-3.4-dimethylphenyl]-butanol-3* (III) aus II mit $CH_3 \cdot MgJ$ in Ae., Öl, das mit 40%ig. HBr in Eisessig in den Methyläther von I übergeht, der über das Acetat *6-Oxy-2.2.7.8-tetramethylchroman,* $C_{13}H_{18}O_2$ (I) ergibt, das auch aus III mit 48%ig. HBr in sd. Eisessig erhalten werden kann, Krystalle aus PAe., F. 84,5—85,5°; *Methyläther,* $C_{14}H_{20}O_2$, Krystalle aus verd. A., F. 58,5—59,5°; *Acetat,* $C_{15}H_{20}O_3$, Krystalle aus PAe., F. 70,5



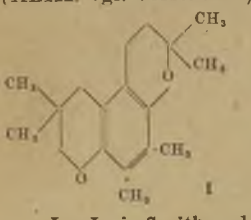
I



IV

bis 71,5°. — *2.2.7.8-Tetramethyl-5.6-chromanchinon* (IV), aus I mit $AgNO_3$ in sd. A., F. 109,5—110,5°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1523—25. Sept. 1944. Minneapolis 14, Univ. of Minn.) Behrle

Lee Irvin Smith u. Roy W. H. Tess, *Vitamin E.* XLIV. Mitt. *Synthese von 3.3.5.6.8.8-Hexamethylbenzo-[1.2-b; 4.3-b']-dipyran und sein Verhalten bei Oxydation.* (XLIII. vgl. vorst. Ref.) Die Konst. des früher (Smith, Irwin u. Ungnade, C. 1940. I. 559) nur als Öl erhaltenen *3.3.5.6.8.8-Hexamethylbenzo-[1.2-b; 4.3-b']-dipyrans*, $C_{18}H_{26}O_2$ (I), wird durch die Synth. aus o-Xylohydrochinon u. Isopren bewiesen, Krystalle aus Methanol, F. 102,5—103°. Wird im Gegensatz zu früheren Angaben (l. c.) von $AgNO_3$ in A. nicht zur Verb. IV des vorst. Ref. oxydiert, ebensowenig wahrscheinlich auch mit HNO_3 in A., obgleich bei letzterer Rk. ein rotes Öl entsteht. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1525—26. Sept. 1944.) Behrle



I

Lee Irvin Smith und Roy W. H. Tess, *Vitamin E.* XLV. Mitt. *Synthese von 2.2.7.8-Tetramethyl-5-benzyl-6-oxychroman und sein Verhalten bei Oxydation.* (XLIV. vgl. vorst. Ref.) *2.5-Dimethoxy-3.4-dimethylbenzaldehyd*, $C_{11}H_{14}O_2$ (I), aus o-Xylochinondimethyläther, $Zn(CN)_2$, HCl u. $AlCl_3$ in Tetrachloräthan u. Erhitzen mit verd. H_2SO_4, Krystalle aus verd. A., F. 67,5—68,5°; *Semicarbazon*, $C_{12}H_{17}O_3N_3$, Krystalle aus verd. A., F. 210—211°. — *2.5-Dimethoxy-3.4-dimethylbenzhydrol*, $C_{17}H_{20}O_3$, aus I u. C_6H_5·MgBr in Ae., kryst. in 2 Formen von den FF. 51—55° u. —20°. Gibt mit H_2(+Cu-Chromit) in A. bei 225° unter Druck *2.3-Dimethyl-5-benzylhydrochinondimethyläther*, $C_{17}H_{20}O_2$, Krystalle aus PAe., F. 38,5—39°. Daraus *2.3-Dimethyl-5-benzylhydrochinon*, $C_{15}H_{16}O_2$ (II), Krystalle aus Bzl+PAe., F. 124—125°; *Diacetat*, $C_{19}H_{20}O_4$, hygroskop. Krystalle aus Bzl.+PAe., F. 118—118,5°. — *2.3-Dimethyl-5-benzylbenzochinon*, $C_{15}H_{14}O_2$, aus II mit $Fe_2(SO_4)_3$ in verd. H_2SO_4, lösungsmittelhaltige Krystalle aus PAe., F. 46—47°; schmilzt nach dem Trocknen bei 27—29°. Gibt mit Na-Hydrosulfit II. — *4-Acetoxy-2.3-dimethyl-5-benzylanisol*, $C_{18}H_{20}O_3$, aus dem Dimethyläther von II mit wasserfreier HBr in Eisessig unter Druck bei 75°, Krystalle aus Bzl.+PAe., F. 134,5—135,5°. Daraus mit methylalkohol. HCl *4-Oxy-2.3-dimethyl-5-benzylanisol*, $C_{16}H_{18}O_2$, das auch aus II mit methylalkohol. H_2SO_4 entsteht, Krystalle aus Methanol, F. 68,5—69,5°. — *2.3-Dimethyl-5-benzoylhydrochinondimethyläther*, $C_{17}H_{18}O_3$ (III), aus II in fl. SO_2 mit C_6H_5·COCl+$AlCl_3$, Krystalle aus PAe., F. 97,5—99°. Gibt mit H_2(+Cu-Chromit) in A. bei 230° unter Druck den Dimethyläther von II. — *6-Oxy-2.2.7.8-tetramethyl-5-benzylchroman*, $C_{20}H_{24}O_2$ (IV), durch Kochen von II mit Isoprenhydrobromid u. $ZnCl_2$ in PAe., Krystalle aus PAe., F. 88,5—89°. Gibt beim Kochen mit $AgNO_3$ in Methanol oder A. sowie mit verd. HNO_3 in A. rote Öle, bei letztgenannter Rk. ließen sich sehr geringe Mengen farbloser Krystalle vom F. 160,5—162,5° isolieren; *Acetat*, $C_{22}H_{26}O_3$, Krystalle aus PAe., F. 111—112°. — *2.3-Dimethyl-5-benzyl-6-[3'-oxy-4'-methylbutyl]-benzochinon*, $C_{20}H_{24}O_3$, aus IV mit Ag-Acetat in sd. Methanol, gelbe Krystalle aus PAe., F. 73—74°, löst sich in Claisen-Alkali beim Erwärmen, gibt in Ae. mit wss. Na-Hydrosulfit *2.3-Dimethyl-5-benzyl-6-[3'-oxy-4'-methylbutyl]-hydrochinon*, $C_{20}H_{26}O_3$, Krystalle aus Bzl.+PAe., F. 133—135°, das in Eisessig+etwas H_2SO_4 in IV übergeht. — *[2.5-Dimethoxy-3.4-dimethylphenyl]-diphenylcarbinol*, $C_{23}H_{24}O_3$, aus III u. C_6H_5·MgBr in Ae., existiert in 2 Formen vom F. 119—120° bzw. 129—130°, die beide mit H_2(+Cu-Chromit) in A. bei 200° unter Druck *2.3-Dimethyl-5-benzhydrylhydrochinondimethyläther*, $C_{23}H_{24}O_2$, liefern, Krystalle aus verd. A., F. 89—90,5°. Daraus *2.3-Dimethyl-5-benzhydrylhydrochinon*, $C_{21}H_{20}O_2$, Krystalle aus Bzl.+PAe., F. 142—143°; *Diacetat*, $C_{25}H_{24}O_4$, Krystalle aus Bzl.+PAe., F. 185,5—186,5°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1526 bis 1531. Sept. 1944.) Behrle

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E_1. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Jürgen Schröder-Ivenfleth, *Über Proteolyseresistenz von Tumorzellen gegenüber Schimmelpilzen.* Bei längerdauernder Einw. von *Penicillium glaucum* auf formalingehärtete Gewebsschnitte wie auch bei Andauung mit Trypsin oder Pepsin verlieren diese fast völlig ihre Färbbarkeit mittels Hämatoxylin-Eosin. Bei Geschwulstgewebe gibt es neben Zellen u. Zellgruppen, die besonders leicht der proteolyt. Wrkg. der Fermente anheimfallen, auch solche mit großer Proteolyseresistenz, sogenannte „Dauerzellen". Besonders große Unterschiede in der Färbbarkeit der Zellen bei so vorbehandelten Präpp. sind ein Kennzeichen bösartiger Geschwülste. Vers. zur Erklärung dieser

Erscheinungen. (Z. Krebsforsch. **54**. 414—34. 29/9. 1944. Rostock, Univ., Patholog. Inst.) Gehrke

St. Konsuloff, *Die Wirkung des Labcaseins auf das Wachstum bösartiger Tumoren.* Ca-Verarmung des menschlichen Organismus ist eine Kulturkrankheit, die auch bei der Krebsentstehung eine Rolle spielt. Ca kann dem Menschen in größten Mengen in Form von Labcasein im natürlichen Käse (ohne Fermentation u. Salzzusatz) zugeführt werden. Die dazu verwendete Milch muß maximal entfettet sein. Gibt man solchen Käse in trockner Form an Mäuse mit Ehrlichschem Adenocarcinom, so wird die Entw. der Geschwülste durchschnittlich um 57% verzögert. Das Labcasein bildet einen wichtigen Faktor der Antikrebsdiät u. bessert den Ca-Umsatz. (Z. Krebsforsch. **54**. 375—78. 29/9. 1944.) Gehrke

D. M. Fedotov, *Über die morphogenetische Wirkung der cancerogenen Kohlenwasserstoffe bei Axolotln. 1.2.5.6-Dibenzanthracen* oder *9.10-Dimethyl-1.2-dibenzanthracen* werden in Aceton gelöst u. mit frischem Hühnereiweiß zusammengebracht. Dadurch werden Dibenzanthracen-haltige Stückchen geronnenen Eiweißes erhalten, die Axolotln subcutan implantiert werden. Daraufhin erfolgt ein Einwuchern von Oberflächenepithel in die Implantationswunde, das zur Bldg. einer das Implantat umschließenden Epithelröhre führt. Parallel gehen heftige Entzündungserscheinungen, die zu einer schrittweisen Auflsg. u. Ausstoßung des Implantates führen. Als Enderfolg bleiben eine Narbe u. der subcutane nach außen mündende Epithelschlauch. Parallelen zu der Wrkg. anderer „Invaginatoren" (vgl. N. W. Nasonov, C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS. [N. S.] **19**. [1938.] Heft 1 u. 2) werden besprochen. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS. [N. S.] **31**. 87—90. 1941.) Junkmann

A. Graffi, *Spätveränderungen an der Mäusehaut nach 1—5maliger Benzpyrentropfung.* Wird die Haut einer Maus 1—5mal reichlich mit einer Benzopyrenlsg. betropft, so bilden sich die in der Epidermis hervorgerufenen Degenerationserscheinungen im Laufe von $3^1/_2$—$4^1/_2$ Monaten nach der letzten Tropfung zurück, während sie sich im mesenchymalen Anteil weiterentwickeln u. zum präcancerösen Stadium führen. Diese Befunde ergeben sich aus der histolog. Unters. der betropften Hautstellen. (Z. Krebsforsch. **54**. 360—74. 29/9. 1944. Budapest, Univ., Inst. für Histologie u. Entwicklungsgeschichte.) Gehrke

A. Rosenbohm, *Über die Wirkung von Agkistrodon-Toxin auf die Entstehung der experimentellen Benzpyrensarkome der Maus.* Nach subcutaner Zufuhr der Toxine von Vipera ammodytes, Naja tripudians u. Agkistrodon piscivoris an Mäusen wird keinerlei Hemmwrkg. auf die Entstehung von Benzopyrentumoren beobachtet. (Z. Krebsforsch. **54**. 412—13. 29/9. 1944. Hamburg, Univ., Krankenhaus Hamburg-Eppendorf, Krebsinst.) Gehrke

L. Dmochowski und W. E. Gye, *Einfluß des Milchfaktors auf die Häufigkeit von durch Östron ausgelöstem Brustkrebs.* Verss. an Inzuchtmäusen des R III-Stammes (mit hoher Tumoranfälligkeit der Weibchen) u. des S-Stammes (mit niedriger Tumoranfälligkeit). Das Verh. von Geschwistertieren desselben Wurfes wird nach Säugen durch die eigene Mutter oder durch ein Muttertier des anderen Stammes verglichen. Durch das Säugen durch eine Mutter des R III-Stammes wird bei den Jungen sowohl des R III- wie des S-Stammes bei Weibchen, wie auch in geringerem Maße bei den männlichen Jungen die Tumorhäufigkeit heraufgesetzt. Das gilt sowohl für die spontan auftretenden als auch für die durch Pinselung mit Lsg. von *Östron* in Chlf. ausgelösten Tumoren. Andererseits bewirkt Säugen von Jungen des S-Stammes durch Mütter des R III-Stammes eine Herabsetzung der Tumoranfälligkeit. In Abwesenheit des Milchfaktors entwickeln sich unter Östron nur wenige Tumoren. Es ist also der Milchfaktor nicht nur für die spontane Tumoranfälligkeit wesentlich, sondern auch für die Häufigkeit der durch Östronbehandlung zu induzierenden Tumoren. (Brit. J. exp. Pathol. **25**. 115—18. Aug. 1944. London, Mill Hill, Imperial Cancer Res. Found, Labor.) Junkmann

L. Dmochowski, *Übertragung des Mammatumoren auslösenden Faktors durch Milztransplantate.* (Vgl. vorst. Ref.) Kreuzungen von R III-Weibchen mit S-Männchen ergeben Hybriden mit einer spontanen Tumoranfälligkeit von 80% im Alter von 9,4 Monaten, während bei den Kreuzungen zwischen R III-Männchen u. S-Weibchen keine Spontantumoren vorkamen. Letztere wurden zu den Verss. verwendet. Unter dem Einfl. von *Östron*pinselungen entwickelten nur 6,2% der Männchen u. 5,5% der Weibchen Mammatumoren in 14,5 bzw. 12 Monaten. Wurde den Tieren jedoch $^1/_4$ der Milz von reinen Inzuchtjungen des S-Stammes, die durch R III-Mütter aufgezogen worden waren, implantiert, so war die Tumorhäufigkeit bei den Weibchen 57,1 u. bei

den Männchen 53,8% nach 10 bzw. 10,4 Monaten. Der tumorauslösende Faktor ist somit in der Milz von durch R III-Mütter gesäugten Tieren in ausreichender Menge enthalten. (Brit. J. exp. Pathol. **25**. 119—20. Aug. 1944.) Junkmann

E_2. Enzymologie. Gärung.

V. B. Fish und **R. B. Dustman**, *Die Enzymwirkungen von Pektinol A auf Pektin und andere Substanzen.* Die Unters. von *Pektinol A* (I), einem zur Klärung von Apfelsaft u. -wein bestimmten industriellen Enzympräp., ergab, daß es ca. 91,5% Zucker (hauptsächlich Dextrose u. Lävulose) enthielt, die sich mit kaltem 80%ig. A. extrahieren lassen. Das zuckerfreie I hydrolysiert das 10fache seines Gewichts an *Pektin* (angewandt Pectinum N. F. VII; reines Citruspektin) zu Galakturonsäure in ca. 24 Stdn. bei 37,5—40°, wobei das p_H des Reaktionsgemischs von 3,6 auf 2,8 geht. Nach dem Verf. von Kertesz (C. **1940**. I. 878) wurden — ausgedrückt als mg CH_3O per 30 Min. pro g Enzym — bei 31° u. p_H 4,5 die Pektaseaktivitäten bestimmt von I zu 4,2, Pektinol 100 D zu 38,7 zuckerfreiem Pektinol A_1 zu 47,0 u. zuckerfreiem Pektinol A_2 zu 30,6. Optimaler p_H-Bereich der Pektasewrkg. von I liegt bei 4,3—4,6. Durch Messung des Drehungsvermögens ließ sich ermitteln, daß zuckerfreies I bei 37,5° u. p_H 3,3 die Hydrolyse von *Saccharose*, *Stärke* u. *Maltose* bewirkt, während *Inulin* nur wenig u. *Xylan* unter diesen Bedingungen gar nicht hydrolysierbar waren. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1155—57. Juli 1945. Morgantown, West Virginia Univ.) Behrle

E. S. Duthie, *Die Bildung von Penicillinase durch Organismen der Subtilisgruppe. Penicillinase* (ein Enzym, welches Penicillin zerstört) kann in stabiler Form aus Organismen der Subtilisgruppe erhalten werden, wenn Penicillin während oder am Ende des Wachstums dem Nährboden zugesetzt wird. — Das Enzym wird bestimmt an seiner Wrkg. auf Penicillin in Kulturplatten, entsprechend dem Verf. von Harper (Lancet **11**. [1943.] 569) zur Best. von Penicillin. (Brit. J. exp. Pathol. **25**. 96—100. Juni 1944. Oxford, Sir William Dunn School of Pathology.) Hesse

Wilson Smith und **J. H. Hale**, *Natur und Wesensart der Wirkung der Staphylococcus-Koagulase.* Die von Loeb (1903) beobachtete Koagulasewrkg. von Staphylococcus gilt als das beste Kriterium für potentielle Pathogenität. Es handelt sich um eine thermostabile Substanz, die mit Teilchen ziemlich einheitlicher Größe vergesellschaftet ist u. daher durch Gradocol-Membranen geeigneter Porosität filtrierbar ist. Sie stellt den Vorläufer einer thermolabilen thrombinähnlichen Substanz dar, deren Bldg. von Ggw. eines Aktivators abhängt; dieser ist in manchem Plasma vorhanden, wogegen er in anderen völlig fehlt. Die Nichtkoagulierbarkeit des Plasmas verschied. Tiere bei dem üblichen Koagulasetest wird auf Fehlen dieses Aktivators zurückgeführt oder auf Bedingungen, welche die Anhäufung einer genügenden Menge von der thrombinähnlichen Substanz verhindern. (Brit. J. exp. Pathol. **25**. 101—10. Juni 1944. Sheffield, Univ.) Hesse

Bernard S. Gould und **Harry Shwachman**, *Knochen- und Gewebsphosphatase bei experimentellem Skorbut und Studien über die Quelle der Serumphosphatase.* Untersucht man die Aktivität der Gewebsphosphatasen in einer großen Gruppe n. u. skorbut. Meerschweinchen, so findet man in bezug auf die Enzyme aus Darmschleimhaut, Niere, Nebenniere u. Leber keine wesentlichen Unterschiede. Dagegen ist die Aktivität der Knochenphosphatase aus der Tibia bei skorbut. Tieren stark herabgesetzt, weniger stark bei Phosphatase aus Rippen. Bei der Erholung von Skorbut erreicht die Knochenphosphatase ihre n. Aktivität wieder. Parallel mit der Aktivitätsabnahme der Knochenphosphatase läuft die der Serumphosphatase, u. bei Behandlung mit Ascorbinsäure beobachtet man einen parallelen Anstieg für die Serum- u. die Knochenphosphatase. In Übereinstimmung mit den histolog. Befunden wird angenommen, daß die Osteoblasten die Quelle der Serumphosphatase sind. Der geringe Rest der Aktivität der Serumphosphatase, den man auch bei schwerem Skorbut findet, ist nicht intestinalen Ursprungs. (Amer. J. Physiol. **135**. 485—91. 1/1. 1942. Boston, Massachusetts Inst. of Technology; Harvard Med. School, Dep. of Pediatrics; The Infant's Hospital; The Children's Hospital.) Gehrke

Fritz Heim, *Physiologische Schwankungen im Cholinesterasegehalt des menschlichen Serums.* Der Cholinesterasegeh. des menschl. Serums ist abhängig vom Lebensalter. Auch bei gleichalterigen Personen schwankt der Cholinesterasegeh. in weiten Grenzen. Bei ein u. demselben Individuum schwankt der Geh. an Cholinesterase innerhalb einer Woche im Mittel um ±5%. (Klin. Wschr. **23**. 63—65. 19/2. 1944. Marburg, Univ., Pharmakol. Inst.) Baertich

F. Schütz, *Serumcholinesterase bei Barbitursäuresucht und Epilepsie.* Salze der Barbitursäure verringern die Anzahl der Epilepsieanfälle, geben aber bei Aufhören der Verabreichung starke Entziehungseffekte. Beim plötzlichen Entziehen steigt die Zahl der Anfälle scharf zu einem Maximum. Die Cholinesterase im Serum bleibt auf einem niedrigen Wert. Mit Ansteigen der Cholinesterase werden die Anfälle weniger u. verschwinden, wenn der enzymat. Normalwert wieder erreicht ist. Das relative Fehlen der Cholinesterase während der Periode der Abstinenzerscheinungen führt zur Annahme starker cholinerg. Tätigkeit, die möglicherweise in Zusammenhang mit dem Auftreten der Anfälle steht. (Quart. J. exp. Physiol. cognate med. Sci. **33**. 35—52. Sept. 1944. Birmingham, Univ.) Hesse

Victor C. Myers, Alfred H. Free und **Ethelreda E. Rosinski,** *Studien über tierische Diastase.* VI. Mitt. *Die Bestimmung der Diastase (Amylase) im Blut.* Die Blutdiastase-(Amylase)-Meth. von Myers u. Killian (1916), für welche Gesamtblut erforderlich war, wurde von den Vff. für Serum oder Plasma umgearbeitet. Mit der Meth. ist es möglich, sowohl genaue n. als auch subnormale Konzz. zu bestimmen. Die Vorteile der Verwendung von Pikrinsäure an Stelle von Cu als Oxydationsmittel bei der Ausführung praktischer Best. der Zucker (C. **1938**. II. 3700 u. C. **1939**. I. 3199) durch Amylolyse im Blut werden besprochen. Mit Pikrinsäure ist die Red., als Glucose ausgedrückt, zweimal so groß wie mit Cu, weil Maltose hydrolysiert wird u. die so erhaltenen Werte eine bessere prozentuale Verteilung der Stärke wiedergeben. Weiterhin wird dadurch nur ein einziges einfaches Reagens benötigt, das sowohl zur Best. der gebildeten Zucker dient als auch den Endpunkt der Amylolyse u. die Fällung der Eiweißkörper anzeigt. Die dabei gebildete Farbe (Na-Pikramat) ist stabil. (J. biol. Chemistry **154**. 39—48. Juni 1944. Cleveland, Western Reserve Univ. Dep. of Biochem.) Baertich

Alexander L. Dounce, *Enzymstudien an isolierten Zellkernen der Rattenleber.* Die Zellkerne werden nach einer neuen Meth. isoliert, bei welcher Enzyme u. Proteine vermutlich nicht geschädigt werden. Nachgewiesen wurden: *Arginase, Cytochromoxydase, Esterase, Milchsäuredehydrogenase, alkal.* u. *saure Phosphatase.* Der Geh. an Katalase ist gering. Bernsteinsäuredehydrogenase, Cytochrom c sowie Coenzym I sind wenig oder gar nicht vorhanden. — Aus den Zellkernen wurde das Na-Salz einer hochpolymerisierten *Desoxyribonucleinsäure* erhalten. (J. biol. Chemistry **147**. 685—98. März 1943. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester.) Hesse

D. R. Miller, J. O. Lampen und **W. H. Peterson,** *Der Gehalt einiger krystallisierter Enzyme an Biotin und p-Aminobenzoesäure.* Vff. untersuchten kryst. Katalase (aus Rindsleber), kryst. Urease, kryst. Hefepolypeptidase u. 3 verschied. kryst. Phosphorylasen aus Kaninchenmuskel, ferner das kryst. Protein Concanavalin A, 2 Kaninchenmuskelextrakte u. Renin auf ihren Geh. an Biotin (nach der mikrobiolog. Meth. von Shull, Hutchings u. Peterson, J. biol. Chemistry **142**. [1942.] 913) u. p-Aminobenzoesäure (Clostridium acetobutylicum S 9-Test nach Lampen u. Peterson, unveröffentlicht). Der Biotingeh. schwankt zwischen 0,32—11,3 γ/g Protein, der p-Aminobenzoesäuregeh. zwischen 13—130 γ/g Protein. Beide sind keine integrierenden Bestandteile der Proteine, sondern nur Verunreinigungen. (J. Amer. chem. Soc. **65**. 2369—70. Dez. 1943. Madison, Wis.) Birkofer

M. L. Caldwell, C. Edwin Weill und **Ruth S. Weil,** *Weitere Untersuchungen der wesentlichen Gruppen von Pankreasamylase.* Eine Reihe von Reagenzien, die für freie Sulfhydrylgruppen charakterist. sind (Verss. sind angegeben mit $C_6H_5 \cdot HgCl$, 4-Chlormercuribenzoesäure u. Jodacetamid), haben wenig oder gar keinen Einfl. auf die Aktivität von *Pankreasamylase* (I). Die verwendeten hochakt. Lsgg. von I zeigten auch bei der von Anson (J. gen. Physiol. **24**. [1940/1941.] 399) modifizierten Nitroprussid-Rk. keine Anzeichen für die Ggw. freier SH-Gruppen. Dies steht im Gegensatz zu den Befunden bei *β-Amylase* (II) aus Gerste u. Malz (Weill u. Caldwell, J. Amer. chem. Soc. **67**. [1945.] 212. 214), bei der die Sulfhydrylreagenzien vollständige Inaktivierung herbeiführten. SH-Gruppen sind also für I im Unterschied zu II nicht wesentlich für die Aktivität. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1079—80. Juli 1945. New York 27, Columbia Univ.) Behrle

R. J. L. Allen und **G. H. Bourne,** *Einige Versuche über den mikroskopischen Nachweis der Zymohexase in tierischen Geweben.* Mit einer neuen Meth. zum mkr. Nachw. der Zymohexase wird die Ggw. dieses Enzyms in Skelett- u. Herzmuskel sowie in der glatten Muskulatur aufgezeigt. (J. exp. Biology **20**. 61—64. Dez. 1943. Cambridge, Univ., u. Oxford, Univ.) Hesse

Poul Astrup und **Gunnar Steensholt,** *Über den Einfluß von Cyanid auf die Atmung von Hefe.* Hefezellen, die in Phosphatpuffer von p_H 7,3 suspendiert waren, zeigten

in Ggw. von KCN zunächst eine starke Hemmung der Aufnahme von O_2. Später geht die Atmung aber zu Werten über, die weit über den n. Werten (in Abwesenheit von KCN) liegen. In Ggw. von 0,1% Glucose wirkt KCN in bekannter Weise nur hemmend. (Acta physiol. scand. **7**. 155—61. 8/4. 1944. Kopenhagen, Univ.) Hesse

A_3. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

W. Baumgarten, J. C. Garey, Mary Jean Olsen, L. Stone und **C. S. Boruff**, *Ein Medium zur Erzielung des Ansprechens mit maximalem Wachstum bei mikrobiologischen Ansätzen von Aminosäuren.* Es wird ein Kulturmedium angegeben, das alle zum Wachstum wesentlichen Aminosäuren enthält u. das durch Zusatz von Thiamin für die Ernährung von L. casei u. von Folsäure für L. arabinosus vollwertig gemacht wird. Das früher für L. casei von Hutchings u. Peterson (Proc. Soc. exp. Biol. Med. **52**. [1943.] 36) vorgeschlagene muß durch Thiamin u. das für L. arabinosus von Shankman (J. biol. Chemistry **150**. [1943.] 305) angegebene durch Folsäure vervollständigt werden. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1607—09. Sept. 1944. Peoria, Ill., Hiram Walker & Sons, Inc.) Behrle

A. Steigler, *Über die Förderung des Bakterienwachstums durch Säfte und Extrakte von Früchten.* Die verwendeten Extrakte wurden durch alkohol. Extraktion, Beseitigung des A. im warmen Luftstrom, Sterilisieren des Rückstandes bei 100° u. gegebenenfalls Abstumpfen der sauren Rk. erhalten. Zusatz derartiger Extrakte von Zwiebeln, Gurken, gelben Rüben u. bes. von Tomaten zu festen u. fl. Nährböden wirkte erheblich wachstumssteigernd auf Flexner-, Shiga-Kruse- u. Typhusbacillen. Die Wrkg. könnte bei der industriellen Herstellung von Impfstoffen ausgenutzt werden. (Klin. Wschr. **23**. 319. Aug./Sept. 1944.) Junkmann

K. Unna und **C. W. Mushett**, *Die biologische Verwertung von Pantothensäureestern.* Während *Äthylmonoacetylpantothenat* u. *Äthylpantothenat* das Wachstum von *Lactobacillus casei* nur geringfügig fördern, sind sie hinsichtlich der Verhinderung u. Beseitigung der durch Pantothensäuremangel in der Nahrung bedingten Wachstumsschäden u. Ausfallserscheinungen bei Ratten u. Küken ebenso wirksam wie äquimolare Mengen von Ca-Pantothenat. (Amer. J. Physiol. **135**. 267—270. 1/1. 1942. Rahway, N. J., The Merck Inst. for Therapeutic Res.) Gehrke

Erwin Plachy, *Studie über die baktericide Wirkung des Naturhonigs aus verschiedenen Höhenlagen sowie einige Untersuchungen über die Eigenschaft der antibakteriellen Hemmungsstoffe im Naturhonig.* Ausgehend von der Beobachtung, daß in höheren Lagen gewonnene Milch eine stärkere Baktericidie besitzt als im Tal gewonnene, wird vermutet, daß auch der Berghonig u. bes. vermutlich der in ihm reichlicher enthaltene Blatthonig stärker baktericid sein könne als der meist aus Blüten stammende Talhonig. Es werden 24 verschied. Honigsorten in Verdünnung von 4,5—17,9% auf ihre baktericide Wrkg. auf Agarplatten gegenüber Coli, Streptococcus hämolyticus u. Staphylococcus aureus, sowie gegen Bacterium fluorescens geprüft. In allen Fällen wirkte der Berghonig stärker u. in niedrigerer Konz. baktericid als der Talhonig. Durch Seitz-Filtration verlor der Honig seine baktericide Kraft, so daß angenommen wird, daß die „*Inhibine*" im Filter adsorbiert werden. Er verhält sich hier anders als die Frauenmilch, deren Inhibine nicht adsorbiert werden. Eine Elution mit NaCl-Lsg. gelang nicht. Blatthonig wirkte bes. stark baktericid. Durch Kochen wurde die baktericide Wrkg. in allen Fällen zerstört. Die Inhibine des Honigs erwiesen sich als dialysabel. Die verschied. Erklärungen der baktericiden Kraft des Honigs aus der Literatur (Zuckergeh., Säuregeh., Eiweißstoffe, Fermente bes. Katalase, p_H, Melezitosegeh., Vitamingeh., Bakteriophagen oder Unterstützung der Abwehrkräfte des Organismus) werden krit. erörtert u. zugunsten der Annahme thermolabiler, gegen Sonnenbestrahlung empfindlicher „Inhibine" abgelehnt. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II **106**. 401—19. 10/11. 1944. Wien, Hochschule für Bodenkultur, Inst. für Molkereiwesen u. landw. Mikrobiologie.) Junkmann

Werner Schuler, *Die Wirkung von Penicillin auf den Staphylokokkengaswechsel im Vergleich zur Wirkung anderer antibakterieller Stoffe.* Durch Gaswechselverss. an Staphylococcus aureus wird festgestellt, daß Penicillin die Atmung u. die aerobe CO_2-Bldg. wachsender Staphylokokken hemmt. Diese Wrkg. tritt nach einer Latenzzeit von etwa 1 Stde. in Erscheinung. In geringer Konz. bewirkt Penicillin nach Ablauf der Latenzzeit eine Herabsetzung der Proliferationsgeschwindigkeit, in mittlerer Konz. den Keimtod nach kurzer Proliferationshemmung, in starker sofortigen Beginn des Keimtodes, dessen Geschwindigkeit ein bestimmtes Maximum nicht überschreitet. Diese

baktericide Wrkg. wird durch Zusatz von *p-Aminobenzoesäure* u. ähnlich wirkenden Stoffen nicht aufgehoben. Die Atmung ruhender Staphylokokken wird durch Penicillin auch in stärkster Konz. nicht gehemmt. *Sulfathiazol* greift nur in den Vorgang der Zellteilung ein; seine Wrkg. ist durch p-Aminobenzoesäure aufhebbar. *Rivanol* als Desinficiens wirkt ohne Latenzzeit keimtötend, auch auf ruhende Staphylokokken. Danach unterscheidet sich die Wrkg. des Penicillins wesentlich von der der Sulfamide u. Desinficientien. (Schweiz. med. Wschr. **75**. 34—39. 13/1. 1945. Basel, Wissenschaftl. Labor. der Ciba.) Gehrke

H. W. Florey, N. G. Heatley, M. A. Jennings und **T. I. Williams**, *Penicillinähnliche Antibiotika aus verschiedenen Schimmelarten.* Penicillinähnliche Substanzen wurden nachgewiesen in Penicillium fluorescens, rubens, avellaneum, baculatum u. turbatum. Die Penicillinähnlichkeit wurde durch folgende Merkmale kontrolliert: Wirksamkeit gegen Staphylococcus aureus, Unwirksamkeit gegen Coli. Extrahierbarkeit mit organ. Lösungsmitteln bei p_H 2,0 u. Reextrahierbarkeit mit W. bei p_H 7,0, Inaktivierbarkeit durch Säure u. Alkali, partielle Inaktivierbarkeit durch Erhitzen auf 100° bei p_H 7,0 durch 7 bis 15 Min., komplette Inaktivierbarkeit durch Penicillinase u. Cu-Ionen u. durch Methylalkohol. (Nature [London] **154**. 268. 26/8. 1944. Oxford, Sir William Dunn School of Pathol.) Junkmann

Erwin Dissmann, *Untersuchungen über die wachstumshemmende Wirkung des Speichels Tuberkulosekranker gegenüber Tuberkelbacillen.* Verschied. frisch gezüchtete humane Tuberkelbacillenstämme werden durch den Speichel Gesunder in ihrem Wachstum stark gehemmt; manchmal wird das Wachstum gar völlig unterbrochen. Im Speichel Lungentuberkulöser finden sich die wachstumshemmenden Stoffe vielfach auch vor, in andern Fällen aber war die Wachstumshemmung auffallend gering, bes., wenn eine ulcerierende Tuberkulose der Mund-, Rachen- oder Kehlkopfschleimhaut vorlag. (Beitr. Klin. Tuberkul. spezif. Tuberkul.-Forsch. **100**. 314—30. 30/6. 1944. Reichenberg, Krankenhaus, Tuberkuloseabtlg.) Gehrke

C. Stapp, *Bakterielle Rübenfäulen.* In den letzten Jahren sind verschiedentlich an Kohlrüben, aber auch an Runkel- u. Futterrüben Fäuleerkrankungen aufgetreten, die teilweise zu erheblichen Ertragminderungen geführt haben. Die Erkrankung, die durch Welken der Blätter kenntlich wird, äußert sich meist in einer Naßfäule des Rübenkörpers, manchmal auch in einer kranzförmigen Fäule, die vom oberen Ende der Rübe ihren Ausgang nimmt. Als Erreger wurde ein hinsichtlich seines morpholog. u. kulturellen Verh. mit den übrigen Vertretern der Gruppe des Bacterium phytophtorum Appel übereinstimmendes Bacterium isoliert. Dieses bildete auf 1% ig. Peptonagar aus Glucose, Lävulose, Arabinose, Xylose, Rhamnose, Raffinose u. Mannit Säure u. Gas. Als N-Quelle eigneten sich Pepton, Asparagin, Glykokoll, Alanin, Ammonsulfat, Ammonnitrat u. Harnstoff, nicht dagegen Hexamethylentetramin. Nitrat wurde reduziert. Die Bakterien bewirkten auch an Kartoffeln u. Gurken, sowie an jungen Pflanzen von Vicia sativa Fäuleerscheinungen. Für Mäuse waren sie nicht pathogen. Vf. konnte früher bei Unterss. über die Schwarzbeinigkeit u. Naßfäule der Kartoffel u. über Hyazinthenfäule 6 serolog. Untergruppen des Bacterium phytophtorum identifizieren. Ein Teil der verschied. aus Rüben isolierten Stämme stimmte mit der seinerzeit beschriebenen 6. serolog. Untergruppe Hya III a vollkommen überein, ein Teil mußte in eine neue 7. Untergruppe eingereiht werden, die jedoch durch Mitagglutination eine nahe Verwandtschaft zu der 6. Untergruppe erkennen ließ. Der Stamm Rü Oberdonau reagierte nur mit homologem Serum u. besaß nur schwache Mitagglutination gegenüber dem Stamm Bacterium carotovorum iris, so daß eine gewisse Verwandtschaft zur 5. Untergruppe anzunehmen ist. Jedenfalls ist der Erreger der Kartoffelschwarzbeinigkeit u. Naßfäule mit dem Erreger der Rübenfäule serolog. nicht identisch. Da die Infektion nur durch Verletzung des Rübenkörpers zustande kommt, sind zur Verhütung Verletzungen der Pflanzen bei der Bodenbearbeitung zu vermeiden; Böden, auf denen Insekten, die Verletzungen der Pflanzen verursachen, in größerer Zahl vorkommen, sind für die Kultur ungeeignet. Ausgeglichene Düngung ist wichtig, sowie geregelte Fruchtfolge, bei Auftreten von Fäule außerdem Wechsel des Saatguts. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II **106**. 419—26. 10/11. 1944. Berlin-Dahlem, Biolog. Reichsanst. für Land- u. Forstwirtschaft.) Junkmann

H. W. Wollenweber und **H. Hochapfel**, *Beiträge zur Kenntnis parasitärer und saprophytischer Pilze, 3 Diplodia und ihre Beziehung zur Fruchtfäule.* Es werden 4 Arten von Diplodia, die früher sämtlich der Gattung Sphaeropsis zugezählt wurden, die sich aber nun durch den Nachw. der Fähigkeit zur Bldg. zweizelliger Sporen als zu Diplodia zugehörig erwiesen, eingehend morpholog u. kulturell untersucht: Diplodia gallae,

D. hypodermiae, D. visci u. D. brunnea. D. visci ist gegenüber Kernobst harmlos, D. gallae ist für Apfel u. Quitte ein ziemlich starker Fäuleerreger, die beiden anderen griffen dieselben Fruchtsorten nur langsam an. Es wird schließlich eine Übersicht über 16 bisher untersuchte Diplodien hinsichtlich ihrer Beziehungen zur Fruchtfäule u. hinsichtlich ihrer Identifizierung gegeben. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II **106**. 443—64. 10/11. 1944. Berlin-Dahlem, Biol. Reichsanst. für Land- u. Forstwirtschaft, Dienststelle für Mykologie.) Junkmann

C. Stapp und **O. Marcus**, *Beiträge zur weiteren Vereinfachung der serologischen Virusdiagnose.* Bei der serolog. Diagnose der Kartoffelviren Y, X u. A hat sich zur Einsparung der kostbaren Testsera deren Antrocknung an Filtrierpapier bzw. langfaserigen Zellstoff bewährt. Kleinste Stückchen (0,09—0,125 qcm), die in die zu prüfenden Pflanzensäfte eingelegt werden, erwiesen sich als ausreichend. Der imprägnierte Zellstoff war bei trockener Aufbewahrung im Exsikkator über $CaCl_2$ bis zur Dauer eines Jahres haltbar. Der Nachteil einer etwas geringeren Empfindlichkeit wird durch die erhebliche Serumeinsparung reichlich aufgewogen. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II **106**. 465—71. 10/11. 1944. Berlin-Dahlem, Biol. Reichsanst. für Land- u. Forstwirtschaft.) Junkmann

E_4. Pflanzenchemie und -physiologie.

W. Mitchell, *Die Alkaloide der Duboisia Leichhardtii.* Vf. isolierte aus der *Duboisia Leichhardtii* neben Hyoscyamin, Norhyoscyamin, *l*-Hyoscin u. dl-Hyoscin ein neues Alkaloid, das er vorläufig als „*Base D*" bezeichnet. Die Droge wurde mit kaltem A. extrahiert, die Alkaloide über die HBr-Salze in die Oxalate verwandelt; hieraus nach NH_3-Zusatz durch Extraktion mit Chlf. wiederum die Alkaloide, bzw. deren HBr-Salze. Nach Extraktion derselben mit Chlf. wurde das HBr-Salz der *Base D* erhalten, $C_{13}H_{23}O_2N \cdot HBr$, F. 231°, korr.; opt. inakt.; leicht lösl. in Chlf., W. u. Alkohol. (J. chem. Soc. [London] **1944**. 480—82. Sept. Labor. T. & H. Smith, Ltd., Edinburgh.) Rothmann

Jonathan W. White jr. und **F. R. Senti**, *Ursolsäure und Paraffinkohlenwasserstoffe aus Cryptostegiablättern.* Im Kutikelwachs der Blätter von Cryptostegia grandiflora wurden *Ursolsäure* sowie die n.KW-stoffe $C_{29}H_{60}$, $C_{31}H_{64}$ u. $C_{33}H_{68}$ auf Grund von Röntgenogrammen nachgewiesen. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 881—82. Mai 1945. Philadelphia, Pa., Eastern Reg. Res. Labor.) Behrle

Otto Warburg und **Wilhelm Lüttgens**, *Weitere Experimente zur Kohlensäureassimilation.* Die Red. von *Chinon* durch Chloroplasten im Licht (2 Chinon + 2 H_2O = 2 Hydrochinon + $1O_2$ —52 000 cal) ist nicht an die Struktur der Chloroplasten gebunden. Stellt man aus zerkleinerten Spinat- oder Zuckerrübenblättern durch fraktioniertes Zentrifugieren (bis zu 22 000fache Erdbeschleunigung) grüne Granula von 0,5 μ Durchmesser dar, so ist ihre photochem. Ausbeute ebenso groß wie die der Chloroplasten. Bei Zentrifugieren mit W. oder Dialysieren gegen W. verschwindet die Wirksamkeit der Granula, wird aber durch Cl′, Br′, J′ u. NO′ wieder hergestellt. Zusatz von n/10 000 *Phenanthrolin* inaktiviert vollständig, aber reversibel; diese spezif. Hemmung durch einen Schwermetallkomplexbildner legt die Annahme einer dissoziierenden Schwermetallverbindung in den grünen Granula nahe. (Naturwiss. **32**. 301. Okt. 1944. Berlin, KWI für Zellphysiologie.) Erxleben

Charles J. Lind und **P. W. Wilson**, *Mechanismus der biologischen Stickstoffbindung.* VIII. Mitt. *Kohlenoxyd als Hemmstoff für die Stickstoffbindung des roten Klees.* Roter Klee (in Sandkulturen) wurde zum Teil mit *Rhizobium trifolii* geimpft u. damit die Stickstoffassimilation bei wechselndem Zusatz von CO untersucht. Es wurde sowohl der Gesamtstickstoff der Pflanzen nach 4 Wochen als auch die Geschwindigkeit der N_2-Bindung bestimmt. Beide Verss. ergaben, daß die Assimilation des atmosphär. N_2 bei 0,01% CO bereits gehemmt, bei 0,05% CO völlig unterbunden ist. Dagegen wird die Aufnahme von Stickstoff aus Ammonsalzen durch nicht geimpfte Pflanzen erst bei einem viel höheren CO-Geh. verzögert. Die Hemmung der N_2-Assimilation ist reversibel. (J. Amer. chem. Soc. **63**. 3511—14. Dez. 1941. Wisconsin, Univ., Dep. of Agricult. Bacteriology.) Erxleben

D. Müller und **A. Meldgaard**, *Schallwellen reizen Kartoffeln.* Ultraschallwellen wirkten auf Kartoffeln respirationssteigernd. Verwendet wurde der Ultraschallerzeuger nach Hartmann, die Schallfrequenz des Grundtons betrug etwa 4 kHz, die Energie des Luftstrahls 1150 Watt, die Schallenergie dürfte etwa 0,005 Watt/ccm betragen

haben. Nach 10 Min. Beschallung stieg die Respirationsintensität der Kartoffeln um 50% bis über 200%; die höchsten Werte wurden 2—3 Tage nach dem Vers. erreicht u. fielen erst nach mehreren Wochen wieder auf den Normalwert. (Naturwiss. 32. 292—93. Okt. 1944. Kopenhagen, Pflanzenphysiol. Labor. der Kgl. Tierärztl. u. Landwirtsch. Hochschule u. Labor. für techn. Physik der Kgl. TH.) Erxleben

F. Fromm, *Wachstumsanregung durch Ammoniumsulfamat in niedriger Konzentration.* Etwa 20 Exemplare von Lemna minor wurden über 2 Zoll Erde mit 2 Liter Leitungswasser gehalten. DurchAuszählung der Pflanzen wurde das Wachstum verfolgt. Zusatz von 0,005—0,01 mol. Ammoniumsulfamat bewirkte in den ersten 2—5 Tagen eine erhebliche Wachstumsbeschleunigung, der dann ein erhebliches Absinken, bzw. das Absterben der Pflanzen folgte. Verkürzung der Einwirkungszeit auf 1—2 Tage verminderte die Wachstumbeschleunigung stark, ohne die tox. Wrkg. aufzuheben. Wenn jedoch die Einwirkungszeit auf 5 Stdn. verkürzt wurde, so blieben die tox. Wrkgg. aus, aber die wachstumsfördernde Wrkg. war sehr gering (etwa $^1/_4$ der bei längerer Exposition erzielten). Die Wrkg. wird zu der wachstumsfördernden Wrkg. niedriger *Sulfanilamid*konzz. auf Bakterien in Beziehung gesetzt. (Science [New York], N. S. 98. 391—92. 29/10. 1943. San Germán, Puerto Rico, Polytechnic Inst.) Junkmann

E_5. Tierchemie und -physiologie.

W. Eger, *Über Trockensubstanz und Fettgehalt menschlicher Lebern.* An einem größeren Sektionsmaterial (197 Fälle) wird das Trockengewicht (24 Stdn. über Phosphorpentoxyd im Vakuum, 1 Stde. bei 110° u. schließlich Trocknung im Vakuum über H_2SO_4 zur Gewichtskonstanz) u. der Fettgeh. (Extraktion der getrockneten Organe 24 Stdn. mit trockenem Chlf. u. anschließend 2mal 24 Stdn. mit trockenem Ä. unter öfterem Wechsel der Fl.) bestimmt. Der Trockenrückstand ergab eine n. Häufigkeitskurve unter Häufung der Werte zwischen 22 u. 25%. Zwischen Kindern u. Erwachsenen war kein statist. signifikanter Unterschied nachweisbar. Der Fettgeh. nimmt parallel mit dem Trockengewicht zu. Die morpholog. als physiol. bezeichnete Form der Leberverfettung geht mit einem Fettgeh. von 2—4% einher. Bei patholog. Formen der Verfettung werden über 4% beobachtet. Die Verfettung erreicht bei Erwachsenen in patholog. Fällen höhere Grade als bei Kindern (bis zu 50% bei Berechnung auf das Trockengewicht). (Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. 312. 270—81. 1944. Breslau, Univ., Pathol. Inst.) Junkmann

Benjamin N. Horwitt, Ralph I. Doreman, Reginald A. Shipley und **William R. Fish**, *Stoffwechsel der Steroidhormone.* IV. Mitt. *Umwandlung von Desoxycorticosteron in Pregnandiol-3(α).20(α) bei Mensch und Schimpanse.* (III. vgl. C. 1943. I. 740.) Bei den schon früher (l. c.) berichteten Verss. an einem kastrierten Schimpansenweibchen wurde der während 15tägiger Fütterung mit täglich 200 mg *Desoxycorticosteronacetat* angefallene Harn (14,9 Liter) aufgearbeitet (Bzl.-Extraktion, Abtrennung der Ketonfraktion mit Girards Reagens, Trennung der Phenol- u. nichtphenol. Fraktion durch Bernsteinsäureanhydrid, weitere Reinigung der Phenolfraktion durch Digitonin u. Chromatographie der nicht digitoninfällbaren Anteile der Phenolfraktion über Aluminiumoxyd u. Elution mit Bzl. u. steigenden Konzz. von A. in Bzl. u. schließlich reinem A.). Das in der 13—16. Fraktion bei Elution mit 1%ig. A. in Bzl. gewonnene kryst. Material (45 mg) konnte durch F. u. Misch-F., sowie durch F. des Diacetats mit Pregnandiol identifiziert werden. Aus den Mutterlaugen konnte nach neuerlicher Chromatographie noch eine Menge von 34,0 mg gewonnen werden. Insgesamt wurden also 3% der Eingabe von Desoxycorticosteronacetat als Pregnandiol wiedergefunden. Ein zweiter Vers. mit Tagesgaben von 0,1 g hatte ein ähnliches Ergebnis. Bei 4 Patienten (3 Addisonfälle u. ein Fall von Hypogenitalismus) wurden nach Gesamtgaben von 595—1280 mg Desoxycorticosteron als Acetat in 5—11 Tagen 1,4—3,1% der Eingabe als Pregnandiol wiedergefunden. Der Reaktionsmechanismus der Umwandlung wird erörtert. (J. biol. Chemistry 155. 213—18. Sept. 1944. Cleveland, O., Western Reserve Univ., School of Med., Found. and Dep. of Biochem. and Med., and Lakeside Hosp.) Junkmann

Rudolf Koster, *Hormonale Faktoren beim männlichen Verhalten der weiblichen Ratte.* Beobachtungen an verschied. Rattenstämmen u. ihren Kreuzungen. Das männliche Verh. wird nach einem Punktsyst. gewertet, in dem Umklammerung mit 1, Kopulation mit 2 u. ein Äquivalent der Ejakulation bei sich männlich verhaltenden Weibchen mit Spasmus = 3 bezeichnet wird. Die Summe der einzelnen Punktwerte dividiert durch die Beobachtungszeit in Min. ergibt einen Index des männlichen Verhaltens. Bei n. virginellen Weibchen wird gegenüber erwachsenen brünstigen Weibchen unabhängig vom Stadium des Cyclus, in dem sich die Tiere befinden, öfters männliches Verh. be-

obachtet. Der Index war bei verschied. Tieren zwischen 0,1 u. 0,6. Bei der Geburt oder in früher Jugend kastrierte Weibchen verloren ihre Anziehungskraft für n. Männchen nicht vollständig, zeigten jedoch ihrerseits meist Abwehr gegen Kopulationsversuche. Sie verhalten sich ähnlich wie Weibchen außerhalb des Östrus. In der Jugend hypophysektomierte Weibchen wurden von Männchen ignoriert, zeigten selbst jedoch lebhaftes Interesse an den Männchen, wenn sie im Alter von 68 Tagen mit ihnen zusammengebracht wurden. Weibchen im Daueröstrus nach Ovarimplantation verhielten sich gegenüber Männchen u. Weibchen indifferent, Hormonmengen, die zur Aufrechterhaltung des Daueröstrus ausreichen, sind demnach nicht genügend, das sexuelle Gebaren auszulösen. Weibliche Ratten, die von Geburt an täglich 0,125 mg *Testosteronpropionat* erhalten hatten, zeigten sich sexuell relativ indifferent, während solche, die kleinere Gaben erhielten (0,05 mg) gegenüber n. Weibchen im Östrus oft männliches Verh., allerdings nie „Spasmus" zeigten. Die testosteronbehandelten Weibchen behielten ihre Anziehungskraft für Männchen teilweise. Kopulationen kamen vor. Frühzeitig beginnende Behandlung mit *Östradiol-3-benzoat-17-n-butyrat* löst im Verh. gegenüber n. Weibchen starke männliche Reaktivität aus, die den Abbruch der Behandlung wesentlich überdauert. In späterem Lebensalter begonnen, löst diese Behandlung ein mehr ambisexuelles Verh. aus, ähnlich wie es bei Männchen, die in der Jugend mit Östradiol behandelt wurden, beobachtet wird. Als Folge der Östrogenausschüttung durch das Ovar trat auch an in der Jugend mit *Choriongonadotropin* (1 Ratteneinheit täglich) behandelten Weibchen männliches Verh. auf. Diese Tiere verhielten sich im weiteren Verlauf n. u. bekamen von n. Männchen im Alter von 85 Tagen Junge. Es wird angenommen, daß die neuromuskulären Grundlagen für das sexuelle Verh. bisexuell angelegt sind u. durch hormonale Einfll. modifiziert werden können. (Endocrinology **33**. 337—48. Dez. 1943. Iowa City, State Univ., Dep. of Zool.) Junkmann

Helena F. Bullough, *Cyclische Veränderungen in der Haut der Maus während des Östruscyclus.* Unterss. an denselben Mäusen, die in früheren Unterss. (vgl. C. **1943**. II. 1810. 1811) zur Beobachtung des Zusammenhanges zwischen Cyclus u. mitot. Aktivität im Ovarium verwendet worden waren. Mit der Colchicintechnik läßt sich feststellen, daß die mitot. Aktivität der Epidermis ein Maximum im Proöstrus u. ein Minimum im Anfang des Diöstrus zeigt, das mit der mitot. Aktivität im Uterus parallel geht. Die Dicke der Epidermis ist im Frühöstrus am größten u. am ersten Tag des Diöstrus am geringsten. In den tieferen Schichten der Haut sind die Veränderungen nicht ausgesprochen, doch scheint im Östrus eine Zunahme der Fettanteile stattzufinden. Beziehungen zu ähnlichen Beobachtungen an anderen Tieren werden erörtert. Es wird geschlossen, daß ein innerer, durch dieselbe Ursache bedingter Zusammenhang zwischen den cycl. Wachstumsveränderungen der Generationsorgane u. der Haut besteht. (J. Endocrinology **3**. 280—87. Aug. 1943. Leeds, Univ., Dep. of Zool.) Junkmann

John C. Allan, *Quantitative Untersuchungen über die Wirkungen von Östradiolbenzoat und Progesteron hinsichtlich Modifikation der Häufigkeit von doppelkernigen Zellen in der Kaninchenleber.* Erwachsene n. Kaninchen enthielten 26% doppelkernige Zellen in der Leber. 2 Wochen nach Kastration sinkt dieser Prozentsatz auf 22,6%, wiederholte Injektionen von Sesamöl erhöhen ihn auf 31%. Aus Verss. mit Anwendung von Östradiolbenzoat oder Progesteron in verschiedener Dosierung, teils jedes für sich, teils in Kombination, kann geschlossen werden, daß ersteres die doppelkernigen Zellen stärker vermehrt als letzteres. Die Kombination unphysiol. hoher Dosen vermehrt die doppelkernigen Zellen außerordentlich stark auf mehr als das Doppelte. Bei Gaben von 0,4 oder 4,0 mg Östradiolbenzoat zusammen mit 3,0, 6,0 oder 12,0 mg Progesteron ist die Zahl der doppelkernigen Zellen nach den kleineren Östradiolgaben größer als nach der hohen Östradioldosis. Andererseits war bei unphysiol. hohen Dosen die Zahl der doppelkernigen Zellen der Progesterondosis umgekehrt proportional, während bei physiol. Dosen eine direkte Beziehung der Dosen zur Zahl der doppelkernigen Zellen bestand. Während in Uterus u. Scheide die mitot. Aktivität, die durch Östradiol gesteigert wird, durch Progesteron gehemmt wird, sieht man also in der Leber ein abweichendes Verhalten. Hier erhöht Progesteron die durch Östradiol angeregte Steigerung der Kernteilung. (Endocrinology **34**. 50—59. Jan. 1944. Johannesburg, Union of South Africa, Univ. of the Withwatersrand, Dep. of Anatomy.) Junkmann

Jack M. Curtis, Ewald Witt und **Lila F. Knudsen,** *Einige quantitative Betrachtungen der Östrogenauswertungen.* Statist. Durcharbeitung der Ergebnisse der Auswertungen des internationalen Standards für *Östron* u. *Östradiolbenzoat* an 2205 Ratten u. 687 Mäusen. Die genau beschriebene Meth. der Vff. arbeitet mit 3 submaximalen Dosen an je 20 Tieren. Neigung u. Variationsbreite der Neigung der Regressionslinie u. die Streuung der Auswertungsergebnisse werden im Verlauf von 2 Jahren verfolgt. Unter

den Bedingungen der Verss. ist eine Genauigkeit von ± 15% bei Verwendung von Ratten gewährleistet. Mäuse liefern weniger gute Ergebnisse. ' Die Schwierigkeiten, die bei der Bewertung chem. vom Standard verschied. Östrogene entstehen, werden erörtert. (Endocrinology **34**. 149—58. März 1944. Washington, Food and Drug Administration; Div. of Pharmacol., Labor.) Junkmann

A. S. Parkes, *Bestimmung des Ausmaßes der Resorption von Estern des Östrons und Östradiols durch den Federtest.* (Vgl. Biochemic. J. **31**. [1937.] 579.) An der Breite des an wachsenden Brustfedern unter Östrogeneinw. auftretenden rehbraunen Streifens (die Feder wächst etwa 2 mm je Tag) läßt sich die Dauer der Wrkg. der Injektion verschied. Östrogenester abschätzen. Gegeben wurden einmalige Injektionen von 0,25 bis 1,0 mg (bei den Estern mit höheren Fettsäuren von 0,1—1,0 mg) der Östronester u. solche von 0,05—1,0 mg der Östradiolester. Die Wirkungsdauer war beim *Östron-Propionat* 1—3, *n-Butyrat* 1—3, *Isobutyrat* 2—4, *Valerat* 2—7, *Caproat* 1—10, *Caprylat* 2—11, *Laurat* 10—16 Tage. Bei letzterem war die Bldg. des Bandes bei den kleineren Gaben nicht gut abgegrenzt, was auch bei allen Gaben des *Palmitats* der Fall war. Beim *Östradiol-Dipropionat* war die Wirkungsdauer 2—10, beim *3-Benzoat-17-butyrat* 0—20, beim *17-Propionat* 0—2 u. beim *17-Caprylat* 0—20 Tage. Es wird vermutet, daß die Verlängerung der Wirkungsdauer mit der verzögerten Resorption der Ester in Zusammenhang steht. (J. Endocrinology **3**. 288—91. Aug. 1943. London, N. W. 3, National Inst. for Med. Res.) Junkmann

H. Zahler, *Über die Wirkung verschiedener Gaben von Androgen auf den Rattenhoden.* Verss. an Ratten von 170—190 g. Die Hodengewichte der Tiere werden durch kleine in Zwischenräumen gegebene (0,01—0,2 mg in 22 Tagen in 5 Injektionen) Mengen von *Testosteronpropionat* nicht beeinflußt. Kleine Gaben täglich oder in Zwischenräumen über längere Zeit gegeben, setzen das Hodengewicht oft herab, ebenso große Gaben, 5- bis 7mal in Zwischenräumen von Tagen gegeben (5,0 mg). Dagegen führen große Dosen (0,5—5,0 mg) bei täglicher Zufuhr durch 28—40 Tage oder 4mal wiederholte Tablettenimplantation von 50 mg in 31—41 Tagen zu Erhaltung oder Steigerung des Hodengewichts. Einmalige Tablettenimplantation verursacht nach einer Steigerung nach 8—12 Wochen Abnahme der Hodengewichte. Die beobachteten Verminderungen der Hodengewichte gehen meist mit einer Atrophie des Keimepithels einher, die Erhaltung oder Erhöhung mit voll produzierendem n. Keimepithel. Die Zwischenzellen sind in beiden Fällen meist atrophisch. Zur Erklärung wird angenommen, daß bei kleinen Testosterondosen der Erfolg der Hemmung des Hypophysenvorderlappens das Wirkungsbild bestimmt. Nach großen Dosen ist die Atrophie der Zwischenzellen durch die Hypophysenhemmung erklärt, die Erhaltung des Keimepithels geht auf die Wrkg. der zugeführten Androgenmengen zurück. Die nach längerer Anwendung kleiner Gaben nach vorübergehender Schädigung des Keimepithels auftretende Regeneration wird durch die infolge der Schädigung des Keimepithels angeregte Hypophysenmehrsekretion bewirkt. Die großen Androgendosen beeinträchtigen die Fertilität der Tiere nicht. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den klin. Erfahrungen des Verfassers. (Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. **312**. 138—64. 1944. Berlin, Univ., Chirurg. Klinik, Labor.) Junkmann

James G. Wilson und **Harriet C. Wilson,** *Reproduktive Kapazität bei erwachsenen männlichen, vor der Pubertät mit androgenem Hormon behandelten Ratten.* Männliche Ratten werden vor der Pubertät mit einem 28tägigen Turnus von 12 Injektionen von *Testosteronpropionat* behandelt. Die Gesamtdosis wurde von 0,75—36,0 mg abgestuft. Der Behandlungsbeginn war entweder am 1., 5., 10., 15. oder 20. Lebenstag. Potenz, Libido u. sexuelle Aktivität wurden, wenn die Tiere im späteren Leben in dieser Richtung geprüft wurden, um so mehr beeinträchtigt, je früher die Behandlung begonnen hatte u. mit je höheren Dosen sie durchgeführt worden war. Auch die Fruchtbarkeit war bei frühzeitigem Behandlungsbeginn reduziert. Die Hoden blieben ebenfalls um so kleiner, je früher die Tiere behandelt worden waren. Trotz ihrer Kleinheit zeigten sie n. differenziertes Keimepithel, das interstitielle Gewebe entsprach mengenmäßig dem n. Hoden. Bei späterem Behandlungsbeginn blieben die Hoden histolog. n., sie waren auch nicht verkleinert. Die akzessor. Sexualorgane wurden im Wachstum ebenfalls um so mehr beeinträchtigt, je früher die Androgenbehandlung durchgeführt worden war. Das bei der Dekapitation auftretende Ejakulat war bei den behandelten Tieren mengenmäßig verringert u. gerann häufig bei den frühzeitig behandelten Tieren nicht. (Endocrinology **33**. 353—60. Dez. 1943. Rochester, N. Y., Univ., School of Med. and Dentistry, Dep. of Anatomy; New Haven, Conn., Yale Univ., School of Med., Dep. of Primate Biol.) Junkmann

Samuel L. Leonard, *Wirkungen einiger androgener Steroide auf die Nebennierenrinde von hypophysektomierten Ratten.* Bei jungen männlichen u. weiblichen Ratten wurde

die nach Hypophysektomie auftretende Nebennierenatrophie verzögert u. abgeschwächt, wenn direkt im Anschluß an die Operation mit geeigneten Tagesgaben von *Testosteronpropionat*, *Δ^5-Androstandiol-3-α-17-trans* oder *Δ^5-Androstendiol-3-β-17-trans* durch 10 Tage behandelt wurde. Die Wrkg. war schwächer, wenn mit dem Behandlungsbeginn 10 Tage gewartet wurde, sie fehlte nach 20 Tagen. *Androstendion*, *trans-Dehydroandrosteron*, *Progesteron* u. *Desoxycorticosteron* hatten die Wrkg. auf die Nebennieren nicht. Der Einfl. der Steroide auf das Nebennierengewicht war im wesentlichen durch Erhaltung der Zellgröße u. nicht durch Zellvermehrung bedingt. Histolog. waren die Wrkgg. der Androgene vorwiegend in der Zona fasciculata u. reticularis zu erkennen. (Endocrinology **35**. 83—90. Aug. 1944. Ithaka, N. Y., Cornell Univ., Dep. of Zool.) Junkmann

Wilhelm Zimmermann, *Photometrische Bestimmung von Keimdrüsenhormonen.* VII. Mitt. *Die Methodik der quantitativen Bestimmung von Steronen im Harn.* (VI. vgl. C. **1945**. I. 305.) Die Steronausscheidung schwankt von Tag zu Tag u. ist auch im Tages- u. Nachtharn verschieden. Daher ist es zweckmäßig, Sammelharn über mehrere Tage oder mindestens einen gesamten Tagesharn, notfalls ein Gemisch von Tages- u. Nachtharn unter Berechnung je Liter für die Bestimmungen zu benutzen. Konservierung des Harns in der Kälte oder durch Zusatz von Chlf. oder Thymol (cave Gummistopfen). Hydrolyse mit konz. HCl liefert bessere Ausbeuten als Hydrolyse mit H_2SO_4. Bebrütung mit Colibacillen zu pigmentloser Hydrolyse ist ungeeignet u. führt zu erheblichen Verlusten. Butylalkohol eignete sich nicht zur Extraktion, Ä. u. PAe. lieferten zwar wenig gefärbte Extrakte, aber schlechte Ausbeuten. Bzl. bewährte sich, wobei die Extraktionszeit durch Verwendung eines feine Verteilung des Bzl. gewährleistenden Geräts mit Sinterplatte auf 1 Stde. herabgesetzt werden konnte. Der Bzl.-Extrakt wird nach Eindampfen in Ä. aufgenommen. Aus der äther. Lsg. gehen die sauren Anteile zusammen mit dem meisten Farbstoff beim Ausschütteln in wss. konz. Sodalösung. Die phenol. Anteile werden durch 3maliges Ausschütteln mit je 30 ccm 10%ig. NaOH gewonnen, die neutralen Anteile finden sich in der mit W. zu waschenden äther. Lsg.; sie wird zur Trockne gebracht, in A. so aufgenommen, daß 5 ccm = 50 ccm Harn sind u. falls erforderlich durch Kohlefilter filtriert. Zur Farbentw. wird die Versuchslsg. mit gleichen Teilen m-Dinitrobenzol-Lsg. u. Kalilauge versetzt u. der Ansatz 60 Min. bei 20—25° im Dunkeln im Wasserbad gehalten. Farbmessung mit einfachen Colorimetern oder mit Stufenphotometer unter rechner. oder opt. Kompensation der Eigenfarbe des Extraktes u. der des Reagensgemisches. — Grobe Best. der Extinktion mit dem Stufenphotometer zeigt stärkste Absorption im violetten Teil des Spektr., im Maximum im Bereich des grünen Filters S 50, die zum langwelligen Ende ohne ein zweites Maximum abnimmt. Der beim Mischen der Harnextrakte mit den Reagenzien oft auftretende flüchtige violette Farbton u. die Tatsache, daß aus der schließlich resultierenden gelbbräunlichen Lsg. mit Ä. sich ein violetter Farbstoff mit einem Absorptionsmaximum bei 5000Å extrahieren läßt, wird auf Verunreinigungen durch *Kreatinin* zurückgeführt. Die Berechnung erfolgt in der in Mitt. VI vorgeschlagenen Weise. Im wesentlichen werden mit diesem Arbeitsgang *Androsteron*, *Dehydroandrosteron* u. *Ätiocholanon* neben anderen vielleicht noch unbekannten Steronen erfaßt. Da es irreführend ist, die Ergebnisse in mg Androsteron auszudrücken, u. auch, von Steronen zu sprechen, nicht eindeutig ist, wird vorgeschlagen, die Ergebnisse zwar in mg Androsteron zu berechnen, jedoch mit mg *neutrale Sterone* zu bezeichnen. Da nicht alle durch die Meth. erfaßten Stoffe biolog. akt. sind, so sind die durch biolog. Auswertung der Harnextrakte im Hahnenkammtest gewonnenen Werte erheblich niedriger als die Ergebnisse der photometr. Bestimmung. Harnproben zugesetzte Androsteronmengen wurden bei dem oben geschilderten Arbeitsgang in befriedigender Ausbeute wiedergefunden. Für eine gemeinsame Best. der neutralen u. der phenol. Sterone müßte die Hydrolyse den Bedürfnissen beider Sterongruppen angepaßt werden. Ein orientierender Vers. scheint darauf hinzudeuten, daß ebenso wie bei den androgenen neutralen Steronen auch bei den weiblichen phenol. Steronen durch die Farbrk. höhere Gesamtwerte erhalten werden als durch die biolog. Auswertung. Eine Trennung der cis-trans-Verbb. in der neutralen Steronfraktion kann durch Digitoninfällung im wesentlichen in Ätiocholanon u. Androsteron einerseits u. trans-Dehydroandrosteron u. *Isoandrosteron* andererseits vorgenommen werden. Da das letztere bisher nur in patholog. Fällen gefunden wurde, ergibt sich die Menge trans-Dehydrandrosteron aus der Differenz der Farbmessungen vor u. nach Digitoninfällung. (Vitamine u. Hormone **5**. 237—59. 1944. Breslau, Univ., Hygien. Inst.) Junkmann

Wilhelm Zimmermann, *Photometrische Bestimmung von Keimdrüsenhormonen.* VIII. Mitt. *Ergebnisse der Bestimmung von neutralen Steronen im Harn.* (VII. vgl. vorst.

Ref.) Die Ausscheidung neutraler Sterone im Harn nimmt bei Kindern mit zunehmendem Alter nach den Ergebnissen der Literatur u. nach eigenen Verss. des Vf. zu. Sie ist bei Knaben manchmal etwas höher als bei Mädchen. Die Tagesausscheidung n. Männer schwankte zwischen 1 u. 30 mg je Liter, sie war im Mittel 10 mg. Nach der Literatur ist beim Kastraten die Gesamtmenge neutraler Sterone zwar unverändert, die Menge *trans-Dehydroandrosteron* jedoch erhöht. Bei erschöpfenden Krankheiten scheint die Menge herabgesetzt. Die mittleren Ausscheidungswerte bei Frauen liegen etwas niedriger als bei Männern, die beiderseitigen Streuungen überschneiden sich jedoch. Während der Menstruation scheint die Ausscheidung vermindert zu sein. Schwangerschaft u. der Funktionszustand der Ovarien scheinen ohne Einfl. zu sein. Im Klimakterium ist die Ausscheidung vielleicht als Ausdruck einer Überfunktion der Nebennierenrinde erhöht, unmittelbar nach Kastration ist sie etwas erniedrigt. Bei Hirsutismus, Virilismus oder Pseudohermaphroditismus liegen die Werte an der obern Grenze der Norm oder sie gehen leicht darüber hinaus. Bei Addison ist die Ausscheidung neutraler Sterone vermindert, die Differentialdiagnose Nebennieren- oder Hypophysentumor bei Cushingschem Syndrom kann manchmal durch Nachw. einer erhöhten oder nicht erhöhten Ausscheidung neutraler Sterone unterstützt werden. Die in der Literatur niedergelegten Beobachtungen über die Ausscheidung u. Umwandlung von *Testosteron* im Organismus werden krit. besprochen, ebenso die nach Zufuhr *östrogener Stoffe*, von *Desoxycorticosteronacetat* u. *corticotropem Hormon* auftretenden Veränderungen der Steronausscheidung. (Vitamine u. Hormone 5. 260—75. 1944.) Junkmann

Wilhelm Zimmermann, *Photometrische Bestimmung von Keimdrüsenhormonen.* IX. Mitt. *Die quantitative Bestimmung von neutralen Steronen im Blut.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die Best. der Sterone ließ sich auch mit kleineren Blutmengen durchführen als mit den üblichen 50 ccm. Enteiweißung mit Wolframsäure, Sulfosalicylsäure oder Trichloressigsäure erwies sich bei Bestimmungen im Blut oder Serum als erforderlich, ebenso Hydrolyse, die bei Verwendung von Trichloressigsäure keinen weiteren Säurezusatz erforderte. In Mischblut von 130 Personen wurden neben 5,5 mg je Liter phenol. Steronen 16,2 mg je Liter neutrale Sterone gefunden. Die Werte in Blut u. Harn waren sehr ähnlich, 15,3 gegen 20,5 u. 17,3 gegen 18,4 mg je Liter, doch müssen die Sterone im Blut nicht mit denen des Harns ident. sein. (Vitamine u. Hormone 5. 276—79. 1944.) Junkmann

George W. Corner, *-trop gegen -troph in der Terminologie der Hypophysenhormone.* Krit. histor., biolog. u. ethymolog. Betrachtungen über die Eignung der Suffixe -trop, -troph, -tropin oder -trophin zur Bezeichnung der Hypophysenhormone. (Endocrinology 33. 405—08. Dez. 1943. Baltimore, Ma., Carnegie Inst. of Washington, Dep. of Embryology.) Junkmann

L. Speitkamp, M. Lotz und **K. J. Anselmino,** *Über die kurzfristige Beeinflussung von Grundumsatz und respiratorischem Quotienten durch Hypophysenvorderlappenextrakte.* Rohe alkal. Extrakte aus acetongetrockneten Rinderhypophysenvorderlappen bewirken an Meerschweinchen im Hunger eine in einigen Stdn. ablaufende Stoffwechselsteigerung unter gleichzeitiger Senkung des respirator. Quotienten. Dieses Ergebnis bestätigt Erfahrungen von Collip. Bei gefütterten Tieren ist die Stoffwechselsteigerung weniger deutlich, dagegen die Senkung des respirator. Quotienten bes. ausgesprochen. Bei alkal. Rk. ist das wirksame Prinzip nicht ultrafiltrabel, wenig dagegen bei neutraler u. gut bei saurer Reaktion. Zu den Ultrafiltrationsverss. wurden durch Barytfällung vorgereinigte Rohextrakte verwendet. Aus den Verss. errechnet sich für nüchterne Tiere eine Steigerung der Energieproduktion um etwa 50%, dagegen findet bei den gefütterten Tieren keine wesentliche Steigerung der Energieproduktion statt. Das ist bes. deutlich bei nur mit Glucose gefütterten Tieren. Es findet demnach bei solchen Tieren unter Verminderung der Zuckeroxydation eine Umschaltung der Verbrennungen auf Fett statt, ähnlich wie es beim Hungern n. Tiere der Fall ist. Das chem. Verh. der wirksamen Substanz legt ihre Identität mit dem *Fettstoffwechselhormon* bzw. dem *glykostat. Faktor* nahe. (Klin. Wschr. 23. 327—30. Aug./Sept. 1944. Rheinprovinz, Landesfrauenklinik.) Junkmann

Heinz L. Fraenkel-Conrat, Miriam E. Simpson und **Herbert M. Evans,** *Die Wirkung gereinigter Hypophysenvorderlappenpräparate auf das Lebergewicht bei hypophysektomisierten Ratten.* Behandelt man hypophysenlose junge Ratten 10—15 Tage lang mit gereinigtem thyreotropem Hormon, so beobachtet man sowohl eine absol. wie auch eine relative Zunahme des Lebergewichts gegen unbehandelte Tiere. Da Thyroxinbehandlung unter den gleichen Verhältnissen ähnliche Wrkg. auf das Leberwachstum zeigt, wird die Wrkg. des thyreotropen Hormons auf die Stimulation der Schilddrüse zurückgeführt. Behandlung mit gereinigtem Wuchshormon bewirkt nur eine geringe absol. Gewichts-

zunahme der Lebern, was einer Hemmung der relativen Lebergewichte gleichkommt. Im Aufbau der Lebern war keine Änderung festzustellen. Die Wrkg. auf die Leber ist nicht auf eine unterschiedliche Nahrungsaufnahme der Tiere zu schieben, da sowohl bei Behandlung mit thyreotropem wie mit Wuchshormon eine gleichartige Steigerung der Nahrungsaufnahme zu verzeichnen war. (Amer. J. Physiol. 135. 398—403. 1/1. 1942. Berkeley, Univ. of Calif., Inst. of Exp. Biol.) Gehrke

H. L. Fraenkel-Conrat, V. V. Herring, M. E. Simpson und **H. M. Evans**, *Die Wirkung gereinigter Hypophysenvorderlappenpräparate auf den Insulingehalt des Rattenpankreas.* Behandlung mit reinem lactogenem Hormon steigert den Insulingeh. des Rattenpankreas, mit Wuchshormon wird eine Abnahme dieses Geh. bedingt. Die Steigerung des Insulingeh. durch rohes adenotrophes Hormon wird auf Verunreinigung dieses Präp. mit lactogenem Hormon zurückgeführt. Die Steigerung des Insulingeh. des Pankreas durch lactogenes Hormon wird sowohl bei n. wie bei hypophysenlosen Tieren beobachtet, die entgegengesetzte Wrkg. des Wuchshormons bei n. u. nebennierenlosen Tieren, nicht aber bei hypophysenlosen. (Amer. J. Physiol. 135. 404—10. 1/1. 1942. Berkeley, Univ. of Calif., Inst. of Exp. Biol.) Gehrke

F. G. Young, *„Wachstum" und die diabetogene Wirkung von Hypophysenvorderlappenpräparaten.* II. Mitt. *Wachstum und experimenteller insulinrefraktärer Diabetes.* (I. vgl. Brit. med. J. **1941**. II. 372.) Junge Hunde erhalten teils 5—20 ccm, die Mehrzahl 5 ccm alkal. Seitz-filtrierten Vorderlappenextrakt, 1 ccm = 0,25 g frische Drüse täglich. Von 4 Tieren, die eine 150tägige Behandlung überlebten, wurden 3 nach 126 bis 239 Tagen permanent diabetisch. Die Tiere waren bei Behandlungsbeginn 2 bis 3 Monate alt. Zu Beginn übte der Extrakt nur eine wachstumsfördernde Wrkg. aus. Gleichzeitig mit dem Auftreten des Diabetes sistierte trotz Fortsetzung der Behandlung das Wachstum. Ein Tier wurde nicht diabetisch. Es wuchs weiter u. entwickelte eine deutliche Hyperplasie der Schilddrüse. Möglicherweise ist eine Insuffizienz der Schilddrüse bei diesem Hund für das Ausbleiben des Diabetes verantwortlich. Bei den diabet. Tieren zeigten bes. die β-Zellen der Inseln patholog. Veränderungen. Behandlung mit großen Dosen Insulin bewirkte bei solchen Hunden unabhängig von der Nahrungsaufnahme neuerliches Einsetzen von Wachstum. Auch bei älteren Hunden, die durch eine kurze Vorderlappenbehandlung permanent diabet. gemacht worden waren, bewirkte zusätzliche Insulinbehandlung eine Tendenz zur Gewichtssteigerung. Die Befunde u. Angaben der Literatur sprechen dafür, daß das durch Vorderlappen ausgelöste Wachstum u. der N-Ansatz von ausreichender Insulinproduktion abhängig sind. Hervorgehoben wird, daß die zur Behandlung des hypophysären Diabetes bei den Versuchshunden erforderlichen Insulingaben außerordentlich hoch sind, so daß es unwahrscheinlich ist, daß die Junghunde während der Zeit der Behandlung, in der sie nicht diabet. wurden, soviel Insulin produziert haben sollten. Es muß daher angenommen werden, daß das n. Wachstum weniger Insulin erfordert als bei einem zusätzlichen hypophysären Wachstumsreiz. Gleichzeitig mit der Insuffizienz des endogenen Insulins für das Wachstum scheint auch der Bedarf für die Normalisierung des Kohlenhydratstoffwechsels anzusteigen. Es wird hervorgehoben, daß der bei den Versuchshunden ausgelöste Diabetes hinsichtlich seines refraktären Verh. gegenüber Insulin mit dem von Falta geprägten Typ des insulinrefraktären Diabetes gut übereinstimmt. (Brit. med. J. **1944**. II. 715—18. 2/12. 1944. London, National Inst. for Med. Res., and St. Thomas's Hosp., Med. School.) Junkmann

Miriam E. Simpson, Choh Hao Li und **Herbert M. Evans**, *Empfindlichkeit des reproduktiven Systems von hypophysektomierten 40 Tage alten männlichen Ratten gegen gonadotrope Substanzen.* Männliche Ratten werden im Alter von 40—43 Tagen bei einem Körpergewicht von 138 g hypophysektomiert u. gleich anschließend durch 15 Tage mit insgesamt 13 Injektionen abgestufter Gaben verschied. gonadotroper Stoffe behandelt. Zum Zeitpunkt der Operation war die Differenzierung des Keimepithels bis zu den Spermatiden fortgeschritten, 15 Tage später fanden sich bei n. Kontrollen Spermatozoen in Hoden u. Nebenhoden. Tagesgaben von 0,29 Ratteneinheiten *Stutenserumgonadotropin* verhüteten gerade die durch Hypophysektomie ausgelöste Abnahme der Hodengewichte u. die Hemmung der Samenreifung, ohne die Anhangsdrüsen (Prostata, Samenblasen, Nebenhoden) nennenswert zu beeinflussen. 0,7 Ratteneinheiten täglich wirkten stärker, eine volle Normalisierung (Erhöhung der Gewichte von Hoden u. akzessor. Drüsen auf das nicht operierter Kontrollen) wurde mit Tagesgaben von 1,0 Ratteneinheit erreicht. Eine volle Normalisierung von Hoden u. akzessor. Organen wurde durch Tagesgaben von 1,0—2,0 Ratteneinheiten *Choriongonadotropin* aus Schwangerenharn erzielt. Von diesem Präp. wirkten auch schon erheblich kleinere Dosen (beginnend mit 0,04 Ratteneinheiten) auf die Differenzierung des Keimepithels.

Die Zwischenzellen wurden durch 0,5—2,0 Einheiten normalisiert, aber nicht zu Hypertrophie veranlaßt. Von dem die interstitiellen Zellen stimulierenden Hormon (*ICSH*) waren 1,0—5,0 Ratteneinheiten je Tag zur Erhaltung u. Differenzierung der Hoden erforderlich. Die Wrkg. auf die akzessor. Drüsen war hier schwächer. (Endocrinology 35. 96—104. Aug. 1944. Berkeley, Calif., Univ., Inst. of Exp. Biol.) Junkmann

Werner Schuler, *Gonadotropes Hormon und Hodenstoffwechsel.* Früher (vgl. C. 1942. I. 1151) war gefunden worden, daß die Atmung des Hodengewebes, die bei n. erwachsenen Ratten in glucosehaltiger Ringerlsg. („Glucoseatmung") wesentlich stärker ist als in glucosefreier Lsg. („Grundatmung"), etwa 4—5 Wochen nach der Hypophysektomie derart verändert ist, daß die Grundatmung zwar wie beim n. Tier, die Glucoseatmung dagegen nicht stärker als in glucosefreier Lsg. ist. Um die zeitliche Abhängigkeit der Entw. dieser Stoffwechseländerung von dem Inkretausfall zu untersuchen, wurden die Grundatmung u. die Glucoseatmung zu verschied. Zeiten nach der Hypophysektomie bestimmt. Es ergab sich, daß die Grundatmung 2, 4, 6, 8 u. 10 Wochen nach der Exstirpation ungefähr gleich war; dagegen zeigte die Glucoseatmung eine kontinuierliche Abnahme, die nach 6 Wochen einen Tiefwert erreichte, der nicht weiter unterschritten wurde. Etwa gleichzeitig mit der Abnahme der Glucoseatmung nahm das mittlere Hodenfeuchtgewicht als Ausdruck der Hodenatrophie ab; histolog. zeigte sich zunehmender Schwund der Hodenkanälchen, sowie Abnahme ihres zelligen Inhalts u. dessen Differenzierung. Das Hodentrockengewicht, in % des Feuchtgewichtes, nimmt nach der Hypophysektomie stark zu u. erreicht ebenfalls nach etwa 6 Wochen einen Höchstwert. Der Abfall der Glucoseatmung verläuft so weitgehend parallel der Hodenatrophie, daß man nicht entscheiden kann, ob einer der Vorgänge dem andern vorangeht oder nachfolgt. Unters. des Hodenstoffwechsels hypophysenloser, mit gonadotropem Hormon behandelter Ratten ergab, daß nicht nur die Glucoseatmung, sondern in den ersten 10—12 Behandlungstagen auch die durch die Hypophysektomie nicht veränderte Grundatmung ansteigt, so daß ein Atmungsstoffwechsel resultiert, der von dem des n. Hodengewebes wesentlich verschied. ist u. dem des Hodens infantiler Ratten gleicht. Nach einer weiteren Hormonbehandlung von 4 Wochen wird dann durch Abfall der Grundatmung der Hodenstoffwechsel wieder zu dem n. erwachsener Tiere. (Helv. chim. Acta **27**. 1796—1803. 1944. Basel, Wissenschaftl. Laborr. der Ciba, Pharmazeut. Abtlg.) Westphal

Hans Sarre, *Untersuchungen über Beziehungen zwischen Hochdruck, Nebennierenrindenhormon und Kochsalz.* Bei Kreislaufgesunden führt eine längere Behandlung mit *Percorten* zu Blutdrucksteigerung. Die Steigerung des systol. u. diastol. Druckes ist bei n. Krankenhauskost mit einem NaCl-Geh. von etwa 7 g je Tag nicht bedeutend. Zulage von weiteren 5 g NaCl verstärkt sie jedoch beträchtlich. Bei einem Patienten, der 11 Tage 10 g NaCl bekommen hatte, traten unter der Percortenbehandlung auch leichte Ödeme auf, während 2 andere frei von irgendwelchen Dekompensationserscheinungen blieben. Die Kreislaufanalyse nach Wezler-Böger charakterisiert die Blutdrucksteigerung als durch ausschließliche Vermehrung des peripheren Widerstandes bedingt. Zulage von 5 oder 10 g NaCl zur Normalkost ergab im Gegensatz zu den Fällen mit Percortenbehandlung eine Verminderung des elast. u. peripheren Widerstandes u. eine wesentliche Erhöhung des Schlag- u. Minutenvol. bei 3 von 4 Fällen. Die Pulswellengeschwindigkeit wurde herabgesetzt. NaCl wirkt also allein anders als in Kombination mit Percorten. Auch nach intravenöser Injektion von 150 mg *Percorten ZG* (wasserlösl. Glykosid des Desoxycorticosterons) zusammen mit 7—10 g NaCl kam es im Lauf von 6—7 Stdn. zu einer Blutdrucksteigerung. Die Abnahme des Schlag- u. Minutenvol. beim Percortenhochdruck schließt eine an sich unwahrscheinliche Vermehrung der zirkulierenden Blutmenge als Ursache des Hochdrucks aus. Die als Maß der peripheren Gefäßfunktion betrachtete Größe des roten Hofes nach intracutaner Acetylcholininjektion war beim Percortenhochdruck vergrößert. Bei 2 von 3 Percortenhochdruckfallen war die Adrenalinrk. auf den Blutdruck deutlich verstärkt. Beziehungen zur Wrkg. der NaCl-freien Kost beim essentiellen Hochdruck werden erörtert. (Dtsch. Arch. klin. Med. **192**. 167—81. 15/9. 1944. Frankfurt a. M., Univ., Med. Klinik.) Junkmann

H. F. Hailman, *Die Wirkung der Akapnieverhütung auf die Nebennierenrindenhypertrophie unter den Bedingungen des verminderten Barometerdrucks.* Das Nebennierengewicht von Wistar-Ratten von 125—150 g nimmt, wenn die Tiere durch 5 Tage täglich durch $7^1/_2$ Stdn. in Luft einem verminderten Druck von 300 mm Hg ausgesetzt werden, um 28% zu. Werden die Tiere unter analogen Bedingungen mit einem Gemisch, das 15% CO_2 u. 18% O_2 enthält, behandelt, so unterbleibt diese Nebennierenrindenhyperplasie. Da der O_2-Partialdruck in der zweiten Versuchsserie niedriger als in der

ersten gehalten wurde, wird angenommen, daß die Wrkg. auf die Nebenniere nicht durch eine durch CO_2 bedingte Verbesserung der O_2-Versorgung zustandekommt. Von den übrigen Erklärungsmöglichkeiten (Beeinflussung des Säure-Basen-Gleichgewichts, Beeinflussung des Kohlenhydratumsatzes) bevorzugt. Vf. die erstere, indem er annimmt, daß die Nebennierenrinde durch eine absol. oder relative Zunahme der bas. Kationen oder sauren Anionen zur Sekretion eines Hormons veranlaßt wird, das die Ausscheidung von Na im Harn fördert, bzw. im letzteren Falle hemmt. (Endocrinology 34. 187—90. März 1944. Louisiana, Tulane Univ., Labor. of Physiol.) Junkmann

H. F. Hailman, *Keine Wirkung subdiaphragmatischer Vagotomie auf die Nebennierenhypertrophie unter den Bedingungen des verminderten Barometerdrucks.* (Vgl. vorst. Ref.) Die durch 38 std. Exposition bei einem Druck von 294 mm ausgelöste Hypertrophie der Nebenniere wird durch subdiaphragmat. Vagotomie nicht verhindert. Die Verss. sprechen gegen die Annahme, daß die Nebennierenhypertrophie als Folge einer Beeinflussung des Kohlenhydratstoffwechsels zu erklären ist (Ausschaltung des Vagus-einfl. auf die Insulinsekretion). (Endocrinology 34. 210—11. März 1944. Chicago, Ill., Univ., Coll. of Med. Dep. of Physiol.) Junkmann

Robert Gaunt, *Wasserdiurese und Wasserintoxikation in Beziehung zu der Nebennierenrinde.* Die nach 2 mal im Abstand von einer Stde. mit der Schlundsonde gereichten W.-Gaben von 5% des Körpergewichts an n. männlichen Ratten auftretende Diurese ist einen Tag nach Adrenalektomie verzögert, 7 Tage nach der Operation aufgehoben. Bei Verwendung von 5 solchen Gaben W. ist der Unterschied zwischen operierten u. n. Tieren noch größer. Die operierten zeigen außerdem Zeichen einer allerdings nicht tödlichen W.-Intoxikation. Ratten, die durch NaCl- oder Nebennierenrindenhormonbehandlung in gutem Zustand erhalten wurden, sind etwas weniger empfindlich. Die an den nebennierenlosen Tieren durch W.-Intoxikation auslösbaren Krämpfe sind nicht so heftig (vermutlich wegen der Asthenie) wie die an n. Tieren durch entsprechend hohe W.-Gaben auslösbaren. Die begleitende Abnahme der Körpertemp. spiegelt ziemlich genau den Verlauf der W.-Vergiftung wieder. Normale Ratten lassen sich durch Behandlung mit *Nebennierenrindenextrakt* oder *Desoxycorticosteron* vor der tödlichen Wrkg. der W.-Intoxikation weitgehend schützen. Für die verminderte W.-Diurese der epinephrektomierten Ratten sind 2 Gründe maßgebend: einmal eine verzögerte Resorption, festgestellt durch Wägung des Darms mit Inhalt, verbunden mit einer Verlängerung der Entleerungszeit des Magens u. als Zweites eine Verminderung der Ausscheidung. Letztere läßt sich nach intraperitonealer Zufuhr von NaCl-Lsg., deren Resorption bei epinephrektomierten Tieren nicht verzögert ist, nachweisen. Bei n. Ratten ist der Chloridverlust infolge W.-Intoxikation durch Diurese u. Durchfälle relativ größer als bei analogen Verss. an Hunden. Bei adrenalektomierten Ratten ist die nach außen abgegebene Chloridmenge vorwiegend infolge der Einschränkung der Chloridabgabe mit dem Harn geringer. Trotzdem ist die Senkung des Blutchloridspiegels während W.-Intoxikation nach Epinephrektomie größer als bei n. Tieren, was durch eine Verschiebung von Cl in die nicht resorbierten Flüssigkeitsmengen im Darm erklärt wird. Ödeme u. Ascites wurden nicht gefunden. Die Hämatokritwerte, die während W.-Vergiftung beim Hund abnehmen, nehmen bei der Ratte als Ausdruck einer Quellung der Blutkörperchen zu, bes. stark nach Adrenalektomie. Die Hämoglobinwerte zeigten eine bei den operierten Tieren deutliche, jedoch geringere Zunahme als die Werte des Blutkörperchenvolumens. Die beobachtete Abnahme der Plasmaproteinwerte wird auf Undichtigkeit der Gefäße zurückgeführt. Der bei den operierten Tieren leicht gesenkte Blutzucker wurde durch die W.-Intoxikation nicht weiter gesenkt. Kreislauf u. Blutdruck waren nach Epinephrektomie während der W.-Intoxikation relativ gut erhalten. Die Wrkg. der W.-Vergiftung wird im wesentlichen auf die Senkung der extracellularen Chloridkonz. zurückgeführt. Die Empfindlichkeit der adrenalektomierten Ratten für die W.-Vergiftung wird erklärt durch den vorwiegend durch Verschiebung des Cl in die unresorbierte Fl. entstandenen Chlorverlust zusammen mit der durch Capillarundichtigkeit bedingten Verminderung der Plasmaproteine, welch letztere vielleicht eine gewisse besondere Empfindlichkeit, die dadurch zum Ausdruck kommt, daß Vergiftungserscheinungen bei den epinephrektomierten Tieren bei höheren Plasmachloridwerten vorkommen als bei n., begründet. (Endocrinology 34. 400—15. Juni 1944. New York, N. Y., Univ., Washington Square Coll. of Arts and Science, Dep. of Biol.) Junkmann

Robert Gaunt, Margaret Cordsen und **Mildred Liling,** *Wasserintoxikation in Beziehung zu Schilddrüsen- und Nebennierenfunktion.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Symptome der an 18 Stdn. nüchternen Tieren durch 5 W.-Gaben von 5% des Körpergewichtes in stündlichen oder 13 W.-Gaben in $^1/_2$ stündlichen Abständen ausgelösten W.-Vergiftung werden durch Hyperthyreoidismus (hervorgerufen durch tägliche Injektionen von

0,2 mg *Thyroxin* durch 3—6 Wochen) deutlich gemildert. Die W.-Diurese wird erhöht, die Anzahl der Todesfälle reduziert. Die Senkung der Körpertemp. durch die W.-Vergiftung wird abgeschwächt. Die erwartete Erhöhung der Empfindlichkeit für die W.-Intoxikation durch künstlichen Hypothyreoidismus, ausgelöst durch Fütterung einer 0,5% *Thioharnstoff* oder 0,2% *Thiouracil* enthaltenden Diät, wurde nicht beobachtet. Der Chloridverlust der hyperthyreoiden Tiere mit dem Harn war trotz der enormen Diurese gegenüber n. Tieren verringert (unter extremen Bedingungen auf 44%). Auch die Veränderungen der Plasmachloride u. der Hämatokritwerte waren geringer als bei den Kontrollen. Nach Adrenalektomie geht der Einfl. des Hyperthyreoidismus auf die W.-Intoxikation weitgehend verloren. Nur die W.-Resorption aus dem Darm war gegenüber adrenalektomierten Kontrollen verstärkt, jedoch geringer als bei n. Tieren. Die Körpertemp. wurde bei den hyperthyreoiden adrenalektomierten Tieren etwas besser gehalten. Der durch W.-Vergiftung herabgesetzte Cholesteringeh. der Nebenniere wird durch Hyperthyreoidismus erhöht. Die Schutzwrkg. des Hyperthyreoidismus bei W.-Intoxikation beruht also teils auf der Verminderung der Cl-Verluste, teils auf der Förderung der Nebennierenfunktion, teils auf unbekannten Faktoren. (Endocrinology 35. 105—11. Aug. 1944. New York City, Univ., Washington Square Coll. of Arts and Science, Dep. of Biol.) Junkmann

R. A. Shipley und **E. G. Fry**, *Die Wirkung von Nebennierenrindenverbindungen auf die Ketose.* Nebennierenrindenextrakt, *Corticosteron*, *Desoxycorticosteron* u. *11-Dehydro-17-oxycorticosteron* stimulieren die Ketose hungernder Ratten nicht. (Amer. J. Physiol. 135. 460—63. 1/1. 1942. Cleveland, O., Western Reserve Univ. School of Med., Dep. of Med., Lakeside Hosp.; New Haven, Conn., Yale School of Med., Labor. of Physiol. Chem.) Gehrke

A. Roos, *Auswertung von Nebennierenrindenextrakten an Kälte ausgesetzten adrenalektomierten Ratten.* Weibliche Ratten von 21—26 Tagen zwischen 46 u. 61 g werden adrenalektomiert u. 12—24 Stdn. im Eisschrank in Drahtkäfigen durch 4—5 Stdn. unter stündlicher Kontrolle der Rectaltemp. einer Temp. von 1° ausgesetzt. Die Durchschnittstemp. der operierten Tiere von 38,9 $\pm$ 0,2° sank in 4 Stdn. auf durchschnittlich 15 $\pm$ 0,8°, während n. Ratten unter diesen Bedingungen ihre Ausgangstemp. über mehr als 6 Stdn. hielten. Von einem Nebennierenrindenextrakt A waren 0,05—0,2 ccm ohne Einfl. auf den Temp.-Abfall der adrenalektomierten Tiere, wenn sie kurz vor der Kälteexposition injiziert wurden. 0,3 ccm bewirkten eine nach 3 Stdn., 0,4 ccm eine nach 2 Stdn. deutliche Verzögerung der Abkühlung. Ein 2. Nebennierenrindenextrakt B war schon mit 0,05 ccm wirksam. Während der Abkühlung angewendete Extraktinjektionen haben keinen Einfluß. Die Verwendung des Absterbeprozentsatzes erwies sich wegen der schlechten Beobachtungsmöglichkeit u. großen Streuung als unzweckmäßig. Auch die Temp.-Kontrolle hat eine recht erhebliche Streuung, die zur Verwendung großer Tiergruppen von gleichem Alter u. Gewicht zwingt. Die zahlreichen erforderlichen Temp.-Messungen bilden einen weiteren Nachteil der Methode. (Endocrinology 33. 276—81. Nov. 1943. Boston, Mass., Harvard Med. School, Dep. of Pharmacol. and Med., and Peter Bent Brigham Hosp., Med. Clinic.) Junkmann

Dwight J. Ingle, *Die quantitative Auswertung von Nebennierenrindenhormon im Muskelarbeitstest an der adrenalektomierten-nephrektomierten Ratte.* Genaue Schilderung einer Auswertungsmeth., die sich der Ermüdung des rhythm. dreimal je Sek. gereizten Gastrocnemius an der adrenalektomierten-nephrektomierten Ratte in Phenobarbital- oder Cyclopalnarkose unter Registrierung mit einem Arbeitssammler bedient. Als Einheit wird die Wrkg. einer zweimal während des Testes gegebenen Dosis von 0,2 mg *17-Oxy-11-dehydrocorticosteron* vorgeschlagen. Eine Dosiswirkungskurve gestattet die Ablesung. (Endocrinology 34. 191—202. März 1944. Kalamazoo, Mich., Upjohn Company, Res. Labor.) Junkmann

I. Abelin, *Ernährung und Schilddrüsenwirkung*, VI. Mitt. *Über antithyreotoxische Diäten und ihre wichtigeren organischen und anorganischen Bestandteile.* (V. vgl. C. 1932. I. 963.) Es werden an künstlich durch längere Thyreoideafütterung hyperthyreot. gemachten Tieren verschied. Kostformen erprobt. Unbehandelte Tiere gingen bei der gewöhnlichen Laboratoriumsdiät aus Milch, Brot u. rohen Vegetabilien in 3—5 Wochen ein, wenn täglich 75 mg Schilddrüsenpulver mit 0,192% J verabreicht wurden. Einzelne Diätformen ließen die Tiere überleben. Die wirksamen Faktoren derartiger Diäten lassen sich schwer abschätzen. Sicher scheint, daß neben den organ. auch den anorgan. Bestandteilen eine wesentliche Rolle zukommt. Wegen der sek. Nebennierenschädigung sind die hyperthyreot. Tiere sehr empfindlich für einen Kaliumüberschuß in der Ernährung, während sich kleine Natriumgaben günstig auswirken können.

Wieweit derartige Erfahrungen für die Therapie des menschlichen Basedow von Nutzen sein können, wird erörtert. (Helv. med. Acta **9**. 405—26. Juli 1942.) Junkmann

Edgar S. Gordon und **Arthur E. Heming**, *Die Wirkung der Schilddrüsenbehandlung auf die Atmung verschiedener Rattengewebe.* Ratten erhalten entweder 2 mg *dl-Thyroxin* je kg an 2 aufeinanderfolgenden Tagen subcutan oder dreimal in Abständen von 24 Stdn. 1,0 g getrocknete Schilddrüse mit dem Futter. Die Thyroxininjektionen steigerten den Gaswechsel der Tiere um 120%. Die einzelnen Gewebe, die zu verschied. Zeiten nach der Behandlung in Warburg-Verss. geprüft wurden, zeigten ein unterschiedliches Verhalten. Leber, Niere u. Zwerchfell reagierten mit deutlicher Zunahme von Qo_2, am stärksten am 4. Tag nach Behandlungsbeginn, Hirn, Milz u. Hoden blieben unbeeinflußt. Auch nach Thyreoideafütterung wurde die Stoffwechselsteigerung in Leber, Niere u. Zwerchfell nachgewiesen. Sie ging mit einer Senkung des respirator. Quotienten einher, die durch Zusatz von Glucose nicht verhütet werden konnte, also nicht auf Glykogenverarmung zurückzuführen ist. Der Vers., eine Klärung der Stoffwechselwrkg. der Schilddrüse durch Zusatz verschied. Fermentgifte (*Fluorid, Cyanid, Malonat, Pyrophosphat*) oder Substrate (Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Fumarsäure, Citronensäure) in den Atmungsverss. herbeizuführen, hatte keinen Erfolg. Thyroxinzusatz in vitro hatte an Leber, Niere u. Muskel keinerlei stoffwechselsteigernde Wirkung. (Endocrinology **34**. 353—60. Juni 1944. Madison, Wis., Univ., Dep. of Physiol. Chem.) Junkmann

Kendrick Hare, Donald M. Phillips, John Bradshaw, George Chambers und **Ruth S. Hare**, *Die diuretische Wirkung der Thyreoidea bei Diabetes insipidus.* An n. Hunden wird durch Thyreoideabhandlung (täglich 5 g Trockendrüse mit dem Futter) die Harnmenge nur wenig vermehrt, während die Glomerulusfiltration, gemessen an der Kreatininclearance u. gelegentlich an der Inulinclearance, erheblich ansteigt. Bei latentem Diabetes insipidus ist die Harnmenge vervierfacht, während die Glomerulusfiltration nur verdoppelt ist, bei schwerem Diabetes insipidus wird die Harnmenge verdreifacht, die Glomerulusfiltration nur verdoppelt, wenn mit Schilddrüse behandelt wird. Die tubuläre Rückresorption wird durch Schilddrüse nur bei latentem Diabetes insipidus wesentlich gehemmt. Die an Hunden mit schwerem Diabetes insipidus durch Pituitrin oder Pitressin auslösbare Diuresehemmung wird durch die Schilddrüsenbehandlung abgeschwächt. Die Chloridausscheidung wird trotz der unter Thyreoideabhandlung erhöhten Diurese nicht gesteigert (Vers. am n. Hund). Dagegen erscheint eine Gabe von 5,0 g Harnstoff unter Thyreoideabehandlung rascher im Harn. Die Verss. werden dahin ausgelegt, daß die Schilddrüsenbehandlung die Glomerulusfiltration steigert u. daß andererseits beim n. u. latent an Diabetes insipidus leidenden Hund der Einfl. der Hinterlappensekretion auf die Nierenfunktion durch die Schilddrüsenbehandlung ausgeschaltet wird. (Amer. J. Physiol. **141**. 187—95. 1/4. 1944. Iowa City, State Univ., Dep. of Anatomy.) Junkmann

J. C. Forbes, *Wirkung von Thyroxin auf den Neutralfett- und Cholesteringehalt des Körpers und der Leber von Ratten.* Es wird der Einfl. des Thyroxins auf die durch Cholinmangel hervorgerufene Leberverfettung untersucht. Dazu werden Ratten bei einer kohlenhydratreichen, proteinarmen, fettfreien u. cholinfreien Diät gehalten. Zufütterung von Thyroxin allein senkt den Fettgeh. der Lebern wenig, wenn überhaupt. Die durch Cholingaben erzielbare Senkung des Leberfettgeh. wird jedoch durch gleichzeitige Gaben von Thyroxin deutlich verstärkt. Ein ähnliches Verh. zeigt der Gesamtlipoidgeh. des Körpers der Tiere oder auch der isoliert untersuchten Haut. Der Gesamtcholesteringeh. der Tiere wurde durch Thyroxin nicht beeinflußt. Das Cholesterin der Leber zeigte jedoch ein ähnliches Verh. wie das Leberfett. (Endocrinology **35**. 126—29. Aug. 1944. Richmond, Med. Coll. of Virginia, Dep. of Biochem.) Junkmann

A. M. Nussey, *Behandlung des Hyperthyreoidismus mit Thiouracil.* Nach einer kurzen Übersicht über die bisherige experimentelle u. klin. einschlägige Literatur wird über 27 eigene unausgewählte leichte bis schwere Hyperthyreosefälle berichtet, die mit *Thiouracil* u. teilweise mit *Thioharnstoff* behandelt wurden. Die Behandlung wurde während eines Hospitalaufenthaltes von 2—11, durchschnittlich von 3 Wochen eingeleitet. Die Besserung setzte nach 10—14 Tagen, bei sehr schweren Fällen manchmal erst nach einigen Wochen ein. Nacheinander verschwanden die Unruhe, die Hautröte, die Starre des Blicks u. das Glanzauge, die Gewichtsabnahme u. der Tremor. Schließlich verschwanden die Hyperämie u. die Geräusche über der Schilddrüse u. als letztes u. hartnäckigstes die Tachycardie. Das subjektive Befinden besserte sich nach einigen Wochen, u. die Arbeitsfähigkeit war rascher wiederhergestellt als nach partieller Thyreoidektomie. Parallel mit der klin. Besserung ging die Senkung des Grundumsatzes. Der Exophthalmus wurde, sofern vorhanden, nicht bes. beeinflußt, ebensowenig die Ver-

größerung der Schilddrüse. Das bei 4 Fällen vorhandene Vorhofflimmern verschwand bei 2, bei einem nach zusätzlicher Chinidinbehandlung. Leichte Zeichen von Myxödem wurden durch Red. der Dosierung ausgeglichen. Vergrößerung der Schilddrüse u. Zunahme des Halsumfangs legt Herabsetzung der Dosierung nahe. Die Behandlung begann mit 0,2 g Thiouracil täglich (oder 1,0 g Thioharnstoff). Sie wurde unter Kontrolle nach Verlassen der Anstalt mit Tagesgaben von 0,2—0,05 g fortgesetzt. Eine Leukopenie trat auch bei anfänglich niedriger weißer Zellzahl während der Behandlung nicht auf. Auch früher operierte oder mit Radium behandelte Fälle sprachen auf die Behandlung an. Als Nebenwrkgg. wurden nach Thiouracil öfters Exantheme, die nach Red. der Dosierung verschwanden, beobachtet u. einmal nach insgesamt 7 g Thioharnstoff intensives Exanthem mit Erbrechen, Kopfschmerzen u. Fieber. Nur bei einem Fall wurde eine mäßige Leukopenie beobachtet. (Brit. med. J. **1944**. II. 745—48. 9/12. Birmingham, Selly Oak Hosp.) Junkmann

Torben Andersen, *Tod nach Behandlung mit Thioharnstoff gegen Hyperthyreoidismus.* Ein hyperthyreot. Patient, der mit J ohne Erfolg vorbehandelt war, wurde 10 Tage lang mit täglich 1,5 g *Thioharnstoff* behandelt. Es fand ein leichter Rückgang des Stoffwechsels statt, doch trat Fieber ein, u. der Patient starb plötzlich an Herzschwäche. Unter der Thioharnstoffbehandlung wurde auch Erbrechen u. starke Bradycardie beobachtet. 5 weitere Patienten wurden mit *Thiouracil* behandelt. Auch hier trat Fieber auf, ferner Leukopenie u. Arrythmia perpetua. (Acta med. scand. **119**. 350 bis 355. 20/11. 1944. Frederiksborg, Centralhosp., Med. Abtlg.) Gehrke

M. Laurence Montgomery, C. Entenman und **I. L. Chaikoff,** *Die Bestimmung des Antifettleberfaktors des Pankreas und des Pankreassaftes an komplett pankreatektomierten, mit Insulin erhaltenen Hunden.* Hunde werden nach längerer Fütterung mit proteinreicher Diät pankreatektomiert u. durch entsprechende Insulinbehandlung am Leben erhalten. Außerdem wird ihnen nach der Operation durch 3—8 Wochen reichlich rohes Pankreas mit der Nahrung zugeführt. Wenn die Pankreaszulage entzogen wird, so entwickelt sich frühestens aber unsicher nach 4 Wochen, mit Sicherheit dagegen nach 16—20 Wochen die Fettleber mit 17,3—52,5% Fettsäuregeh., berechnet auf feuchtes Organ (n. 3,0—3,8%). Die Geschwindigkeit des Auftretens der Fettleber wurde also durch die Pankreasfütterung gegenüber früheren Verss., in denen ihre Entw. direkt im Anschluß an die Operation untersucht worden war (vgl. J. biol. Chemistry **119**. [1937.] 435) nicht verändert, u. es ergaben sich keine Anhaltspunkte für die Annahme einer Speicherung des Antifettleberfaktors als Folge der reichlichen Pankreasfütterung. (Amer. J. Physiol. **141**. 216—20. 1/4. 1944. San Francisco, Univ., Med. School, Dep. of Surgery; Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Physiol.) Junkmann

C. Entenman, M. Laurence Montgomery und **I. L. Chaikoff,** *Die Wirksamkeit von lipocaischem Hormon hinsichtlich der Verhütung von Fettlebern an vollständig pankreatektomierten, mit Insulin erhaltenen Hunden.* (Vgl. vorst. Ref.) An analog vorbehandelten Hunden war lipocaisches Hormon (Eli Lilly and Co.) selbst in 100 g Pankreas je Tag entsprechenden Mengen gegeben nicht imstande, die Bldg. von Fettlebern zu verhindern. Während die Fütterung mit Rohpankreas Cholesterin-, Phosphorlipoid- u. Gesamtfettsäuregeh. des Blutes n. hielt, war die Behandlung mit lipocaischem Hormon nicht imstande, den Anstieg dieser Werte zu verhindern. Das lipocaische Hormon ist demnach eine äußerst mangelhafte Quelle für den *Antifettleberfaktor.* (Amer. J. Physiol. **141**. 221—26. 1/4. 1944.) Junkmann

H. Hughes und **G. E. Hughes,** *Die Wirkungen längerer Anwendung kleiner Dosen von Alloxan auf das Inselgewebe des Rattenpankreas.* Ratten erhielten täglich 125, 25, 5 oder 1,0 mg Alloxan je kg. Nach $^1/_2$, 1 oder 2 Monaten wurden die Tiere getötet u. das Pankreas untersucht. Nach 14tägiger Behandlung mit 125 mg zeigten alle großen (über 150 μ Durchmesser) Inseln degenerative Veränderungen der β-Zellen (alle Stadien der Degranulation, Schrumpfung u. Nekrose). Die kleinen Inseln sind unbeeinflußt. Wenn die Behandlung länger fortgesetzt wird, so zeigen die großen Inseln weniger degenerative Veränderungen, aber die β-Zellen, die jetzt in ihnen enthalten sind, sind viel größer als sonst in den großen Inseln. Normalerweise enthalten die kleinen Inseln die größeren β-Zellen. Ausmessungen der Zelldurchmesser bestätigen diese Feststellungen. Zur Erklärung wird angenommen, daß durch das Alloxan nur die älteren u. kleineren β-Zellen der großen, also älteren Inseln angegriffen werden u. daß diese dann im weiteren Verlauf durch resistente jüngere u. große β-Zellen ersetzt werden. Mit den kleineren untersuchten Gaben waren die Veränderungen geringfügiger. Sie beschränkten sich meist auf Verklumpung der Granula der β-Zellen. (Brit. J. exp. Pathol. **25**. 126—30. Aug. 1944. St. Thomas's Hosp. Med. School, Dep. of Anatomy.) Junkmann

J. H. Burn, T. H. C. Lewis und **F. D. Kelsey,** *Die diätetische Kontrolle des Alloxandiabetes bei Ratten.* Ratten werden nach 2 an aufeinanderfolgenden Tagen gegebenen Dosen von 16 mg Alloxan je 100 g subcutan vorübergehend oder meist dauernd diabetisch. Die erhebliche Zuckerausscheidung (bis zu 10,9 g je Tag) verschwindet beim Umstellen von n. gemischter Diät auf eine fettreiche Diät (80 bis 90% Fett + Casein). Dabei tritt leichte Ketonurie auf, die mindestens bei der Ratte durch stufenweisen Übergang auf die fettreiche Diät vermieden werden kann. Durch intermittierende Behandlung mit Perioden fettreicher Diät u. dazwischengeschalteten Normalperioden konnte schließlich auch bei n. Kost Zuckerfreiheit erzielt werden. Der Einfl. der Kalorienaufnahme bzw. des Hungers wird untersucht, u. es erweist sich, daß bei niedrigem Fettgeh. der Nahrung dem Hunger ein wesentlicher Anteil an der Wrkg. zukommt. Der Einfl. des Fetts wird aber deutlich, wenn Fett der n. Diät zugefügt wird. Die Möglichkeiten, die sich für die Therapie des menschlichen Diabetes ergeben, werden erörtert. (Brit. med. J. **1944**. II. 752—54. 9/12. Oxford, Dep. of. Pharmacol.)
Junkmann

Hans Schulten, *Bibliographie der deutschen hämatologischen Literatur 1942.* (Folia haematol. [Leipzig] **68**. 246—63. 1944.) Gehrke

Hubert Werner, *Vergleichende Blutuntersuchungen. Untersuchung des Ratten-, Enten- und Gänsebluts.* Bei weißen Ratten, Enten u. Gänsen wurde das Blut in bezug auf E-Zahl, Hb-Geh., Hb_E-Geh., L-Zahl, L-Prozente u. auf Eiweißprozente des Plasmas untersucht. Die ♂ Tiere wiesen bei den Ratten eine mittlere E-Zahl von 8,93, die ♀ von 8,20 Mill., einen mittleren Hb-Geh. von 15,59 bzw. 14,51 g, einen Hb_E-Geh. von $17{,}6 \cdot 10^{-12}$ g, ein spezif. Oberflächen-Hb von $31—32 \cdot 10^{-14}$, eine L-Zahl von 7,23 Tausend für die ♂ Tiere, von 5,87 für die ♀ auf. Das Blutbild zeigte in bezug auf die Erythrocyten geringeres Regenerationsvermögen, in bezug auf die L-Prozente weit überwiegenden lymphat. Charakter mit fast völligem Mangel an Basophilen bei beiden Geschlechtern. Plasma fast farblos. Eiweißprozente 6,57, relativ hoher Quotient Hb-Geh./Eiweißprozente mit 2,45 für die ♂ u. 2,14 für die ♀ Tiere. Bei den Enten ergab sich die E-Zahl für die ♂ Tiere zu 2,94, für die ♀ zu 2,56 Millionen, der Hb-Geh. zu 13,75 bzw. 12,21 g, der Hb_E-Geh. zu $47{,}4 \cdot 10^{-12}$ g. L-Zahl 6,44 Tausend. Die Gänse zeigten eine E-Zahl von 2,65 für die ♂ u. von 2,64 für die ♀ Tiere, einen Hb-Geh. von 14,14 bzw. 12,99 g, einen Hb_E-Geh. von $51{,}4 \cdot 10^{-12}$ g. L-Zahl 8,47. Beim Vgl. mit Tauben- u. Hühnerblut erwiesen sich alle diese Vogelblutarten als nahe verwandt, doch sind bes. die Hb_E-Gehh., aber auch die L- u. Eiweißprozente, etwas verschieden. Geschlechtsgebunden sind die Blutwerte der Tauben kaum, wohl aber die der Hühner deutlich. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **248**. 426—35. 22/11. 1944.)
Baertich

P. A. Gray und **A. H. Elliot,** *Das spezifische Gewicht des Gesamtblutes und des Serums.* Es werden die n. Werte der D. für Serum u. Gesamtblut nach Barbour u. Mitarbeiter (fallende Tropfenmeth.) bestimmt. Einflüsse von Menstruation, Schwangerschaft, Alter, individuelle Veränderung, sowie Einfll. patholog. Erscheinungen wurden untersucht. Der n. Wert lag im Durchschnitt bei $1{,}0557 \pm 0{,}0020$. (Amer. J. med. Sci. **205**. 356—63. März 1943.) Baertich

J. F. Danielli und **A. Stock,** *Die Struktur und die Permeabilität der Blutcapillaren.* Zusammenfassende Arbeit. (Biol. Rev. Cambridge philos. Soc. **19**. 81—94. Juli 1944. London, Univ. Dep. of Zoolog.; Cambridge, Univ. Dep. of Zoolog. and Biochem.)
Baertich

R. M. Moore und **W. J. Wingo,** *Der Blutspiegel des Magnesiumions in Beziehung zu seinen tödlichen, anästhetischen, analgetischen und antitetanischen Wirkungen.* Fortgesetzte intravenöse Gaben von wenig lösl. Mg-Salzen verursachen bei Katzen u. Hunden Anästhesie. Setzt man Katzen vorhergehend einer Äthernarkose aus, so tritt plötzlich der Tod ein, wenn die Mg-Konz. im Serum 33 mg% erreicht. Wurde die vorhergehende Behandlung mit Amytal oder Nembutal durchgeführt, so liegt die tödliche Mg-Konz. im Serum durchschnittlich bei 24,7 mg%. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Hunden erhalten. Wird künstliche Atmung durchgeführt oder Ca-Salze gleichzeitig gegeben, so werden höhere Mg-Konzz. im Serum ertragen. Wird die Mg-Zufuhr vor Eintritt des Todes unterbrochen, so überleben die Tiere scheinbar unbeeinträchtigt. Die analget. Wrkg. der Mg-Salze wurde bei Injektion von isoton. u. hyperton. KCl-Lssg. bestimmt. Bei einem Patienten wurde festgestellt, daß zur Entfaltung der antitetan. Wrkg. gefährliche Mg-Konzz. im Serum nicht erforderlich sind. (Amer. J. Physiol. **135**. 492—95. 1/1. 1942. Galveston, Univ. of Texas School of Med., Dep. of Surgery and Biol. Chem.) Gehrke

S. Thaddea und **W. Michel**, *Über Schwankungen der Blutzuckerkurve beim stoffwechselgesunden Menschen nach oraler Dextrose- und Galaktosebelastung.* Die Nüchternblutzuckerwerte liegen in der allg. Schwankungsbreite von 80—120 mg%. Bei den einzelnen Personen fanden Vff. eine durchschnittliche Schwankung zwischen 1 bis 10 mg%. Die Blutzuckerwerte schwanken nach oraler Dextrosezufuhr zwischen 1 u. 30 mg%, im Mittel um 10—20 mg%. In der flächenmäßigen Ausdehnung ergeben sich Werte von 20—30 qcm. Die Differenzen zwischen den Kurven der einzelnen Versuchspersonen bewegen sich in einer Breite von 10—20 qcm. Nach oraler Galaktosezufuhr zeigt sich eine allg. Schwankung zwischen 1 u. 20 mg%. In der Hauptsache liegen aber hier die Schwankungen in der Breite von 1—10 mg%. Die Flächeninhalte umfassen die Breite von 20—40 qcm mit einer Schwankung bei den einzelnen Personen, die sich zwischen 1—10 qcm bewegt. Der Kurvenablauf ist nach oraler Galaktosezufuhr bei den gleichen Personen an verschied. Tagen ein gleichmäßigerer als nach oraler Dextrosegabe. Die Schwankungsbreite ist dabei um die Hälfte geringer. Sie reicht nach Galaktosegabe von 1—10 mg%, während nach Dextrosezufuhr eine mittlere Schwankungsbreite von 10—20 mg% gefunden wird. (Biochem. Z. **317**. 43—58. 20/6. 1944. Berlin, Univ. Charité II. Med. Klinik.) Baertich

Adolf Jezler, *Blutlipoidgehalt und Jodzahl der Blutlipoide beim Menschen und Kaninchen unter verschiedenen physiologischen und pathologischen Bedingungen.* Es werden Lipoid- u. JZ.-Werte mitgeteilt, die unter verschied. Bedingungen im Blut von Menschen u. Kaninchen gemessen werden. Kaninchenversuche: Der durchschnittliche Nüchternwert beträgt für Lipoide 402 mg%, für die JZ. 66. Im Hunger steigt der Blutlipoidgehalt stets an bei gleichzeitigem Kleinerwerden der Jodzahl. Bei protrahierter Nahrungskarenz kehren sich die Verhältnisse um. Es wird daraus geschlossen, daß bei Hungerbeginn die Fettwanderung von der Peripherie zur Leber vorherrscht, später aber diejenige in entgegengesetzter Richtung überwiegt. Mit Phlorrhizininjektionen kann diese Fettwanderung beschleunigt werden. Die Insulinwrkg. besteht in einer Herabsetzung der Lipoidkonzentration. Menschenversuche: Die Nüchternwerte des stoffwechselgesunden Menschen variieren zwischen 435 u. 650 mg%, während die JZZ. zwischen 69 u. 85 liegen. Lebercirrhotiker haben lipoidarmes Blut mit n. hoher Jodzahl. Bei schwerer Diabetes besteht Hyperlipämie bei niedriger JZ.; leichtere Fälle verhalten sich normal. Bei Fettsucht liegen die JZZ. deutlich unter dem n. Wert. Nach Zuckerbelastung tritt regelmäßig ein Abfall der Blutlipoide auf. Eiweißbelastung hat fast regelmäßig einen Anstieg der Blutlipoide nach einigen Stdn. zur Folge. Die JZ. wird etwas kleiner. (Helv. med. Acta **2**. 346—74. 1935 bis 1936. Basel, Univ. Med. Klinik, Pharmakol. Anstalt.) Baertich

Ad. Oswald, *Der Einfluß der Hormondrüsen und ihrer Erkrankungen auf die Blutbeschaffenheit.* Die Abweichungen in der Tätigkeit der verschiedensten endokrinen Drüsen verursachen Verschiebungen im Weißbild des Blutes. Es handelt sich um ziemlich gleichartige Verschiebungen, die im Grunde auf ein Balancieren zwischen den Funktionsleistungen des lymphat. u. myeloischen Gewebes hinauskommen, von denen bald das eine, bald das andere mehr zur Tätigkeit angeregt, respektive das andere gebremst wird. Es ist darum nicht ausgeschlossen, daß die Verhältnisse nicht so kompliziert sind, als es auf den ersten Blick scheinen möchte, ja daß die Verschiebungen sich auf eine relativ einfache unmittelbare Ursache zurückführen lassen. In dieser Hinsicht ist der Nachw., daß Veränderungen im Säurebasengleichgewicht u. die damit verbundenen Abweichungen im Erregbarkeitsgrad des vegetativen Nervenapparates einen ganz bestimmten Einfl. auf das Leukobild ausüben, von hoher Bedeutung. (Helv. med. Acta **2**. 289—311. 1935/36. Zürich.) Baertich

H. Knoll, *Untersuchungen über Blutkonservierung.* Die Vorteile des konservierten Blutes liegen in der Unabhängigkeit vom Spender u. von der Blutgruppe des Empfängers; die Nachteile sind begrenzte Haltbarkeit, Schädigung des Empfängers durch zu altes Blut, Notwendigkeit einer größeren Organisation zur Abfüllung u. zum Transport. Beim Vgl. verschied. Stabilisatoren zeigt sich, daß Citrat den physiol. Wirkstoffen überlegen ist; reines Na-Citrat u. eine Citratglucosemischung konservieren das Blut in chem. Beziehung am besten; es kann ohne Gefahr 3 Wochen aufbewahrt werden. Morpholog. zeigt sich im konservierten Blut rascher Leukocytenabfall. Die Erythrocyten halten sich bis zum 16. Tage ungefähr auf gleicher Höhe, um dann ganz wenig zu sinken. Die Erythrocytenresistenz wird aber schon vom 2. Tage an vermindert; dies ist als Vorzeichen der Hämolyse aufzufassen. Bei mit Citrat versetztem Blut sinken die Thrombocyten gleichmäßig ab. Die Verss. des Vf., die bis jetzt nur an desperaten Fällen (inoperable Carcinome) gemacht wurden, zeigten Erfolge in subjektiver, wie auch in objektiver Hinsicht (Hb- u. Erythrocytenanstieg). (Helv. med. Acta **6**. 915—18. März 1940. Winterthur, Kantonspital, chirurg. Abtlg.) Baertich

Valy Menkin und **M. A. Kadish**, *Chemische Fraktionierung von Exsudaten zur Gewinnung eines Faktors, der die Leukocyten vergrößert.* Die Unterss. der Vff. haben ergeben, daß ein Faktor, der die Vergrößerung der Leukocyten verursacht, in entzündlichen Exsudaten verschied. Versuchstiere u. Menschen festgestellt werden konnte. Chem. wurde erkannt, daß dieser Faktor mit der Pseudoglobulinfraktion der Exsudate assoziiert ist. Dieser akt. Faktor konnte leicht trocken erhalten werden u. behält in dieser Form für längere Zeit seine Wrkg. u. seine Stabilität. (Amer. J. med. Sci. 205. 363—68. März 1943. Boston, Mass., Harward Univ. Med. Schol Dep. of Patholog.) Baertich

K. Lenggenhager, *Neue Tatsachen der Blutgerinnungslehre.* Vf. räumt ein für allemal mit der Ansicht auf, daß die Blutplättchen durch Abgabe von gerinnungseinleitenden Stoffen (Cytozym, Thrombokinase) die Blutgerinnung bei dem Menschen bedingen. Der die Gerinnung des menschlichen Blutes einleitende Stoff wird als ein im strömenden Blut vorkommender Eiweißkörper in der Globulinfraktion erkannt u. mit dem Namen *Prothrombokinin* belegt. Dieser labile Eiweißstoff verwandelt sich unter dem Einfl. von benetzbaren Fremdkörperoberflächen u. Calciumionen in das die Gerinnung einleitende *Thrombokinin* (I). Die Bezeichnung Thrombokinase (in den meisten Körpergewebsextrakten nachweisbar) wird, da derselben keinerlei fermentative Fähigkeiten zukommen, in I umgewandelt. Es wird der Nachw. erbracht, daß im strömenden Blute Prothrombin frei vorhanden ist. Die verwirrenden Angaben verschied. Autoren, daß Prothrombin allein durch Ca^{++} zum Thrombin aktiviert werden könne, beruhen auf der Unkenntnis des bei der Prothrombinfällung partiell mitgerissenen I. Das Thrombin wird erkannt als chem. Verb. von I(?), Prothrombin u. Calcium. Die obligator. Beteiligung des ionisierten Ca an der Gerinnungseinleitung (Thrombinvorstufen) u. an dem Zustandekommen des Thrombins selber wird bewiesen. Darst. des Metathrombinogens (eines Albuminkörpers im strömenden Blute), welches das akt. Thrombin ins inakt. Metathrombin überführt. Zusammenhang zwischen Blutgerinnung u. Blutstillung. (Helv. med. Acta 7. 262—318. 1940. Bern, Univ., Chirurg. Klinik.) Baertich

Fritz Knüchel, *Über die Reaktionszeit bei der Blutgerinnung.* Es besteht eine Möglichkeit, meßbare u. vergleichbare Daten über Vorgänge bei der Gerinnung u. ähnliche kolloidale Umwandlungen zu erhalten, bevor sich mit den bisher üblichen Methoden Veränderungen nachweisen lassen. Die Dauer der bisher bei der Blutgerinnung gemessenen Reaktionszeit hängt von der Art der Messung ab, so daß es fraglich ist, ob sie als besondere Phase im Gerinnungsverlauf zu charakterisieren ist. Falls eine solche Reaktionszeit existiert, würde sie sich auf die Zeit zwischen dem flachen und dem steilen Kurvenablauf beschränken. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 248. 476—83. 22/11. 1944. Bonn, Univ., Physiol. Inst.) Baertich

Fritz Knüchel, *Über die Wirkung ultravioletter Strahlen auf die Gerinnbarkeit des Fibrinogens.* Mittels der photometr. Best. der Trübung mit ultraviolettem Licht wird der Trübungsverlauf von unbestrahlten u. bestrahlten Fibrinogenlsgg. verglichen. Während der mechan. Gerinnungserfolg, d. h. die Verfestigung zum Gel, durch die ultravioletten Strahlen stark beeinträchtigt u. aufgehoben wird, bleibt der photometr. gemessene Trübungserfolg fast der gleiche. Hieraus wird geschlossen, daß auch nach der Bestrahlung noch eine Gerinnung eintritt, nur in einer qualitativ anderen Form, die nicht zur Verfestigung führt, vielleicht indem sich statt der Netze Gebilde aus weniger zusammenhängenden kugeligen Aggregaten bilden. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 248. 471—75. 22/11. 1944. Bonn, Univ., Physiol. Inst.) Baertich

Stefan Sonder, *Der Einfluß verschiedener gerinnungshemmender Lösungen auf die Evolutionsformen der Thrombocyten.* In bezug auf die Eignung der gerinnungshemmenden Lsgg. zur Unters. der Thrombocyten (I) im Dunkelfeldpräp. ergibt sich folgendes: Zur Darstellung der I eignet sich am besten die 14%ig. $MgSO_4$-Lösung. Zur Darstellung der Ruheformen eignet sich 2%ig. Na-Citrat-Lsg., sowie 1%ig. Na-Oxalat-Lösung. Die Ruheformen sind bei der Na-Oxalat-Lsg. sehr ausgesprochen, neigen mehr zur rundlichen Gestalt u. weisen beinahe keine amöboiden Bewegungen auf. Zur Darst. der verschied. Phasen der Ausscheidung der Fibrinnadeln nach Thrombinlö ungszusatz, der Fibrinnetzbldg. u. der Auflösungsvorgänge der I an den Gerinnungszentren eignet sich bes. gut die Liqueminlsg. „Roche", wohl infolge ihrer schwächeren gerinnungshemmenden Wirkung. Das Liquoid „Roche" ist zu diesen Unterss. wegen seiner lösenden Wrkg. auf I gänzlich ungeeignet. (Helv. med. Acta 8. 436—48. Aug. 1941. Langnau, Bezirksspital.) Baertich

O. Merkelbach, *Die Fluorescenz des normalen und pathologischen Urins.* Durch die Vitamin-B_1-Best. u. durch die Porphyrinunterss. des Urins ist der Kliniker in den

letzten Jahren erneut auf eine besondere Eig. des Harns aufmerksam geworden, die darin besteht, daß Harn bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht fluoresciert. Der n. filtrierte Harn weist eine bläulich-weiße Fluorescenz auf. Die He-Emissionslinie 6678 Å liegt im dunkelroten, 5875 Å im gelben, 5015 Å im grünen u. 4471 Å im blauvioletten Teil des Spektrums. Enthält der Harn reichlich *Urobilin* (I) u. *Urobilinogen* (II), so ist im Absorptionsspektr. die Endabsorption erheblich verstärkt. Der Harn absorbiert bereits im grünen Spektralbereich u. sieht rotgelb aus. Bei einem solchen I- u. II-haltigen Harn ist die Fluorescenzkraft stark vermindert. Der Ä.-Extrakt eines I- u. II-haltigen Harns zeigt eine ziemlich intensive Fluorescenzemission im roten Spektralbereich. Der Ä.-Extrakt wird so hergestellt, daß Harn mit Eisessig angesäuert (1 ccm Eisessig auf 100 ccm Harn) u. zur Ausschüttelung für 1 Teil Harn 1 Teil Ä. angewendet wird. Dieser Ä.-Extrakt ist schwachgelb gefärbt. (Helv. med. Acta **6**. 535—41. 1939. Basel, Univ., Med. Poliklinik.) Baertich

P. Karrer, *Kurzer Überblick über die Chemie der Vitamine und einiger Enzyme.* Übersichtsbericht über die Chemie der näher bekannten Vitamine, die Abhängigkeit der Wrkg. von der Konst. u. über einige Fermente bzw. Cofermente, die in ihrer prosthet. Gruppe ein Vitamin enthalten (Vitamin A, B_1, B_2, B_6, Nicotinsäureamid, Pantothensäure, Vitamin C, D, E, K, Codehydrase I u. II, Lactoflavinphosphorsäure, Lactoflavinadeninnucleotid, Cocarboxylase, Acetylaneurinphosphat). (Helv. med. Acta **7**. 592 bis 607. März 1941. Zürich, Univ., Chem. Inst.) Schwaibold

Georges Bickel, *Die Hypovitaminosen in der medizinischen Praxis.* Zusammenfassende Besprechung der Entstehung (durch ungenügende oder unausgeglichene Ernährung, durch erhöhten Bedarf des Organismus, durch Störung der Resorption, durch Störung der Ausnutzung in den Geweben, Zerstörung im oder erhöhte Ausscheidung aus dem Organismus), Erkennung (Best. der Vitamine in den Körperflüssigkeiten, Prüfung der charakterist. Symptome, die therapeut. Probe) u. der Beziehungen der Hypovitaminosen zu anderen Krankheiten. (Helv. med. Acta **7**. 608—38. März 1941. Genf.) Schwaibold

Beth v. Euler und **H. v. Euler,** *Über die Beständigkeit des in Fetten und Ölen gelösten β-Carotins.* Vff. untersuchten die Beständigkeit von β-Carotin in Baumwollsamenöl (%-Geh. an Fettsäuren mit **1 F**, **2 F** [32,40], Erdnußöl [62,19], Senfsamenöl [80,15], Sonnenblumenöl [38,56], Cocosöl [6,2], Schweinefett [58,7] u. Talg [44,3]) u. fanden, daß diejenigen Fette, welche am meisten einfach u. zweifach ungesätt. Fettsäuren enthalten, das Carotin am besten vor Entfärbung (Inaktivierung) schützen. In Sonnenblumenöl ist die Haltbarkeit des Carotins am größten, in Cocosöl am kleinsten. Die Unbeständigkeit des Carotins in Schweinefett u. Talg ist außergewöhnlich groß, dabei muß berücksichtigt werden, daß vor jeder colorimetr. Carotingehaltbest. diese Fette durch Erwärmen verflüssigt werden müssen. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. B. **18**. Nr. 12. 1—8. 11/7. 1944.) Birkofer

M. Blewett und **G. Fraenkel,** *Intracelluläre Symbiose und Vitaminbedarf zweier Insekten, Lasioderma serricorne und Sitodrepa panicea.* In vergleichenden Aufzuchtverss. n. Larven u. solcher, die durch äußere Sterilisierung der Eier frei von intracellulären Symbionten waren, wurde gefunden, daß erstere mit weißem Mehl (arm an B-Faktoren) viel besser wachsen als letztere. Bei einer an B-Vitaminen reichen Nahrung (Vollkornmehl, weißes Mehl mit 10% Hefe, Brotmehl mit 10% Hefe) trat nur ein geringer oder kein solcher Unterschied auf. Bei einer synthet. Nahrung, die die B-Faktoren in reiner Form enthielt, zeigten n. Larven von *Lasioderma* in Abwesenheit von Thiamin, Riboflavin, Nicotinsäure, Pyridoxin u. Pantothensäure gutes oder mittleres Wachstum, ebenso n. Larven von *Sitodrepa*, außer bei Abwesenheit von Thiamin. Die sterilisierten Larven beider Arten wuchsen nicht, wenn eines dieser 5 Vitamine fehlte. Der an sich bestehende Bedarf dieser Larven an B-Vitaminen wird demnach normalerweise fast vollständig durch die intracellulären Symbionten gedeckt. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B. **132**. 212—21. 26/7. 1944 London, Imp. Coll. Science Technol., Dep. Zool.) Schwaibold

Donald Paterson, Mila Pierce und **Eleanor Peck,** *Die Behandlung von Coeliakie mit Vitamin-B-Komplex und konzentrierter Leber.* Vff. stellen fest, daß das Auftreten dieser Krankheit während des Krieges gegen früher (1924—38) häufiger geworden ist. Beobachtungsergebnisse, Behandlungsweise u. Erfolge bei 30 derartigen Fällen werden mitgeteilt (klin. Symptome, Fettausscheidung, Blutbild, Vitamin-A-Resorption, Glucosetoleranz usw.). Bei länger dauernder Behandlung mit Leberextrakt u. Vitamin-B-Komplex (parenteral) wurden in den ersten Wochen befriedigende Gewichtszunahmen u. Besserungen des allg. Gesundheitszustandes erzielt u. in den weiteren Monaten aufrecht erhalten. Bei Eingabe des Vitamin-B-Komplexes per os

waren die Erfolge weniger gut. In allen außer 4 Fällen wurde die Fettausscheidung in den Faeces gebessert; in 18 von 26 Fällen wurden n. Werte erreicht. Bei langsamer Besserung waren meist Infektionen der oberen Atmungswege vorhanden. Die Vitamin-A-Resorptionskurve kehrte bei keinem der untersuchten Fälle zu n. Verlauf zurück; die Glucosetoleranzkurven wurden bei einigen Fällen normal. Die Bedeutung dieser u. anderweitiger Befunde für die Kenntnis der Ursache dieser Krankheit wird kurz erörtert. (Arch. Disease Childhood **19**. 99—110. Sept. 1944. London, Hosp. for Sick Children, Great Ormond Street.) Schwaibold

D. W. Kent-Jones und **M. Meiklejohn**, *Einige Erfahrungen bei mikrobiologischen Versuchen mit Riboflavin, Nicotinsäure und anderen Nahrungsfaktoren.* Vortrag. Vf. beschreibt einige mikrobiolog. Methoden zur Unters. von Nahrungsmitteln auf *Riboflavin, Nicotinsäure* u. andere Vitamine u. Aminosäuren. Diese mikrobiolog. Methoden beruhen auf der Tatsache, daß gewisse Bakterien sehr empfindlich auf das Fehlen bestimmter Vitamine reagieren. Ihr Wachstum läuft sogar proportional der Menge des anwesenden Vitamins u. kann durch die Best. der entstehenden Säure durch Titration mit NaOH gemessen werden. Diese Methoden haben den Vorzug, daß man eine sehr große Anzahl von „Versuchstieren" zur Verfügung hat u. daß sie sehr viel weniger Zeit beanspruchen, etwa 48—72 Stdn., im Gegensatz zu den Verss. mit Ratten, die einige Wochen in Anspruch nehmen. Zur Prüfung von Nahrungsmitteln auf *Riboflavin* eignet sich bes. der *Lactobacillus helveticus*, u. zur Prüfung auf *Nicotinsäure* eignet sich speziell der *Lactobacillus arabinosus*. Vf. gibt dann noch einige Hinweise zur Herst. von *Nährböden* u. zur Isolierung des *Riboflavins* u. der *Nicotinsäure* aus dem zu untersuchenden Material. — Diskussionsbemerkungen. (Analyst **69**. 330—36. 372—73. Dez. 1944. London, W 5, 88 Madelay Road, Ealing.) Fretzdorff

György Bodrogi, *Die Störungen der Vitamin B_1-Verwertung und deren Verhinderung.* Bei Patienten, die mit größter Wahrscheinlichkeit an B_1-Hypovitaminose litten (chron. Alkoholiker), wurde häufig schon in den ersten 24 Stdn. nach der ersten intravenösen Gabe von 10 mg B_1 ein B_1-Verlust von 20—30% dieser Menge beobachtet (Harnausscheidung). Bei einem Teil der Fälle hörten die Beschwerden u. Symptome auf, als später die B_1-Menge im Harn zu sinken begann; es wird angenommen, daß es sich dabei um das Aufhören einer Verwertungsstörung des B_1 im Organismus handelt. Bei Patienten, die geringere B_1-Verluste bei B_1-Behandlung aufwiesen, zeigte sich in kurzer Zeit eine gute Heilwirkung. Bei der Unters. der Beeinflussungsmöglichkeit dieses B_1-Verlustes mittels verschied. Stoffe, die zur Cholesteringruppe gehören, wie Desoxycorticosteron, das zur Phosphorylierung des B_1 führt, wurde gefunden, daß durch Digitalis, Follikulin u. Vitamin D_2 die B_1-Verwertungsstörung behoben wird, wobei die B_1-Ausscheidung abnimmt u. die klin. Symptome sich bessern. (Schweiz. med. Wschr. **75**. 134—36. 10/2. 1945. Budapest, S. Rochus-Krankenhaus.) Schwaibold

Robert R. Sealock, Arthur H. Livermore und **Charles A. Evans**, *Thiamininaktivierung durch den „Rohfisch"- oder Chastek-Paralysefaktor.* Die bei Füchsen als Chastek-Paralyse bekannte Erkrankung wird auf Zerstörung des Vitamins B_1 in der Nahrung zurückgeführt. Nach Unterss. von Green, Carlson u. Evans (C. **1941**. II. 629) enthalten frische oder gefrorene, nicht aber gekochte Fische den B_1 zerstörenden Faktor (I). Die I-reichsten Organe enthalten folgende Mengen I in Einheiten pro Gramm (1 Einheit = Menge I, die 10^{-6} Moll. B_1 in 2 Stdn. bei 37,5°, $p_H = 7{,}4$ zerstört): Milz 6—25, Leber u. Pankreas 1,5—2,5, Magendarmkanal 2,5—8,7 u. Kiemen 2,2—4,3. Zur Best. von I wird der Organbrei oder Organextrakt bei p_H 7,4 mit bekannter Menge B_1 bei 37,5° 2 Stdn. stehen gelassen u. anschließend das B_1 mit der Diazometh. von Melnick u. Field (C. **1939**. II. 2441) bestimmt. Die Darst. von haltbaren Organtrockenpräpp. gelingt durch Behandlung mit Aceton. I ist in verd. Salzlsgg. lösl., wird durch Hitzeeinw. rasch inakt. u. durch Proteinfällungsreagenzien (z. B. Trichloressigsäure, Alkohol, Aceton, Ammonsulfat, Metaphosphorsäure u. Pikrinsäure) gefällt. Diese Eigg. sprechen für die Proteinnatur von I. Das p_H-Optimum für I liegt bei p_H 9,1, die optimale Temp. bei 60°. Die Zerstörung von Vitamin B_1 durch I verläuft wie eine Rk. 1. Ordnung. Vff. halten I für ein Ferment. (J. Amer. chem. Soc. **65**. 935—40. Mai 1943. Rochester, N. Y.) Birkofer

Hugh S. Stannus, *Einige Fragen bei den Riboflavin- und verwandten Mangelzuständen.* Zusammenfassende Besprechung eigener früherer Beobachtungen u. solcher anderer Autoren (tabellar. Zusammenstellung des Vork. u. der Symptome), der Wirkungsweise des Riboflavins, der Rolle des Capillarsyst., der Anzeichen u. Symptome des Riboflavinmangelzustandes (anguläre Stomatitis, Augenerscheinungen, neurolog. Symptome, Capillarität der Nervengewebe, Pathologie). Auf Grund einer anatom.-physiolog. Betrachtung des capillären Gefäßsyst. wird eine versuchsweise Erklärung der Patho-

genese der Anzeichen u. Symptome des Riboflavinmangelzustandes u. ihrer besonderen Lokalisation gegeben. Dabei wird angenommen, daß das erste Gewebe, das bei Riboflavinmangel leidet, das Endothel des Capillarsyst. ist, wobei als erstes Ergebnis eine reversible funktionelle Störung der Capillaren anzusehen ist, wahrscheinlich durch Dilatation dieser Gefäße u. Störung der Fließbewegung; die weiteren Folgen (Störung des n. Zellstoffwechsels usw.) werden ebenfalls gekennzeichnet. (Brit. med. J. **1944**. II. 103—05. 140—44. 22. u. 29./7.) Schwaibold

T. F. Macrae, E. C. Barton-Wright und **Alice M. Copping**, *Der Riboflavingehalt der in den Messen der königlichen Luftwaffe gebotenen Nahrung.* Es wurden vergleichende Untersss. mit einer biolog. Meth. u. einer mikrobiolog. Meth. zum Nachw. der Brauchbarkeit der letzteren für derartige Untersss. durchgeführt. Für die Verss. mit Ratten wurde eine Nahrung aus Maisstärke 60, riboflavinfreiem Casein 20, gehärtetem Arachisöl 12, reinem Schweineschmalz 3 u. Salzgemisch 5, das Gemisch mit gleicher Menge W. im Autoklav behandelt, verwendet. Zur Prüfung wurden Zulagen von 1—3 g der getrockneten u. gepulverten Speiseproben gegeben, die Kontrolltiere erhielten 6 u. 128 γ Riboflavin täglich. Für die mikrobiolog. Best. wurde die Meth. von Snell u. Strong, Modifikation von Barton-Wright u. Booth benutzt; das Speisentrockenpulver wurde hierbei zur Extraktion des Riboflavins mit PAe. entfettet, mit 0,25 nHCl im Autoklav behandelt u. das Gemisch nach Einstellen auf p_H 4,6 (NaOH) mit Ä. ausgeschüttelt, der Ä. ausgewaschen u. der gesamte wss. Extrakt bei p_H 6,8 auf ein bestimmtes Vol. aufgefüllt. Die Ergebnisse der biolog. Meth. waren fast durchweg etwas höher als die der mikrobiolog., doch war die Übereinstimmung eine befriedigende. Die mittlere tägliche Aufnahme von Riboflavin je Person bei 9 verschied. Speiseanstalten war bei Männern 2,0 mg u. bei Frauen 1,8 mg (Einzelwerte 1,5—2,6 mg). Es wurden keinerlei Symptome eines Riboflavinmangels bei den so ernährten Personen beobachtet. Der mittlere Bedarf an Riboflavin des Erwachsenen übersteigt demnach nicht 2 mg täglich. (Biochemic. J. **38**. 132—34. 1944. R. A. F. Inst. Pathol. and Trop. Med.; Lister Inst., Old Chesterton, Cambridge.) Schwaibold

Andreas Góth, *Einfache Bestimmungsmethode des Riboflavingehaltes [Vitamin B_2] im Harn nach Belastung.* Die zu prüfende Person erhält nach dem Urinieren 5 oder 10 mg Riboflavin intramuskulär; nach 2 Stdn. wird wieder uriniert. Von diesen Proben wird 1 ccm in je ein Reagensglas gebracht u. mit 4 ccm W. verdünnt. Unter der Analysenquarzlampe fluoresciert die erste Probe blau, die zweite gelb. In das erste Glas wird nun aus einer Mikrobürette so lange Standardlösung (0,5 mg Riboflavin in 25 ccm W., im Dunkeln 3 Tage haltbar) getropft, bis die Fluorescenz in beiden Gläsern gleichfarbig ist. Schon bei einem Überschuß von 0,1 ccm ist die Fluorescenz viel stärker. Aus einer Reihe von Beleganalysen ergibt sich ein Fehler von meist $< 5\%$. Es wurden auch übereinstimmende Werte mit denen der Meth. von Emmerie erhalten. Wenn der Harn wenig Riboflavin enthält, wird eine verdünntere Standardlsg. empfohlen (10 γ je ccm bei Harn bis zu einem Geh. von nur 2 γ je ccm). Auch bei geringen Harnmengen werden entsprechende Mengen B_2 nach der Belastung ausgeschieden. (Schweiz. med. Wschr. **74**. 1246—47. 2/12. 1944. Budapest, Israelit. Gemeindehosp.) Schwaibold

E. Forster, *Die Rolle des C-Vitamins in der Chirurgie.* Bei infektiösen Vorgängen wurde ein C-Defizit zwischen 1440 u. 3550 mg gefunden, bes. hoch bei Sepsisfällen mit Pneumonie, in einem Falle 4550 mg. Auch bei Fällen mit Struma wurde das Vorhandensein eines Defizits nachgewiesen; konstant war ein solches bei Fällen mit malignen Tumoren vorhanden. Bei einem Fall mit Ulcera cruris war die Vorbehandlung u. auch eine Transplantation erfolglos; es wurde das Bestehen eines C-Defizits von 4700 mg festgestellt, u. nach entsprechender C-Behandlung von 2 Monaten war eine zweite Transplantation mit vollem Erfolg begleitet. Bei infektiösen Vorgängen wurden günstige Wrkgg. der C-Behandlung beobachtet. Bei 3 Gruppen chirurg. Patienten (Hernien, Strumen, Laparotomien) wurde eine prophylakt. C-Behandlung durchgeführt; alle waren nach der Operation überraschend frisch u. kaum von Infektionen befallen. Die C-Behandlung erscheint demnach bedeutsam zur Verhinderung der postoperativen Komplikationen. (Helv. med. Acta **4**. 676—78. 1937. Solothurn, Bürgerspital.) Schwaibold

Geoffrey H. Bourne, *Einige Versuche über die mögliche Beziehung zwischen Vitamin C und Verkalkung.* Bei skorbut. Meerschweinchen ist die Verkalkung des n. u. des regenerierenden Knochens (Verss. an Frakturen) herabgesetzt. Zufuhr von Vitamin C stellt den n. Zustand wieder her. *Vitamin P* oder *Citrat* sind für die Wrkg. nicht verantwortlich. Die *Phosphatase* der Rippenknorpel fand sich bei skorbut. Tieren vermindert. Es wird die Möglichkeit erörtert, daß Vitamin C irgendwie mit der Bldg. oder Stabilisierung der Phosphatase zu tun hat, deren Anwesenheit Voraussetzung für

eine n. Verkalkung bildet. (J. Physiology **102**. 319—28. 31/12. 1943. Oxford, Univ., Labor. of Physiol.) Junkmann

Margit v. Beznák und **Zsuzsa Rády**, *Untersuchungen des Blutbildes weißer Ratten im Laufe von D-Hypervitaminose.* In vergleichenden Fütterungsverss. mit gleicher Grundnahrung erhielt eine Versuchsgruppe je Tier während 4 Wochen täglich 10 000 internationale Einheiten Vitamin D in Olivenöl, je eine weitere Gruppe außerdem 2% Cystin bzw. 100 γ Desoxycorticosteronacetat (zur Feststellung des Einfl. dieser Verbb. auf die Wrkg. des Vitamin D auf das Blutbild); drei weitere Gruppen erhielten die gleichen Zulagen, jedoch Olivenöl ohne Vitamin D. Bei den Tieren mit den D-Zulagen entwickelten sich durchweg Symptome verschied. Grades der D-Hypervitaminose, bes. der patholog. Verkalkung, ohne Beziehung zur Zahl der roten Blutzellen. Letztere wurde durch die D-Behandlung um 25% erhöht. Die Resistenz u. der Durchmesser der roten Blutzellen, die Reticulocytenzahl, die Zahl der weißen Blutkörperchen u. deren qualitative Verteilung blieben unverändert. Die Thrombocytenzahl zeigte sowohl unter der Einw. des Vitamin D als auch der des Olivenöls allein eine Steigerung um 20%. Die Befunde waren die gleichen, wenn die Tiere die genannten Zulagen von Cystin oder Eingaben von Desoxycorticosteronacetat erhielten. (Folia haematol. [Leipzig] **68**. 115—26. 1944. Budapest, Univ., Physiol. Inst.) Schwaibold

Rudolf Abderhalden, *Der Vitamin E-Gehalt der Frauen- und Kuhmilch.* Tocopherol wurde nach Kofler mit konz. HNO_3 in Tocopherolrot übergeführt u. nach Kondensation mit o-Phenylendiamin mit Hilfe der intensiv gelbgrünen Fluorescenz in Butanol-Methanol-Lsg. quantitativ bestimmt. 5 γ waren gut nachweisbar. Zugesetztes Tocopherol wurde mit der Meth. quantitativ wiedergefunden. 12 Frauenmilchproben hatten einen Geh. von 0,4—1,86 mg% Tocopherol. Der Durchschnittsgeh. der Milch vom 4.—10. Wochenbettstag war 0,943 mg%. Bei täglicher Kontrolle fiel der Tocopherolgeh. von 3,3 mg% am 2. Tag auf 2,6 u. 1,38 mg% am 3. u. 4. Tag, um dann bis zum 10. Tag auf dieser Höhe zu bleiben. Die Gesamtausscheidung in 10 Tagen betrug hier etwa 50 mg. Die Kuhmilch ist auffallend arm an Tocopherol (0,02—0,1 mg%). Halbstündiges Kochen oder Aufbewahrung im Eisschrank durch 10 Tage beeinträchtigt den Tocopherolgeh. nicht. (Klin. Wschr. **23**. 340. Aug./Sept. 1944. Halle a. d. S., Martin-Luther-Univ., Physiol.-chem. u. Physiol. Inst.) Junkmann

Milton Joffe und **Philip L. Harris**, *Die biologische Wirksamkeit von natürlichen Tocopherolen und einigen Derivaten.* Vff. bestimmten nach der von Mason modifizierten Evans-Burr-Meth. (Mason, J. Nutrit. **23**. [1942.] 59) die Vitamin E-Aktivität von Tocopherolen. Die Wirksamkeit wird angegeben in Milligrammen, die benötigt werden, um in 50% der Fälle n. Würfe zu erzielen („Median Fertility Dose" = M.F.D.). M.F.D. von: natürlichem α-Tocopherol u. seinem sauren Bernsteinsäureester (angegeben in äquimol. Mengen Tocopherol) 0,75 mg, synthet. dl-α-Tocopherol 1,0 mg, β-Tocopherol 1,9 mg u. seinem Azobenzol-4-carbonsäureester 6 mg, γ-Tocopherol u. seinem Palmitat 9,0 mg. Der kryst. saure Bernsteinsäureester des α-Tocopherols wird als Standardsubstanz für die Vitamin E-Best. vorgeschlagen. (Zur Zeit ist dl-α-Tocopherolacetat [Öl] gebräuchlich.) (J. Amer. chem. Soc. **65**. 925—27. Mai 1943. Rochester, N. Y.) Birkofer

E. E. Sproul und **Elmer Key Sanders**, *Die Wirkung von pankreatischer Achylie auf die Vitamin K-Resorption und die Prothrombinzeit.* Bei Katzen wurde die äußere Pankreassekretion durch Durchschneidung der Drüsenausgänge, vollständige oder nicht ganz vollständige Entfernung der Drüse verhindert. Die vorgenommenen Eingriffe u. die Haltung der Versuchstiere wird beschrieben. In allen Fällen trat eine erhebliche Steigerung des Fettgeh. der Faeces ein. Die Best. der Prothrombinzeit ergab das Bestehen erheblicher Schwankungen; die mittlere Prothrombinzeit nach dem Eingriff war jedoch jeweils länger als vorher u. kehrte nicht auf n. Werte zurück, bes. nach Pankreasektomie. Die Prothrombinverminderung bewirkte nur eine mäßige Veränderung der Gerinnungszeit des Vollblutes u. eine geringe Verlängerung der Blutungszeit. Der Vitamin-K-Geh. der Leber (biolog. Best. bei Hühnern) war nach Durchtrennung der Drüsenausgänge u. bes. nach Entfernung des größeren Teiles der Drüse vermindert. Diese Veränderung wurde nicht durch Leberverfettung verursacht, da Fettlebern nur selten beobachtet wurden. Zwischen der Veränderung der Fettausscheidung in den Faeces u. der Erhöhung der Prothrombinzeit war eine gewisse Parallelität feststellbar, bes. in der ersten Zeit nach den Eingriffen, worauf möglicherweise Anpassung durch Verbesserung der Verdauung mittels fettspaltender Enzyme u. Darmbakterien erfolgt. (Amer. J. Physiol. **135**. 137—48. 1/12. 1941. New York, Columbia Univ., Coll. Physicians and Surgeons, Dep. Pathol.) Schwaibold

A. Bános, *Die Bedeutung des Vitamins K in der Kinderheilkunde.* IV. Mitt. *Verhalten des Blutprothrombingehaltes bei Parotitis epidemica.* (II. vgl. C. **1944**. I. 25.)

Während einer Hausepidemie dieser Krankheit wurden Unterss. bei 49 Kindern durchgeführt, bei denen überwiegend (84%) eine vorübergehende Hypoprothrombinämie beobachtet wurde; durch prophylakt. Behandlung einiger Fälle mit Vitamin K per os wurde diese Störung verhindert. Ein Zusammenhang zwischen dieser Störung u. der die Parotitis etwa begleitenden Pankreatitis wurde nicht beobachtet. Die Verminderung des Prothrombingeh. wird demnach auf die bei Infektionskrankheiten allg. vorkommende Bedarfserhöhung an Vitaminen zurückgeführt. (Arch. Kinderheilkunde **132**. 10—15. 30/5. 1944.) Schwaibold

A. Bános, *Die Bedeutung des Vitamins K in der Kinderheilkunde.* V. Mitt. *Hypoprothrombinämie bei Pneumonie und anderen Infektionskrankheiten.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Bei Unterss. an 60 Kranken mit Pneumonie wurde in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle eine mehr oder weniger ausgeprägte Hypoprothrombinämie nachgewiesen, die sich auch bei dieser Krankheit während der zweiten Woche entwickelte u. nach mehrtägigem Bestehen wieder spontan aufhörte. Durch Behandlung mit Vitamin K (per os oder parenteral) kann diese Störung behoben oder wesentlich vermindert werden. Bei Unterss. an 7 Scharlachkranken ergab sich, daß die Hypoprothrombinämie offenbar eine häufige Erscheinung des Scharlachs darstellt. Auch bei Patienten mit Typhus abdominalis, Meningitis epidemica, Pertussis u. Malaria wurde das Vork. von Hypoprothrombinämie beobachtet. Die bakteriellen Krankheiten gehen demnach regelmäßig mit gesteigertem Vitamin-K-Bedarf einher (gestörte Resorption oder erhöhter Verbrauch). (Arch. Kinderheilkunde **132**. 154—58. 30/9. 1944.) Schwaibold

E. Tanner und **F. Suter,** *Untersuchungen über das Vitamin K bei Tuberkulose.* Bei 58 Tuberkulösen ergab die Best. der Prothrombinzeit in 16% der Fälle das Bestehen einer Verlängerung, häufiger bei akt. Tuberkulosen u. bei Fällen mit Magendarmstörungen; eine Beziehung zwischen der Schwere u. dem Verlauf der Krankheit u. der Prothrombinzeit wurde aber häufig nicht beobachtet. Bei 10 Fällen frisch operierter Tuberkulöser war schon vom ersten Tage an ein Absinken des Prothrombinspiegels feststellbar; diese Störung wird auf die postoperativ geschädigte Leber zurückgeführt, u. sie war durch Behandlung mit Vitamin K nicht beeinflußbar. Bei Patienten mit Lungenblutungen (wenige Fälle geringer Blutung) wurde kein Einfl. des Vitamin K auf die Blutung bzw. die Gefäßabdichtung beobachtet; bei 3 von 6 Fällen mit Hämoptyse war die Prothrombinzeit wenig verlängert. Auch bei schwerer Tuberkulose vorhandene verlängerte Prothrombinzeit wurde durch Behandlung mit Vitamin K (enteral u. parenteral) gut beeinflußt. Nach diesen Befunden erscheint das Vitamin K als selbständig wirkendes Therapeuticum bei Tuberkulösen als auf sehr enge Grenzen beschränkt. (Schweiz. med. Wschr. **74**. 552—54. 20/5. 1944. Davos, Thurgauisch-schaffhaus. Heilstätte.) Schwaibold

W. Alwens und **K. L. Radenbach,** *Der Zusammenhang zwischen tuberkulösen Lungenblutungen und Hypoprothrombinämie. Blutuntersuchungen an Tuberkulösen ohne und mit Lungenblutungen bei Behandlung mit Vitamin K.* Blutgerinnungsstörungen bei Tuberkulose u. Hämoptoe können auf Thrombokinase- u. Prothrombinmangel beruhen; diese Mangelerscheinungen sind wahrscheinlich durch leichte Leberschädigungen bedingt. Gaben von Vitamin K beseitigen die Hypoprothrombinämie u. wirken günstig auf den Verlauf der Lungenblutung, was bei je 5 Fällen von Exsudativ-Tuberkulose u. tuberkulösen Frühblutungen nachgewiesen wurde. Thrombocytenzahl u. der Blutalbumingeh. steigen unter der Behandlung mit Vitamin K an. (Beitr. Klin. Tuberkul. spezif. Tuberkul.-Forsch. **100**. 287—92. 30/6. 1944. Frankfurt a. M., Städt. Krankenhaus, Innere Abtlg.) Gehrke

Hans Gremels, *Über die Grundprinzipien der vegetativ-hormonalen Stoffwechselsteuerung und ihre Hauptregulatoren.* Die Grundbausteine der Nahrungsstoffe beherrschen die vegetativ-hormonale Stoffwechselsteuerung u. bestimmen damit Art u. Umfang der eigenen Verwertung. Die bisher bekannte u. untersuchte Größe der spezif.-dynam. Wrkg. wirkte sich positiv gerichtet dahin aus, daß Überangebot eine sympathicotone Dissimilation erzeugte, die durch die Erhöhung der Verbrennung das den Bedarf überschreitende Angebot ausglich. Vf. fand, daß eine negative spezif.-dynam. Wrkg. von entsprechender Stärke sowohl für die Hauptbrennstoffe Dextrose u. Lävulose, als auch die Hauptbaustoffe der Aminosäuren bestand, die bei geringem Angebot eine vagotone Assimilation auslösten, die durch eine Sauerstoffeinsparung als Zeichen einer Herabsetzung der Verbrennungen u. gleichzeitiger Füllung der Brenn- u. Baustoffspeicher ihre höchste Ausnutzung gewährleistete. Neben dem energet. Brennwert u. ihrer Aufgabe als Körperbausteine der Monosaccharide u. Aminosäuren steht gleich wichtig ihre Aufgabe als Stoffwechselsteuerer. Die spezif.-dynam. Wrkg. der Nahrungsgrundstoffe ist der quantitative Ausdruck ihrer Stoffwechselsteuerwerte.

(Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **203.** 225—63. 24/8. 1944. Marburg, Univ. Pharmakol. Inst.) Baertich

C. P. Barnum und **W. D. Armstrong**, *Austausch von Phosphor zwischen Zahnschmelz und Dentin.* Vff. verabreichten radioakt. P parenteral an Katzen u. Ratten u. bestimmten den Geh. an diesem P-Isotopen im Zahnschmelz, Dentin u. Knochen der Katzen nach 5, bei Ratten nach 116 Tagen. Sie fanden, daß der P in das Dentin aus dem Speichel auf dem Wege über den Zahnschmelz u. aus dem Blute in den Zahnschmelz über das Dentin aufgenommen wird. Der vom Zahnschmelz eines voll ausgebildeten Zahnes aufgenommene P stammt teilweise aus dem Speichel, zum größten Teil aber aus dem Blut. Innerhalb von 116 Tagen ist der P des Zahnschmelzes der Molaren der Ratte noch nicht vollständig gegen das P-Isotop ausgetauscht. (Amer. J. Physiol. **135.** 478—84. 1/1. 1942. Minneapolis, Univ. of Minnesota, Div. of Physiolog. Chemistry and Labor. of Dental Res.) Gehrke

Paul W. Smith und **Lathan A. Crandall jr.**, *Die Eisenresorption bei Abwesenheit von Galle.* Hält man Gallenfistelhunde längere Zeit ohne perorale Gallengaben, so bildet sich eine Anämie aus, obgleich zugeführtes Fe resorbiert wird, was sich aus dem Geh. des Plasmas an Fe ergibt. Gibt man das Fe zusammen mit Neutralfett, so ist die Resorption so langsam, daß der Fe-Geh. des Plasmas in 36 Stdn. nicht merklich ansteigt. Die Behinderung der Fe-Resorption durch Fett in Abwesenheit von Galle beruht wahrscheinlich auf der Bldg. von unlösl. Fe-Seifen. Die Anämie der Fistelhunde beruht nicht auf Fe-Mangel. (Amer. J. Physiol. **135.** 259—66. 1/1. 1942. Memphis, Univ. of Tennessee Coll. of Med., Dep. of Physiol.) Gehrke

Attilio Canzanelli, Gertrude Rogers und **David Rapport**, *Die Wirkungen anorganischer Ionen auf die Atmung der Hirnrinde.* Mißt man die Atmung der Hirnrinde von Meerschweinchen nach der manometr. Meth. von Warburg, so ergibt sich, daß K in Konz., in der es im Säugetierserum vorkommt, die Atmung steigert; seine optimale Konz. ist 0,04 molar. Diese Steigerung ist aber abhängig von der Ggw. von Na in einer Mindestkonz. von 0,02 molar. In niedriger Konz. hat Na keine hemmende Wrkg. auf die Atmung. Hyperton. Medien hemmen die Atmung. In höheren Konzz. als 0,01 mol. wirkt Li atmungssteigernd. Ist das Medium in Bezug auf die anorgan. Ionen gut ausbalanciert, so ist in ihm die Atmung so groß, als ob es nur Na als einziges Kation enthielte. Ca allein hindert die atmungssteigernde Wrkg. des K. (Amer. J. Physiol. **135.** 309—15. 1/1. 1942. Boston, Mass., Tufts Coll. Med. School, Dep. of Physiol.) Gehrke

Attilio Canzanelli, Gertrude Rogers, Clement S. Dwyer und **David Rapport**, *Die Wirkung von Serumproteinen, Serum und seines Ultrafiltrats auf die Gewebsatmung.* Verwendet werden Serumglobulin u. -albumin, Serum u. ein Serumultrafiltrat von Pferden u. Schnitte von Meerschweinchenorganen in der Meth. von Warburg. Die Atmung der Leber wird durch das Globulin u. Albumin gesteigert. Die atmungssteigernde Wrkg. des Serums beruht nicht auf seinem Proteingeh., denn das Ultrafiltrat steigert die Atmung ebenso wie das Serum. Die Wrkgg. des Serums, des Ultrafiltrats u. der Proteine summieren sich nicht. Die Steigerung der Atmung der Niere durch die Serumproteine ist schwankend u. hängt wahrscheinlich vom Geh. der Organe an Substrat ab. Serum u. Ultrafiltrat steigern die Atmung in gleichem Ausmaße, was auf der Zufuhr von Substrat beruhen dürfte. Die Atmung der Hirnrinde wird durch die Serumproteine herabgesetzt, ähnlich wie bei der Ca-Hemmung der K-Wirkung. Hirnrinde kann die Serumproteine nicht als Substrat verwerten. Auch Serum u. Ultrafiltrat hemmen die Atmung, vermutlich durch Zufuhr von Ca. (Amer. J. Physiol. **135.** 316—23. 1/1. 1942. Boston, Mass., Tufts Coll. Med. School, Dep. of Physiol.) Gehrke

Robert L. Driver, *Die Wirkungen von Hexylresorcin und anderer Stoffe auf die Resorption von Zuckern, Chlorid und Sulfat aus dem Verdauungstrakt.* Führt man Zucker in das Ileum von Hunden ein, so nimmt die Resorption mit der Zeit ab, wobei es zweifelhaft ist, ob die angewandte Technik nach Cori ausreicht. Senkung der Oberflächenspannung fördert die Resorption von Glucose nicht. *Hexylresorcin* hemmt die Amylase u. die Malzdiastase, nicht jedoch die Invertase. Entfernung von $Ca^{\cdot\cdot}$ aus dem Darm ist ohne Einfl. auf die Glucoseresorption. In Ggw. von SO_4'' verschwindet Cl' rasch aus dem Darm. Die Konz. des Cl' im Darm läuft dem Vol. der es enthaltenden Lsg. parallel, wenn SO_4'' zugegen ist. Hexylresorcin, *Thiocyanat, Dioctylnatriumsulfosuccinat* u. *Chinin* hemmen die Chloridresorption, weil sie die der Sulfate steigern. Hexylresorcin u. *Ammoniumthiocyanat* hemmen in vitro die Aktivität der Kohlensäuredehydrase. Zwischen dieser Hemmung u. der Hemmung der Chloridresorption scheint ein Zusammenhang zu bestehen. Auch die Sulfatresorption hängt teilweise von einem noch unbekannten biolog. Agens ab. (Amer. J. Physiol. **135.** 330—37. 1/1. 1942.

Rochester, N. Y., Univ. of Rochester, Dep. of Vital Economics; Lexington, Univ. of Kentucky, Dep. of Anatomy and Physiol.) Gehrke

Eaton M. Mackay und **William G. Clark,** *Die Geschwindigkeit der Glucoseresorption aus dem Darm der Ratte.* Bei der Nachprüfung der widersprechenden Ergebnisse verschied. Autoren durch vergleichende Verss. mit verschied. Fütterungsarten wurde festgestellt, daß die Resorptionsgeschwindigkeit der Glucose bei künstlicher Eingabe stärkerer Glucoselsgg. von der Menge u. der Konz. der Glucose abhängig ist. Bei konstanter Eingabemenge u. Konz. nimmt der Resorptionskoeff. (mg Glucose resorbiert je 100 qcm Körperoberfläche u. Stde.) mit der Zeit ab. Bei Eingabe wechselnder Mengen in gleichem Vol. ist der Resorptionskoeff. während einer einzelnen Resorptionsperiode verhältnismäßig konstant (102—118). Bei Eingabe wechselnder Mengen in gleichen Konzz., aber verschied. Voll. entspricht der Resorptionskoeff. der eingegebenen Menge. Es wurde weiter gefunden, daß unter n. bzw. freiwilliger Nahrungsaufnahme mehrfach höhere Resorptionsgeschwindigkeiten auftreten als die bisher angegebenen. Bei Beschleunigung der Nahrungsaufnahme durch vorangehendes Hungern u. Angebot eines im wesentlichen aus Glucose bestehenden Gemisches werden Koeffizienten bis 300 mg erreicht, bei Angebot von Glucose allein u. Appetitanregung durch Injektionen von Protamin-Zinkinsulin solche von 200—300 mg; durch Einw. kalter Umgebung werden Werte bis zu 564 mg erreicht. Die früher angegebenen maximalen Resorptionsgeschwindigkeiten würden nicht zur Deckung des Grundumsatzbedarfes ausreichen; die nunmehr gefundenen wesentlich höheren Werte ergeben eine Aufklärung dieses Widerspruches. (Amer. J. Physiol. 135. 187—92. 1/12. 1941. La Jolla, Scripps Metabolic Clinic.) Schwaibold

Svend Pedersen und **Howard B. Lewis,** *Die Verteilung des Harnstickstoffs nach oraler Zufuhr von Glutaminsäure, Pyrrolidoncarbonsäure, Prolin und Oxyprolin bei Kaninchen.* Durch Verfütterung größerer Mengen einer dieser Verbb. (0,57—0,86 g N) im Verlauf von 3 Tagen u. länger dauernde Beobachtungszeit wurde festgestellt, daß nach Zufuhr von Glutaminsäure die zusätzliche N-Ausscheidung hauptsächlich in der Harnstoff-Fraktion erfolgt; diese Säure wird demnach ohne weiteres ausgenutzt. Bei Zufuhr von Pyrrolidoncarbonsäure (Lactam der Glutaminsäure) war die zusätzliche Ausscheidung von Harnstoff unregelmäßig u. unerheblich; ein erheblicher Teil des zusätzlich ausgeschiedenen N erschien in der „unbestimmten" N-Fraktion (Differenz zwischen Gesamt-N u. Harnstoff-N + Amino-N). Nach Zufuhr von Prolin war der Harnstoff-N beträchtlich erhöht, der N der Aminosäurefraktion nur wenig. Nach Zufuhr von Oxyprolin war die Harnstoffausscheidung nur wenig erhöht; dagegen erschienen 21 bis 38% dieses zugeführten N zusätzlich in der Fraktion der Aminosäuren. (J. biol. Chemistry 154. 705—12. Aug. 1944. Ann Arbor, Univ., Med. School, Dep. Biol. Chem.) Schwaibold

F. Grosse-Brockhoff und **H. Mercker,** *Die Wirkung von KCl auf den isotonisch arbeitenden Skelettmuskel in Abhängigkeit von der Reizintensität und der Reizfrequenz im kurzdauernden Tetanus bei indirekter Reizung.* Die Wrkg. des K auf den tetan. arbeitenden Skelettmuskel bei rhythm. Reizung ist abhängig von der Stromintensität u. der Reizfrequenz. Intraarterielle KCl-Infusionen in den arbeitenden Skelettmuskel in gleicher Konz. haben bei untermaximaler Reizung mit optimaler Tetanusfrequenz einen fördernden Effekt auf die Arbeitsleistung, während sie bei maximaler Reizintensität keinen oder hemmenden Einfl. entfalten. Mit steigender Reizfrequenz wird der hemmende Einfl. des K auf den arbeitenden Skelettmuskel immer stärker. Die Wrkg. des K muß auf einem Eingreifen des K in die Überträgerfunktion der Endplatte beruhen. Die beobachteten K-Wrkgg. stehen nicht mit den unter KCl-Einw. zustande kommenden Durchblutungsänderungen in ursächlichem Zusammenhang. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 248. 464—70. 22/11. 1944. Göttingen, Univ. Physiol. Inst.) Baertich

M. Grace Eggleton, *Die Wirkung von Arbeit auf die Chloridausscheidung beim Menschen während Wasserdiurese und während Teediurese.* An n. Versuchspersonen werden einmal während einer Wasserdiurese durch häufiges Trinken kleiner Mengen W., das andere Mal während einer Teediurese nach einem einzigen größeren Trunk Tee (letztere Verss. ein Jahr später) Harnmenge u. p_H u. weiter der Verlauf der Ausscheidung von Phosphat, Ammoniak, Kreatinin, Gesamt-N u. NaCl nach kurzer schwerer körperlicher Arbeit (Kurzstreckenlauf von 40—60 Sek.) bestimmt. Während der Teediurese kehrt die gesteigerte NaCl- u. N-Ausscheidung innerhalb einer Stde. zur Norm zurück, während der Wasserdiurese tut sie dies nicht. Um zu entscheiden, ob die Art der Diurese oder die Arbeit für diesen unterschiedlichen Ausfall bei den beiden Versuchsgruppen verantwortlich ist, wurden Vergleichsverss. jeweils an derselben Versuchsperson vor-

genommen. Dabei ergab sich, daß Wasserdiurese allein zu einer beachtlichen Einschränkung der NaCl-Ausscheidung führt, die die Dauer der Wasserdiurese überdauert. Teediurese (die stärker als die Wasserdiurese war) steigerte die Chloridausscheidung. Die individuellen Schwankungen waren in beiden Fällen groß. Die NaCl-Ausscheidung nach Arbeit unter Wasserdiurese war geringer als unter Teediurese. Ein Abfall der Chloridausscheidung während 35 Min. nach der Arbeit erfolgte in beiden Experimenten, der nachfolgende Anstieg war jedoch bei der Teediurese erheblich größer als bei der Wasserdiurese. Der Wirkungsmechanismus wird erörtert, wobei Gefäßrkk., der Bluteindickung u. dem antidiuret. Hinterlappenhormon Einfll. zugebilligt werden. (J. Physiology 102. 140—54. 30/9. 1943. London, Univ., Coll., Dep. of Pharmacol.) Junkmann

Allan Palmer, *Hippursäureausscheidung und Harnvolumen.* Bei 153 n. Frauen (Menopause) wurden starke Schwankungen der Hippursäureausscheidung festgestellt (intravenöse Modifikation der Hippursäuresynth.-Leberfunktionsprobe von Quik). Der berechnete Mittelwert der Ausscheidung während der ersten Stde. war 1,25 ± 0,26 g, mit einem äußersten Schwankungsbereich von 0,41—1,86 g; beim Harnvol. waren die Werte 133 ± 71 ccm u. 32—360 ccm. Bei Anordnung der Fälle in der Reihenfolge der steigenden Harnvoll. wurde beobachtet, daß der mittlere Ausscheidungswert zunächst mit dem Harnvol. ansteigt, dann (bei > 150 ccm) aber konstant bleibt. Es wird geschlossen, daß abnorm niedrige Ausscheidungswerte ungenau sein können, wenn das Harnvol. in der gleichen Zeitdauer unter 150 ccm sinkt. Die Vermeidung dieses Fehlers kann durch Zufuhr von 200 ccm W. per os bei der intravenösen Injektion erzielt werden. (Lancet 245. 481. 16/10. 1943. 30. American General Hosp.) Schwaibold

E_6. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

C. B. B. Downman und **C. C. Mackenzie,** *Intracisternale Injektion von Kaliumphosphat.* Die Wirkungsweise von Lsgg. dieser Verb. nach Stern ($^1/_6$ mol. KH_2PO_4 mit $^1/_6$ mol. KOH bis p_H 7,6 verd. oder $^1/_6$ mol. H_3PO_4 mit KOH bis p_H 7,6 verd.), die zur Anwendung bei Schock nach Trauma oder Blutung empfohlen werden, wurde durch Verss. bei Kaninchen untersucht. Nach Injektion von 0,02 ccm unter Narkose in die Cisterna magna waren der Blutdruck, die Atmung u. der Muskeltonus gesteigert; die Blutdruckveränderungen dauerten nur 15 Min., selten länger als 40 Minuten. Oft trat ein Sinken des Blutdrucks ein mit Verlangsamung des Pulses. Eine Anwendung solcher Injektionen bei Zuständen mit niedrigem Blutdruck nach akuter Hämorrhagie erscheint demnach nicht von besonderem Wert. Die Blutdruckveränderungen sind nicht ausschließlich durch Veränderungen des Muskeltonus verursacht, sondern auch durch eine Salzwrkg. in supraspinalen Gebieten. Eine bestehenbleibende Giftwrkg. war auch bei größeren Gaben nicht zu beobachten. Die 10fache Phosphatgabe in die Blutbahn zeigte keine derartigen Wirkungen. (Lancet 245. 471—73. 16/10. 1943. London, St. Thomas's Hosp., School Physiol.) Schwaibold

A. Vannotti, *Zur therapeutischen Wirkung des Eisens bei parenteraler Zufuhr.* Vf. vergleicht die Wrkg. von *Ferroascorbinat, Ferrocalcium-Sandoz* (*Ferrocalciumlactobionat*), *Ferrikakodylat* nach intravenöser Darreichung am Kaninchen u. findet, daß bei n. Tieren der Geh. des Muskels in dissoziablem Fe durch Ferroverbb. nicht erhöht wird, während bei anäm. Tieren eine Kompensation stattfindet. Ferrosalze erhöhen auch nicht den Geh. der Organe an Fe-Pigmenten, während Ferrisalze in der Milz gespeichert werden. Das Knochenmark anäm. Tiere reichert sich nach Ferroverbb. schnell an Fe an. Gleichzeitige Gaben von *p-Aminobenzoesäure* führen zur Fixierung von Fe in Leber u. Knochenmark u. zur Erhöhung des Geh. des Muskels an organ. Fe-Komplexen wie Myoglobin, Oxydase, Peroxydase, Cytochrom u. dergleichen. In Ggw. von O_2 u. Oxyhämoglobin wird Ferroascorbinat viel leichter oxydiert als Ferrocalcium-Sandoz. Die Wrkg. der Ferroverbb. ist in erster Linie auf die Gewebe gerichtet, bes. auf die Muskelfasern; sie besitzen aber nur eine begrenzte hämatopoiet. Wirkung. Die Ferriverbb. wirken in erster Linie durch ihre leichte Fixierung im reticulo-endothelialen Syst. hämatopoiet. u. nehmen am Stoffwechsel der Blutpigmente teil. (Schweiz. med. Wschr. 74. 1323—25. 23/12. 1944. Lausanne, Univ., Poliklinik.) Gehrke

M. Mamie und **V. de Kalbermatten,** *Klinische Ergebnisse der Anwendung eines neuen injizierbaren Eisenpräparates, des Ferrocalcium-Sandoz.* Bei etwa 100 Fällen von Anämien verschied. Ursprungs bewirkte eine Behandlung mit *Ferrocalcium-Sandoz* (*Ferrocalciumlactobionat*) eine überraschend schnelle Besserung des Allgemeinbefindens des Patienten, wenngleich das Blutbild häufig nicht eine ebenso deutliche Besserung aufwies. Die Behandlung bestand in 10—20 intravenösen oder intramuskulären Injektionen, jeden 2. Tag 1 Injektion. Sie wurde nach 3—6 Monaten wiederholt u. gelegentlich durch

perorale Fe-Behandlung ergänzt. (Schweiz. med. Wschr. **74**. 1325—27. 23/12. 1944. Lausanne, Univ., Poliklinik.) Gehrke

Reinhard Müller, *Vergleichende Pharmakologie des Priscol.* Beschreibung der pharmakolog. Wrkg. des *Priscol* (*Benzylimidazolin*), u. zwar der Kreislaufwrkg., der Wrkg. auf das Auge, den Darm, Magen u. Uterus, die Fermenthemmung u. einige weitere Wirkungen. (Schweiz. med. Wschr. **75**. 29—34. 13/1. 1945. Basel, Wissenschaftl. Labor. der Ciba.) Gehrke

K. G. Ploman, *Die Behandlung der Thrombose der Retina mit Heparin.* Bericht über klin. Verss. über die Anwendung von Heparin in der Augenheilkunde. (Acta ophthalmol. [Kjøbenhavn] **21**. 190—203. 1943. Stockholm, Sabbatsberg-Hospital, Augenklinik.) Gehrke

I. Calma und **Samson Wright**, *Die Wirkung von Acetylcholin, Atropin und Eserin auf das zentrale Nervensystem bei enthirnten Katzen.* Intraarteriell injiziertes Acetylcholin (25—100 mg) verursacht eine Entleerung aus dem Zentralnervensyst. in Verb. mit dem Anwachsen des Tonus. Atropin vernichtet oder vermindert die Wrkg. von Acetylcholin für eine Zeitperiode von 45—60 Min., später können plötzliche Änderungen im Tonus auftreten. Eserin wirkt als Reizmittel auf das zentrale Nervensyst. von enthirnten, mit Atropin behandelten Katzen in einer Zahl von Fällen, wobei die Wrkg. unregelmäßig ist. (J. Physiology **103**. 93—102. 15/6. 1944. Middlesex Hosp. Med. School. Dep. of Physiol.) Baertich

Nicholas W. Fugo, *Die antidiuretische Wirkung von Yohimbin.* An n. weiblichen Hunden, die 2 mal täglich 25 ccm W. je kg mit der Schlundsonde bekamen, bewirkte Yohimbin (2,0 mg 1—3 mal täglich durch 2 Tage) eine deutliche Diuresehemmung. Nach Durchschneidung des Hypophysenstiels unterblieb diese Diuresehemmung oder machte sogar bei unbeschränkter Flüssigkeitsaufnahme einer Diurese Platz. Nach vollständiger Hypophysektomie fehlte die Diuresehemmung nach Yohimbin ebenfalls. Es wird geschlossen, daß Yohimbin durch Freisetzung von *antidiuret. Hinterlappenhormon* antidiuret. wirkt. (Endocrinology **34**. 143—48. März 1944. State Univ. of Iowa, Dep. of Pharmacol.) Junkmann

Paul Zander, *Die Deckung großer Schädellücken mit Plexiglas.* Zur Beseitigung eines Osteoms an Stirnbein, Keilbein u. der Orbitalwand wurde ein großes Schädelstück operativ entfernt u. durch Plexiglas ersetzt. Dieses hat sich bei erhaltener Dura als Schädelersatz während einer 3jährigen Beobachtung als völlig reizlos erwiesen. Die Heilung der Operationswunde erfolgte n., Beschwerden sind nicht aufgetreten. (Zbl. Chirurg. **71**. 27—30. 12/2. 1944. Darmstadt, Elisabethenstift.) Gehrke

N. Mutch, *Die Inhalation chemotherapeutischer Stoffe.* Vf. untersuchte die Resorption von *Sulfonamiden* bei Inhalation der durch Zerstäubung der wss. Lsgg. gewonnenen Aerosole durch verschied. Vorrichtungen. Er schlägt vor, auch *Penicillin* auf diese Weise anzuwenden. (Lancet **247**. 775—80. 16/12. 1944. Guy's Hospital.) Gehrke

Etienne de Meuron, *Die Anwendung der Sulfamidtherapie in der Geburtshilfe und Frauenheilkunde in der Frauenklinik zu Lausanne.* Die systemat. Anwendung der Sulfamidtherapie zur Behandlung infektiöser Komplikationen in der Frauenheilkunde u. Geburtshilfe während eines Jahres hat äußerst günstige Erfolge gezeitigt. Sie wird als äußerst wirksame Waffe zur Bekämpfung obstret. Infektionen bezeichnet. (Helv. med. Acta **9**. 793—809. 1942. Lausanne, Univ., Frauenklinik.) Gehrke

R. Rochat, *Das Sulfanilamid und seine Derivate in der Gynäkologie.* Zusammenfassung von Arbeiten über die Anwendung von Sulfamidpräpp. in der Gynäkologie. (Helv. med. Acta **8**. 217—22. Mai 1941.) Gehrke

R. Rössle, *Reflektorische Anurie oder Idiosynkrasie gegen Sulfonamid?* Bericht über einen Fall, der nach Radikaloperation wegen Cervixcarcinom unter dem Zeichen einer Anurie ohne Abflußhindernisse gestorben war. Die Sektion ergab neben wenig charakterist. Befunden in den übrigen Organen einen merkwürdigen Befund in den Nieren: seröse interstitielle Nephritis, bes. der Rinde, u. eine Ablösung der Epithelschläuche in den Schaltstücken u. Einstülpung der abgestoßenen Schläuche in die tieferen Partien des Nephrons. Es wird unter Berücksichtigung der einschlägigen Literatur erörtert, ob der Fall als reflektor. Anurie oder als tox. Nierenschädigung durch die nach der Operation erfolgte reichliche Anwendung von *Eubasin*puder aufzufassen ist. Der letzteren Annahme wird die größere Wahrscheinlichkeit zugebilligt. (Zbl. Gynäkol. **68**. 193—99. Mai/Juni 1944. Berlin, Univ., Pathol. Inst.) Junkmann

A. R. Martin, **F. L. Rose** und **G. Swain**, *Antisulfanilamidwirksamkeit von 2-Aminopyrimidin-5-carbonsäure.* Bei in vitro-Verss. mit Streptococcus pyogenes besaß 2-

Aminopyrimidin-5-carbonsäure eine 2000 mal schwächere Sulfanilamidhemmungswrkg. als *p-Aminobenzoesäure*. Antibakteriell war die Substanz unwirksam. (Nature [London] 154. 639. 18/11. 1944. Manchester, Imperial Chem. Ind., Ltd., Dyestuffs Div., Res. Dep.) Junkmann

J. Murthum und **M. Glenk**, *Die Sulfonamidwirkung auf Bakterientoxine im Tierversuch.* Behandlung mit Sulfonamiden (*Globucid, Cibazol, Sulfapyridin*) in Gaben von 2—4 mg je 20 g Maus erhöhte die Verträglichkeit von intraperitoneal beigebrachten Ekto- u. Endotoxinen von E-Ruhr u. Shiga-Kruse-Ruhrbacillen. Analoge Ergebnisse wurden an Meerschweinchen mit Diphtherie-Ekto- u. Endotoxin erhalten. Hier wirkte *Pyrimal* bes. gut. Bestrahlung des Toxins mit UV schwächte seine Wrkg. ab. Andererseits scheinen mit UV bestrahlte Sulfonamide stärker antitox. zu wirken als unbestrahlte. (Klin. Wschr. 23. 316—18. Aug./Sept. 1944. Tübingen, Univ., Hygiene-Inst.) Junkmann

L. Jeker, *Experimentelles über die Wirkung des Cibazols auf die Gewebe.* Während bei Kaninchen u. Meerschweinchen künstlich gesetzte Wunden, die gegebenenfalls infiziert wurden, unter der Bestäubung mit Cibazol-Borsäurepuder ein gutes Heilvermögen zeigten, wurden bei Verwendung von Cibazol, das durch Zerreiben von Tabletten hergestellt wurde, Gewebsnekrosen u. Abzeßbildungen beobachtet. Die Wrkg. auf mit Bakterien infizierte Wunden scheint von der Virulenz der Erreger abzuhängen. (Helv. med. Acta 9. 3—9. März 1942. Basel, Univ., Chirurg. Klinik.) Gehrke

F. J. W. Roughton, D. B. Dill, R. C. Darling, Ashton Graybiel, C. A. Knehr und **J. H. Talbott**, *Einige Wirkungen von Sulfanilamid auf den Menschen in der Ruhe und während der Arbeitsleistung.* Bei 6 n. Personen wurden eingehende Unterss. vor, während u. nach einer Behandlung mit 2 oder 3 g dieser Verb. täglich durchgeführt (Gasstoffwechsel, Puls, Blutdruck, Elektrocardiogramm, CO_2 u. O_2 im arteriellen Blut, Kohlensäureanhydrasewirksamkeit in den roten Zellen). Es wurde gefunden, daß in der Ruhe u. bei mäßiger Arbeitsleistung die CO_2-Ausscheidung durch eine Konz. des Sulfanilamids im Blut von 3—4 mg% nicht verändert wird; bei schwerer Arbeitsleistung ist die CO_2-Ausscheidung deutlich gehemmt. Bei den Versuchspersonen wurde das Bestehen erheblicher psycholog. u. physiolog. Störung festgestellt, so daß eine derartige Therapie bei ambulanter Behandlung ohne Unterbrechung der Arbeit nicht angängig erscheint, bes. wenn anstrengende oder besondere Aufmerksamkeit erfordernde Arbeit zu leisten ist. Die bei einer Konz. von 3—4 mg Sulfanilamid im Blut noch vorhandene Anhydrasewirksamkeit liegt offenbar an der Grenze derjenigen, die bei mäßiger Arbeitsleistung erforderlich ist. Aus Messungen der CO_2-Tensionen in den Alveoli u. im venösen u. arteriellen Blut von Personen mit mäßiger Arbeitsleistung bei Sulfanilamidbehandlung ergaben sich Hinweise dafür, daß die Enzymwirksamkeit der Kohlensäureanhydrase dabei nicht ganz ausreicht u. daß der Carbaminomechanismus einen größeren Anteil beim CO_2-Transport besitzt (Anpassung in vivo). (Amer. J. Physiol. 135. 77—87. 1/12. 1941. Boston, Univ., Morgan Hall, Fatigue Labor.) Schwaibold

P. S. Watts und **J. D. Paterson**, *Versuch zur Behandlung des „weißen Durchfalls" der Kälber mit Sulfaguanidin.* Zur Bekämpfung der epidem. auftretenden Diarrhoe bei Kälbern, die durch einen hämolyt. Colibacillus verursacht wird, wird eine Behandlung der befallenen Tiere mit Sulfaguanidin allein u. in Kombination mit Antiseruminjektionen versucht, ohne daß ein wesentlicher Erfolg erzielt wurde. (Veterin. Rec. 56. 498. 16/12. 1944. The Hannah Dairy Res. Inst.; The West of Scotland Agricultural Coll.) Gehrke

R. Lloyd Phillips und **Lucy H. Barnes**, *Behandlung der Pasteurella pestis-Infektion bei Mäusen.* Mäuse des bes. empfindlichen dba-Stammes wurden mit 0,2 ccm einer Verdünnung 1 : 10000 einer 48 std. Pestbacillenkultur auf Difco-Herzbouillon subcutan infiziert. Die Behandlung erfolgte durch Fütterung mit einer 0,8% Sulfonamide enthaltenden Diät. *Sulfathiazol* u. bes. *Sulfadiazin* erwiesen sich als gut therapeut. wirksam, während *Succinylsulfathiazol*, vermutlich wegen seiner schlechten Resorption, unwirksam war. (J. Franklin Inst. 235. 94—97. Jan. 1943. Junkmann

D. H. Mackenzie, *Eine Untersuchung über die Anwendung von Sulfasuccidin bei Operationen am Rectum und Colon.* Unterss. an 30 Fällen. Einige erhielten 20 g, einige 10 g *Sulfasuccidin* pro Tag, einige 10 g *Sulfaguanidin* u. weitere 2,5 oder 5,0 g *Sulfathiazol* täglich. Der Keimgeh. der Faeces wurde in Verdünnungsreihen, von denen auf MacConkey- u. Desoxycholat-Citrat-Agarplatten abgeimpft wurde, ermittelt. Bes. nach 20 g Sulfasuccidin war die Abnahme der gram-negativen Organismen deutlich. Eine Gabe von 5 g täglich erwies sich als unzureichend. Die Wrkg. von Sulfaguanidin reichte nicht an die von Sulfasuccidin heran, ausgenommen die Beseitigung

der nicht Lactose vergärenden Keime. Sulfathiazol war hinsichtlich sterilisierender Wrkg. auch in der niedrigen Dosierung überlegen. Die Konz. von Sulfasuccidin im Blut war während der Behandlung ungefähr 1,0 mg%, von Sulfaguanidin etwa 3,0 mg%. Auch von Sulfathiazol war sie wegen der niedrigen Dosierung nicht groß. Bestimmungen im Kot waren schwierig. Von Sulfaguanidin fanden sich 500—2000 mg%, von Sulfathiazol etwa 100 mg%. Beim Sulfasuccidin bedingt die Abspaltung von freiem Sulfathiazol eine weitere Schwierigkeit. Enterokokken wurden nicht beeinflußt. (Brit. med. J. **1944**. II. 722—23. 2/12.) Junkmann

K. Veselý, O. Jírovec und **I. Málek**, *Die vaginale Sulfonamidtherapie bei Erwachsenen.* Es werden 46 Fälle im Alter von 19—75 Jahren durch wiederholtes trockenes Einlegen von je 2 Tabletten *Globucid* behandelt. Der das Herausfallen der Tabletten verhütende trockene Tampon wurde jeweils nach 24 Stdn. entfernt. Volle Heilung wurde nach 3—7 Applikationen bei 57% erreicht (Normalisierung der Vaginalflora), klin. Heilung ohne Auftreten von Döderlein-Bacillen bei 13, weitgehende Besserung bei 22%. Unbeeinflußt blieben 9%. Als Ursache der Versager oder Rezidive werden hochsitzende Entzündungsherde u. Trichomonasinfektion angenommen. Immerhin heilten jedoch von 28 mit Trichomonas infizierten Fällen 25. (Schweiz. med. Wschr. **75**. 108 bis 109. 3/2. 1945. Prag, Städt. Ambulatorium (Poliklinik), Abtlg. für Frauenkrankheiten u. Kindergynäkologie.) Junkmann

Gustav Simkovics, *Schwierigkeiten der Sulfamidbehandlung in der Therapie der Gonorrhöe.* Übereinstimmend mit den Erfahrungen anderer Autoren wurde auch in Debrecen die Erfahrung gemacht, daß sich die Ergebnisse der ausschließlichen Sulfonamidbehandlung der Gonorrhöe seit 1942 erheblich verschlechtern. Mit einem Behandlungsstoß wurden von 208 kranken Männern nur 21,6% geheilt. In den letzten 3 Monaten wurde sogar keine auf Sulfonamide glatt heilende Gonorrhöe mehr beobachtet. Vf. spricht sich für sofortigen Behandlungsbeginn aus. Als beste Präpp. werden die Thiazolpräpp. betrachtet. Die Möglichkeiten, die Ergebnisse durch Dosensteigerungen zu verbessern, sind begrenzt. Sie führen außerdem nur zum Ziel, wenn eine zusätzliche Lokalbehandlung unter Vermeidung übermäßig reizender Präpp. gleichzeitig durchgeführt wird. Komplikationen sprachen schlecht auf Sulfonamide allein an (von 113 nur 3). Bleibt ein erster massiver Stoß von 50—60 Tabletten erfolglos, so empfiehlt sich Wiederholung bei gleichzeitiger Lokalbehandlung, gegebenenfalls Umstimmung durch Pyrifer. (Dermatol. Wschr. **118**. 115—20. Mai/Aug. 1944. Debrecen, Stefan-Tisza-Univ., Klinik für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.) Junkmann

Franz Nicka, *Neue Erfahrungen bei der Therapie der weiblichen Gonorrhöe.* Vf. erklärt die unter den Prostituierten bes. häufigen Fälle sulfonamidfester Gonorrhöe mit der unkontrollierten häufigen Anwendung dieser Mittel durch diesen Personenkreis. Wechsel der Mittel oder Steigerung der Abwehrkräfte durch Vaccine- oder Milchinjektionen führte bei zahlreichen derartigen Fällen nicht zum Erfolg. Dagegen bewährte sich die Behandlung mit *Sulfonamiden* in Kombination mit den verschied. *Spumanpräpp.* außerordentlich. (Dermatol. Wschr. **118**. 125—27. Mai/Aug. 1944. Temeschburg, Rumänien, Staatl. Zentralspital, 1. Abtlg. für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.) Junkmann

Paul Mulzer, *Nebenwirkung und Dosierung bei der Chemotherapie der Geschlechtskrankheiten.* Die Befürchtung von Nebenwrkgg. darf bei der Chemotherapie der Geschlechtskrankheiten nicht zu zaghafter Dosierung verleiten. Wenn auch vielleicht Überempfindlichkeitserscheinungen bei der *Salvarsan*behandlung der Syphilis etwas in letzter Zeit zugenommen haben, so ist Vf. doch der Meinung, daß die schweren Salvarsannebenwrkgg. (Salvarsandermatitis, Encephalitis haemorrhagica u. Agranulocytose) keine besondere Zunahme erfahren haben. Bei Häufung von Schäden in bestimmten Anstalten ist Fehlern der Injektionstechnik besonderes Augenmerk zu widmen u. die Beobachtung der Kranken während der Behandlung zu intensivieren. Außerdem schützt auch Unterdosierung nicht vor Nebenwirkungen. Bei kräftigen Patienten wird nach Einleiten der Behandlung mit 2 Gaben von 0,45 g die Therapie mit Einzelgaben von 0,6 g bis zu einer Gesamtdosis von 6,0 g fortgeführt, bei geschwächten Patienten sind Gaben von 0,3 bzw. 0,45 g zu verwenden, ohne daß dadurch die Gesamtdosis verringert wird. Vf. bezweifelt die Zunahme der Chemoresistenz der Gonorrhöe u. glaubt den Grund für die Zunahme der Versager der Sulfonamidtherapie in mangelhafter Heilungskontrolle der früheren Fälle erblicken zu müssen. Vf. hat selbst vom Anfang an nur 70—75% Erfolgsquote gehabt. Auch hier ist intensive Behandlung (durch 3—4 Tage täglich 10 Tabletten *Eleudron* oder *Cibazol*) erforderlich. Kombination mit Lokalbehandlung ist erlaubt, aber nicht erforderlich. Wiederholung der Chemotherapie nach einem zweiten erfolglosen Stoß ist meist zwecklos. Solche Fälle werden durch

Kombination mit maximaler Fiebertherapie meist geheilt. Auf die Gefahr von Scheinheilungen wird hingewiesen, ebenso auf die Notwendigkeit sachgemäßer Provokationen zur Kontrolle der Ansteckungsfähigkeit. (Med. Z. 1. 81—83. Dez. 1944. Hamburg.) Junkmann

H. W. Florey, *Penicillin.* In einer kurzen Zusammenfassung wird die histor. Entw. der Penicillinforschung geschildert. Weiter werden die bisher gesicherten Tatsachen über Eigg. u. Wrkgg. des Penicillins zusammengestellt u. die Wege aufgezeigt, die die Forschung augenblicklich eingeschlagen hat. (J. Roy. Soc. Arts **92**. 652—60. 10/11. 1944.) Junkmann

G. Lapage, *Penicillinbehandlung.* Kurzer Überblick über neuere klin. Literatur über die Anwendung von Penicillin. (Nature [London] **154**. 677—79. 25/11. 1944.) Junkmann

Alexander Fleming, *Penicillin bei Geschlechtskrankheiten* I. Mitt. Es werden zunächst einige allg. Bemerkungen über die Wrkg. u. Anwendung des Penicillins gemacht. Bes. hervorgehoben wird seine Wirksamkeit gegenüber den Erregern in Konzz., die für die Leukocyten unschädlich sind. Das Na- u. das Ca-Salz sind gleich gut anwendbar, doch besitzt das letztere Vorzüge bei der Herstellung. Die Anwendung kann lokal erfolgen. Peroral oder rectal ist Penicillin unwirksam. Die Allgemeinbehandlung erfolgt durch subcutane, intravenöse oder intramuskuläre Injektion. Die Best. im Blut erfolgt durch Messung der bakteriostat. Kraft des Blutes. Penicillin verschwindet bes. nach intravenöser Injektion rasch aus dem Blut. Es wird nach jeder Art der Beibringung rasch resorbiert. Wenn ein konstanter Blutpenicillinspiegel erwünscht ist, empfiehlt sich die intravenöse Dauerinfusion oder besser die intramuskuläre Dauerinfusion mit 100 ccm Lsg. in 24 Stdn., die die Nachteile des intravenösen Einlaufs (Thrombosen) vermeidet. Wenn 15000 Einheiten alle 15 Min. injiziert werden, ist der Blutspiegel nach der 4. Injektion konstant. Nach einmaliger Injektion von 100000 Einheiten wird das Maximum der Konz. im Blut in 15 Min. erreicht. Sie bleibt 1 Stde. hoch u. sinkt dann im Verlauf weiterer 4 Stdn. ab. Daher sind Intervalle von 3 Stdn. zweckmäßig. Ein Fall von Gonorrhöe wurde durch 6 Injektionen zu je 15000 Einheiten, in 3 Stdn.-Intervallen gegeben, geheilt. Von 7 Fällen, die mit einer Injektion von 100000 Einheiten behandelt wurden, wurden 6 geheilt. Mit 2 Injektionen zu 50000 Einheiten wurde auch kein 100%ig. Erfolg erzielt, ebenso nicht mit einer Injektion zu 50000 + 2 Injektionen zu 25000 Einheiten. Auch mit anderen vorläufig erprobten Dosierungen wurden durchschnittlich gute Resultate erzielt. Auch 3 Fälle weiblicher Gonorrhöe wurden geheilt. Ein Fall von seropositiver Lues wurde mit 1200000 Einheiten, im Lauf von 10 Tagen gegeben, behandelt. Der Schanker heilte ab, u. die Seroreaktionen wurden nach mehr als 5 Wochen negativ u. blieben es bisher für mehrere Monate. (Brit. J. vener. Diseases **20**. 133—36. Dez. 1944. London, Univ., Dep. of Systematic Bacteriol., and St. Mary's Hosp., Inoculation Dep.) Junkmann

Jack Suchet, *Penicillin bei Geschlechtskrankheiten.* II. Mitt. Vorläufiger Bericht über 70 Fälle, die mit der verschiedensten Art der Dosierung u. Applikation von Penicillin behandelt wurden. Die geringe Zahl erlaubt nur allg. Eindrücke. Bei Gonorrhöe waren die Resultate selbst bei einer einzigen Injektion recht gut. Die Gonokokken verschwanden nach 2 Stdn., u. der Ausfluß sistierte in 24 Stunden. Die erforderliche Dosis scheint 100000—120000 Einheiten zu sein, zweckmäßig auf 8 Einzelinjektionen mit 3 std. Intervallen verteilt. Lokale Reizerscheinungen der Injektionen waren geringfügig oder fehlten. Nach intravenöser Injektion wurde über Brennen oder Wärmegefühl am Sitz der Infektion berichtet. Lokalbehandlung der Urethra mit Penicillinsalbe war ohne Erfolg. Bei einzelnen Fällen verzögerte sich das Aufhören des Ausflusses. Trotzdem trat später, anders als bei ähnlichen Fällen unter Sulfonamidbehandlung, Heilung ein. Allfällige Versager reagierten auf weitere Penicillinanwendung, so daß die Heilung nur eine Frage der Dosierung zu sein scheint. Auch 4 Frauen wurden mit Erfolg behandelt, weiter ein Fall von Pyosalpinx. 4 Fälle gonorrhoischer Arthritis sprachen auf 300000—700000 Einheiten gut an, einer unter Aufhören der Beschwerden nach 24 Stdn., einer nach 3 Tagen. Ein Rückfall wich neuerlicher Penicillinbehandlung. Ein Fall prim. Lues wurde nach 1,2 Millionen Einheiten, in 10 Tagen gegeben, nach 32 Tagen seronegativ. Das Ulcus zeigte 12 Stdn. nach Behandlungsbeginn keine Spirochäten mehr. Der Schanker heilte in 3 Wochen. Ein Fall von Tabes erhielt an 10 aufeinanderfolgenden Tagen Konzz. von 500—2000 Einheiten je ccm steigend intralumbal. Die letzte Konz. führte zu meningealer Reizung. Ein bestehendes behandlungsresistentes Geschwür am Fuß verschwand auf Lokalbehandlung mit Penicillin. (Brit. J. vener. Diseases **20**. 136—38. Dez. 1944. London, St. Mary's Hosp., Venereal Diseases Dep. and Dep. of Obstetrics and Gynaecol.) Junkmann

A. O. F. Ross, Rachel B. Nelson, E. M. Lourie und **H. O. J. Collier,** *Behandlung der frischen Syphilis mit Penicillin.* Bericht über die Behandlung von 5 Fällen seropositiver Syphilis mit ausgeprägten Sekundärerscheinungen. Die Behandlung bestand entweder in 80 in Abständen von 3 Stdn. innerhalb 10 Tagen gegebenen intramuskulären Injektionen von je 30000 Einheiten Penicillin oder in 40 in einstündigen Intervallen gegebenen gleichen Injektionen. Die Spirochäten verschwanden daraufhin rasch (in 6—9 Stdn., aus Condylomen in 9—20 Stdn.), während die Hauterscheinungen in 1—2 Wochen zurückgingen. Ein Dauererfolg mit Negativbleiben des Wassermann wurde jedoch nur bei einem Falle erreicht. 2 weitere zeigten serolog. Rückfälle, einer bekam ein Rezidiv, das ebenfalls mit Penicillin, vorläufig erfolgreich, behandelt wurde. Bei dem letzten trat ein als Reinfektion gedeutetes Ulcus durum auf. Tox. Nebenwrkgg. der Behandlung wurden nicht festgestellt. Im allg. ist das Ergebnis schlechter, als es mit der üblichen Routinebehandlung mit Arsenikalien u. Bi zu erreichen ist. Die Notwendigkeit der Tag u. Nacht fortzusetzenden Injektionen macht die Behandlungsweise für allg. militär. u. zivilen Gebrauch vorläufig ungeeignet. Es bleibt abzuwarten, ob mit anderer Dosierung bessere Ergebnisse zu erzielen sind. (Lancet **247**. 845—48. 30/12. 1944. Liverpool, School of Tropical Med., Dep. of Chemotherapy.) Junkmann

D. F. Johnstone, *Behandlung der Thrombose des Sinus cavernosus mit Penicillin.* Bericht über den Fall einer 19jährigen Patientin, bei der sich im Anschluß an ein Erysipel eine Thrombose des Sinus cavernosus entwickelte. Die anfängliche Behandlung mit *Sulfanilamid* u. *Sulfathiazol* blieb ohne Erfolg. Eine intravenöse u. 4 intramuskuläre Injektionen von je 100000 Einheiten Penicillin bewirkten weitgehende Besserung. Auch eine sich anschließende Encephalitis wurde durch Penicillin gebessert. Bei sich anschließenden Eingriffen, die wegen der Vermutung eines Hirnabszesses vorgenommen wurden, wurde ebenfalls Penicillin prophylakt. mit Erfolg angewendet. In der prim. Läsion an der Nase war als Erreger ein penicillinempfindlicher Staphylococcus aureus nachgewiesen worden. (Lancet **248**. 9—10. 6/1. 1945. Plymouth, City Isolation Hosp.) Junkmann

V. Lloyd Hart, *Behandlung eines Falles von Weilscher Erkrankung mit Penicillin.* Bericht über einen Fall, bei dem nach dem Einsetzen einer Penicillinbehandlung (15000 Einheiten alle 4 Stdn.) die Leptospiren rasch aus dem Harn verschwanden. Der allg. Verlauf u. die Rekonvalescenz wurden nicht sichtlich beeinflußt. Sofern weitere Unterss. diesen Befund bestätigen, würde der Wert der Penicillinbehandlung vorwiegend in der raschen Beseitigung der Infektiosität zu erblicken sein. (Brit. med. J. **1944**. II. 720. 2/12.. Royal Bucks Hosp., and E. M. S.) Junkmann

J. E. H. Roberts, Oswald S. Tubbs und **Michael Bates,** *Behandlung von Pleura- und Lungeneiterung mit Penicillin.* Von 2 Fällen von Hämatothorax wurde nach prophylakt. lokaler Anwendung von Penicillin nur einer sek. mit (nicht penicillinempfindlichen) coliformen Bacillen infiziert. 12 Fälle eitriger Pleuritis besserten sich unter Aspiration u. lokaler Penicillinanwendung meist rasch. Die infizierenden Organismen waren Streptococcus viridans, gram-negative aerobe Bacillen, hämolyt. Streptokokken, Pneumokokken, nicht hämolyt. Streptokokken u. Staphylococcus aureus. Der Eiter wurde meist steril, doch machte Pleuraverdickung u. Sekret- u. Fibrinanhäufung im weiteren Verlauf mindestens Entfernung der Gerinnsel, oft jedoch Drainage u. Rippenresektion erforderlich. Bei 7 Fällen sek. infizierter tuberkulöser Pleuraempyeme waren die Ergebnisse der Lokalbehandlung wenn auch nicht dramat., so doch erfolgversprechend. Behandlungen von mit koagulasepositiven Staphylokokken infizierten Thorakoplastikwunden mit Instillationen von Penicillin waren erfolgreich, ebenso gelang die Sterilisierung eines mit aeroben Staphylokokken u. aeroben gram-negativen Diplokokken infizierten extrapleuralen Pneumothorax. Hier erschienen allerdings trotz Fortsetzung der Behandlung die aeroben Staphylokokken wieder (erworbene Resistenz der Bakterien?). Die allg. Anwendung, meist durch intramuskuläre, seltener intravenöse Dauerinfusion mit Tagesdosen von 120000 Einheiten, seltener 60000 bis 90000 Einheiten, hatte guten Erfolg bei Lungeneiterungen durch nicht hämolyt. mikroaerophile Streptokokken (7 Fälle). Metastat. Aussaat in Pleura u. Meningen wurde jedoch nicht verhütet. Mit gemischten aeroben Erregern infizierte Fälle (6) sprachen auffallend schlecht an. Ein Fall von Lungenabszeß durch Staphylococcus aureus u. Streptococcus hämolyticus, sowie einer von 2 Aktinomykosefällen reagierten gut. (Lancet **248**. 39—45. 13/1. 1945. EMS Chest Unit.) Junkmann

G. M. Findlay, J. L. Markson und **J. R. Holden,** *Untersuchungen über die Chemotherapie der Malaria in Westafrika.* I. Mitt. *Behandlung mit Chinin und Mepacrin.* Die durch *Plasmodium falciparum* bei Europäern in Westafrika bedingte Infektion läßt

sich mit Mepacrin allein ebenso wirkungsvoll behandeln wie mit Chinin allein oder mit Chinin u. Mepacrin kombiniert, wenn man in den ersten 24 Stdn. 0,8 g des Mittels gibt. Bei geringer Zahl von Parasiten im Blut kommt man auch mit 0,3 g Mepacrin aus. Tox. Nebenwrkgg. wurden nicht beobachtet, auch wenn die Behandlung 6 Monate oder länger dauerte. 26,6% der behandelten Fälle kehrten zur Behandlung zurück, doch war nicht feststellbar, ob es sich um Rezidive oder um Wiederinfektionen handelte. Auch unkomplizierte Fälle von Malaria tertiana können ohne Chinin mit Mepacrin erfolgreich behandelt werden. (Ann. trop. Med. Parasitol. 38. 139—46. 30/9. 1944.) Gehrke

Geerd Zylmann, *In vitro- und in vivo-Versuche über die hämolytischen Eigenschaften der synthetischen Malariamittel.* Die Wrkg. von Atebrin, Plasmochin u. eines noch nicht im Handel befindlichen Malariamittels x auf die Hämolyse von n. u. Malariablut wurde mit der des Chinins verglichen. Bei n. Blut zeigt Atebrin gegenüber Chinin nur schwache Hämolyse bei starker Konz., Plasmochin u. x keine Hämolyse. Analog ist das Verh. der Präpp. bei Tropica- u. Tertianablut; doch ist bei Chinin u. Atebrin die Wrkg. bei Malariablut stärker als bei n. Blut. Bei Verss. an 4 Hunden zeigte Atebrin bei 3 eine deutliche hämolyt. Wrkg.; das 4. Tier wies ein völlig negatives Verh. auf. (Dtsch. tropenmed. Z. 48. 7—18. 1/1. 1944.) Gehrke

Casparius, *Über Adrianol und seine klinische Verwendbarkeit bei der Kolik.* Zur Behandlung der Kolik bei Pferden hat sich in 820 Fällen eine 1- oder 2malige subcutane Injektion von 0,05 u. 0,1 g *Adrianol* (S. H. Boehringer, Ingelheim) bestens bewährt. (Tierärztl. Z. 1944. 35—36. Dez.) Gehrke

F. Bühler, *Zur Behandlung der Peritonsillitis mit Bismogenol.* In Fällen von entzündlicher Schwellung des lymphat. Rachenringes, bes. bei Peritonsillitis u. beginnendem Tonsillarabszeß, kann die Behandlung mit Bismogenol wegen ihres raschen Erfolges bestens empfohlen werden. (Med. Z. 1. 62—63. Nov. 1944.) Gehrke

Marius Meng, *Über die Behandlung der Dysmenorrhoe mit „Neomensyl" Wander.* Das *Neomensyl-Wander* besteht aus: 0,02 Papav. hydrochlor., 0,001 Atropin. methylbromat., 0,002 Yohimbin hydrochlor., 0,2 Dimethylaminoantipyrin. Dosierung 3mal 1 Tablette täglich, sie kann auf 2mal 2 Tabletten gesteigert werden. Von 44 Fällen schwerer dysmenorrhoischer Störungen trat bei 36 wesentliche Besserung der Beschwerden ein, u. zwar gewöhnlich etwa $^1/_2$ Stde. nach Einnahme. Rektale Applikation bietet keinen Verlust, sollte aber bei refraktären Fällen versucht werden. (Schweiz. med. Wschr. 74. 575. 27/5. 1944. Zürich, Univ., Frauenklinik.) Gehrke

R. Wernsdörfer, *Die Behandlung der Urethritis simplex des Mannes mit Pyrimal.* 17 Fälle der therapeut. sehr schwer zu beeinflussenden Urethritis simplex beim Manne konnten durch eine Stoßbehandlung von 3mal 3 Tabletten Pyrimal an 2 aufeinanderfolgenden Tagen erfolgreich behandelt werden; in 9 Fällen trat in durchschnittlich 7 Tagen Heilung ein. (Med. Z. 1. 34. Okt. 1944. Erlangen, Univ., Hautklinik.) Gehrke

E. Pendl, *Behandlung der Vergiftung durch nitrose Gase.* Nitrose Gase bewirken eine Bluteindickung u. das Auftreten eines entzündlichen Lungenödems. Bei Verss. an Katzen wurde nachgewiesen, daß der Aderlaß das wirksamste Mittel zur Bekämpfung des sich entwickelnden tox. Lungenödems ist. In dieser Zeit der Vergiftung führt eine Unterstützung des Aderlasses durch Gaben von Serum-Trockenkonserve oder Persiston-Lsg. nur zu kurzdauernder Blutverdünnung. Die Blutverdünnungsmittel sind auch ohne Aderlaß nur von kurzer Wrkg. u. ohne Einfl. auf die Ödembildung. Erst bei Fällen, bei denen die Vergiftung mehr als 15 Stdn. zurückliegt u. das Lungenödem im Abklingen ist, üben die Blutersatzfll. eine blutverdünnende u. ödemvermindernde Wrkg. aus. (Klin. Wschr. 23. 264—69. Juli 1944. Berlin.) Gehrke

G. Reimann-Hunziker, *Über den Phosphor, Phosphorverbrennungen, Vergiftungen und ihre Behandlung.* Kurze zusammenfassende Darstellung. (Protar 10. 272—75. Dez. 1944.) Junkmann

Otto Geßner, *Tödliche Vergiftung durch Eukodal (und Extr. Belladonnae) bei einem $1^3/_4$jährigen Kinde infolge Verwechslung von Arzneien in der Apotheke.* (Samml. Vergiftungsfällen 13. 11—16. Juli 1943. Halle a. d. S., Univ., Pharmakolog. Inst.) Gehrke

H. H. Kalbfleisch, *Perorale Aconitinvergiftungen.* Durch Verwechslung von Meerrettichwurzeln mit Eisenhutwurzeln waren letztere in einer Familie zur Herstellung einer Tunke verwendet worden. Alle 4 Personen, die das Gericht aßen, erkrankten an Aconitinvergiftung, eine Person, die am meisten davon zu sich genommen hatte,

starb sehr rasch, während die andern nach heftigem Erbrechen gerettet werden konnten. (Samml. Vergiftungsfällen 13. 17—20. Juli 1943. Dresden-Friedrichstadt, Stadtkrankenhaus, Patholog. Inst.) GEHRKE

Hermann Druckrey, *Tödliche medizinale Aconitinvergiftung.* Es handelte sich um die Verwechslung zweier Standgefäße in der Apotheke, von denen das eine reines Aconitinnitrat, das zweite eine Aconitinverreibung in Zucker 1: 100 enthielt. (Samml. Vergiftungsfällen 13. 21—26. Juli 1943. Berlin, Univ., Pharmakolog. Inst.) GEHRKE

Hans T. A. Haas und **W. Poethke,** *Vergiftung durch Alkaloide von Veratrum album in Baldriantinktur.* In 2 Proben von Baldriantinktur, die bei Verwendung Vergiftungserscheinungen hervorgerufen hatten, konnten im Tiervers. wie auch bei der chem. Unters. Veratrumalkaloide nachgewiesen werden. (Samml. Vergiftungsfällen 13. 3—8. Juli 1943. Leipzig, Univ., Pharmakolog. u. Pharmazeut. Inst.) GEHRKE

F. Pharmazie. Desinfektion.

S. Licht Nielsen, *Wertbestimmung von Phosphorus solutus ph. dan. 33.* Auf Grund von Verss., die zeigten, daß ENELLS Meth. nur auf empir. Grundlage beruht, u. Prüfung verschied. Abänderungen der Meth. von VIEBÖCK wird folgende Arbeitsweise empfohlen, welche die Fehler (Jodverluste während der Schüttelung oder durch Geh. an oxydierten Verbb.) vermeidet. Zu 1 g Phosphoröl werden in einem kleinen Kolben zur JZ.-Best. 3 g Na-Acetat gegeben, darauf 20 ccm 0,1nJ-Lsg. in ein kleines Becherglas abpipettiert u. dann schnell in den Kolben gegossen u. sofort 5 Min. lang geschüttelt. Das Becherglas wird sodann nachgespült u. mit 0,1n$Na_2S_2O_3$-Lsg. unter Umschütteln bis zur Entfärbung titriert. Zur Korrektur werden 0,1 ccm in Abzug gebracht. An Beispielen wird gezeigt, daß diese schnelle Meth. gute u. übereinstimmende Resultate ergibt. Tabellen. (Dansk Tidsskr. Farmac. 19. 1—16. Jan. 1945. Søborg Apotheke.) E. MAYER

Raymond N. Castle und **Charles F. Poe,** *Identifizierung einiger Barbiturate.* Von den vor kurzem in die Medizin eingeführten neuen Barbitursäurederivv. *Cyclopal* (*5-Allyl-5-cyclopentenylbarbitursäure*) (**I**), *Delvinal* (*5-Äthyl-5-[1-methyl-3-butenyl]-barbitursäure*) (**II**), *Seconal* (*5-[α-Methylpropylcarbinyl]-5-allylbarbitursäure*) (**III**) u. *Sigmodal* (*5-sek.-Amyl-5-[β-bromallyl]-barbitursäure*) (**IV**) werden zur Charakterisierung eine Reihe substituierter Benzylderivv. hergestellt. Als Beispiel ist angegeben die Darst. von [*p-Nitrobenzyl*]-*delvinal*, $C_{25}H_{26}O_7N_4$, aus 0,02 Mol **II** u. 0,04 Mol Na_2CO_3 in W. mit 0,04 Mol p-Nitrobenzylbromid in A. ($1^1/_2$ Stdn. Kochen), blaßgelbe Prismen aus Chlf., F. 131,5° bzw. 132,5°; es sind hier wie bei den folgenden Verbb. 2 korr. Schmelzpunkte angegeben, der erste auf dem MAQUENNEschen Block, der zweite im gewöhnlichen Capillarröhrchen. Weiterhin sind angegeben die *p-Chlorbenzylderivv.* von **I**, F. 110,5° u. 122°; **II**, 71, 72,5; **III**, 102, 103; u. **IV**, 91, 92; die *o-Chlorbenzylderivv.* von **I**, 101,5, 103; **II**, 101,5, 103 u. **IV**, 103, 105; die *p-Brombenzylderivv.* von **I**, 116, 119; **II**, 75,5, 77; **III**, 110, 111,5; u. **IV**, 92, 95; die *o-Brombenzylderivv.* von **I**, 108,5, 110; **II**, 100,5, 102; **III**, 94, 98; u. **IV**, 108, 115 sowie die *p-Nitrobenzylderivv.* von **I**, 181,5 Zers., 185 Zers.; **II**, siehe oben; **III**, 158, 163 u. **IV**, 172, 178. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1440—42. Sept. 1944. Boulder, Univ. of Colorado.) BEHRLE

△ **Alien Property Custodian,** übert. von: **Hermann Engelhard** und **Werner Petri,** *Oberflächenaktive Pharmazeutica.* Medikamente, die an sich nicht oberflächenakt. sind, können leicht in solche verwandelt werden, wenn man sie mit oberflächenakt. Stoffen mischt oder emulgiert. Als Beispiel für ein solches Präp. wird ein Gemisch aus 0,2 g Trypaflavin, 7,5 ccm Hexyllactat u. 100 g Staubzucker genannt. (**A. P. 2 375 905,** ausg. 15/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3882.) KALIX

△ **Dome Chemicals Inc.,** übert. von: **Irving B. Warshaw,** *Tabletten für die Herstellung von essigsaurer Tonerde.* Es werden folgende 2 getrennt hergestellten Gemische zusammengepreßt: 1. 50,6 g trockenes kryst. $Al_2(SO_4)_3$, 12,4 g trockene wasserlösl. Stärke u. 1,5 g pulverisiertes H_3BO_3. 2. 34,5 g $Ca(CH_3COO)_2$ werden fein granuliert, mit 1 g Acacia u. der nötigen Menge W. gemischt u. das Ganze getrocknet. Die aus dem Gemisch hergestellten Tabletten sind bei trockener Aufbewahrung unbegrenzt haltbar, u. es treten keine chem. Rkk. zwischen den Bestandteilen auf. (**A. P. 2 371 862,** ausg. 20/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3882.) KALIX

△ **Simon J. Nathan,** *Desinfektionsmittel. Aminoarylsulfonamide* mit einer Olefingruppe am N-Atom sind wirksame Mittel gegen Staphylokokken u. Streptokokken. Sie werden z. B. wie folgt dargestellt: 344 g Sulfanilamid werden in 800 ccm W. mit 150 g $CaCO_3$ zum Kochen erhitzt u. tropfenweise innerhalb von 4 Stdn. 77 g Allyl-

chlorid zugegeben. Dann wird abgekühlt u. das Reaktionsprod. durch Zugabe von HCl ausgefällt. Es stellt N^4-*Allylsulfanilamid* dar. (**A. P. 2 371 254**, ausg. 13/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3882.) Kalix

Government of the United States of America, übert. von: **Sanford M. Rosenthal** und **Hugo Bauer**, Washington, D.C., V. St. A., *Sulfanilamidabkömmlinge*. p-Acetylaminobenzolsulfonsäurechlorid (I) wird mit Sulfanilamid (II) umgesetzt. Z. B. löst man 25 g I u. 70 g II in einer Mischung von 150 ccm Aceton u. 150 ccm W. u. versetzt mit 10 g $NaHCO_3$. Durch Verseifen des Reaktionsprod. mit HCl erhält man *p-Aminobenzolsulfonamidobenzolsulfonamid* (III; F. 130°). In ähnlicher Weise wird I mit Sulfaniläthanolamid (F. 100°) in *p-Aminobenzolsulfonamidobenzolsulfonäthanolamid* (F. 131°) u. mit p-Aminobenzolsulfonamidomethancarbonsäure in *p-Aminobenzolsulfonamidobenzolsulfonamidomethancarbonsäure* übergeführt. Ferner kann III an der Aminogruppe mittels Formaldehydsulfoxylat durch $\cdot CH_2 \cdot SO_2Na$ oder mittels Benzylchlorid durch $\cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ substituiert werden. Bei Einw. von I auf III entsteht *p-Aminobenzolsulfonamidobenzolsulfonamid* (F. 203°). Die Verbb. sind weniger giftig u. gegen Streptokokken wirksamer als Sulfanilamid. (**A. P. 2 280 856** vom 25/6. 1937, ausg. 28/4. 1942.) Nouvel

Eli Lilly and Co., Indianapolis, Ind., übert. von: **Morris S. Kharasch** und **Otto Reinmuth**, Chicago, Ill., V. St. A., *Sulfanilamidabkömmlinge*. Man behandelt Sulfanilamid oder dessen Derivv. mit CH_2O u. Mercaptosäuren. Z. B. versetzt man eine Lsg. von 5,2 g Sulfanilamid in 100 ccm A. mit 4,5 ccm 36%ig. CH_2O, 2,5 ccm Thioglykolsäure u. 10 Tropfen 36%ig. HCl. Es entsteht ein Prod. der Formel $HOOC \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$, das in das Na-, NH_4-, Äthanolamin- oder Äthylendiaminsalz übergeführt werden kann. In ähnlicher Weise kann die Gruppe $\cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot COOH$ in die Aminogruppe von *p-Aminobenzolsulfonhydroxamid* oder *-äthanolamid* sowie von folgenden Verbb. eingeführt werden (*p-Aminobenzolsulfonamido=A*): *α-A-pyridin, 2-A-thiazol, 2-A-4-methylthiazol* u. *2-A-4-phenylthiazol*. Verwendet man β-Mercaptopropionsäure oder p-Mercaptobenzolsulfonsäure statt Thioglykolsäure, so enthalten die Endprodd. den Rest $\cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ oder $\cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *Therapeutica*. (**A. P. 2 303 698** vom 3/6. 1940, ausg. 1/12. 1942.) Nouvel

Jonas Kamlet und **Lazar Rosenthal**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Sulfanilamidabkömmlinge*. Man erhitzt 1 Mol Sulfanilamid (I) in wss. Lsg. mit mindestens 2 Mol Formaldehydsulfoxylat. Z. B. kocht man 100 g I, 100 g CH_2O-Na-Sulfoxylat u. 950 ccm W. 5—10 Min., filtriert u. füllt in Ampullen. Das entstandene Prod. hat die Formel $NaO \cdot S \cdot O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot O \cdot S \cdot ONa$. Die Verb. ist weniger giftig als I u. eignet sich zu peroraler u. parenteraler Verabreichung. (**A. P. 2 309 248** vom 4/5. 1937, ausg. 26/1. 1943.) Nouvel

Aktiebolaget „Ferrosan", Kopenhagen, *Herstellung von Sulfanilylguanidin*. Man erhitzt Acetylsulfanilylcyanamidcalcium mit einem Ammoniumsalz, wie NH_4Cl, NH_4NO_3, z. B. bis auf 190°. Das gebildete Acetylsulfanilylguanidin wird dann isoliert u. verseift. F. des Acetylsulfanilylguanidins 255—258°. (**Dän. P. 62 377** vom 21/4. 1943, ausg. 26/6. 1944.) J. Schmidt

American Cyanamid Co., New York, N.Y., übert. von: **Philip Stanley Winnek**, Riverside, Conn., V. St. A., *Sulfanilylalkylguanidin*. p-Acetylaminobenzolsulfonsäurechlorid (I) wird mit einem Alkylguanidin umgesetzt; dann wird verseift. Z. B. gibt man eine Lsg. von 2,5 g NaOH in 7 g W. zu einer Suspension von 4 g Butylguanidinsulfat in 30 g Aceton u. versetzt bei 15—20° mit 6,5 g I. Nach dem Verseifen des Reaktionsprod. mit HCl entsteht *p-Aminobenzolsulfonylbutylguanidin* der Formel $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C(NH) \cdot NH \cdot C_4H_9$. In ähnlicher Weise werden *p-Aminobenzolsulfonyl-äthyl-, -propyl-* u. *-amylguanidin* hergestellt. *Therapeutica*. (**A. P. 2 301 000** vom 18/4. 1941, ausg. 3/11. 1942.) Nouvel

△ **William M. R. Warner & Co.**, übert. von: **Gustav J. Martin** und **Marvin R. Thompson**, *Verbessertes Sulfapyridinpräparat*. Eine Verb. aus *Sulfapyridin + Glycin* ist weniger giftig als das freie Sulfapyridin. Sie ist trotzdem pharmazeut. verwendbar, denn ihre Heilwirkung ist gegenüber der der freien Base nicht vermindert. (**A. P. 2 376 795**, ausg. 22/5. 1945. Ref nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3883.) Kalix

△ **American Cyanamid Co.**, übert. von: **Philip S. Winnek** und **Richard O. Roblin jr.**, *Sulfonamidopyrimidine*. p-substituierte (Phenylsulfonamido)-pyrimidine werden dadurch hergestellt, daß man ein Benzolsulfonylhalogenid, das in der p-Stellung durch eine Aminogruppe, durch eine durch Hydrolyse, Red. oder Rk. mit NH_3 überführbare Gruppe, oder durch einen Aminrest, wie Acylamino, durch NO_2, Halogen oder eine Azogruppe substituiert ist, mit einem Aminopyrimidin behandelt. Die Rk. findet in Ggw.

einer Verb. statt, die mit Halogenwasserstoff Salze bilden u. daher den während der Rk. freiwerdenden Halogenwasserstoff binden kann. Folgende Pyrimidine können erhalten werden: *5-(N-Acetylsulfanilamido)-2.4-dioxy-*; *5-Sulfanilamido-2.4-dioxy-*; *5-(p-Nitrophenylsulfonamido)-2.4-dioxy-*; *5-Sulfanilamido-*; *4-(p-Nitrophenylsulfonamido)-*; *4-Sulfanilamido-*; *2-(p-Nitrophenylsulfonamido)-*; *2-Sulfanilamido-*; *4-(p-Nitrophenylsulfonamido)-2-methoxy-*; *4-Sulfanilamido-2-methoxy-*; *2-(p-Nitrophenylsulfonamido)-4-methoxy-*; *2-Sulfanilamido-4-methoxy-*; *2-(p-Nitrophenylsulfonamido)-4.6-dimethyl-*; *2-Sulfanilamido-4.6-dimethyl-*; *4-(p-Chlorphenylsulfonamido)-*; *5-Sulfanilamido-2-amino-*; *5-(p-Nitrophenylsulfonamido)-2-methoxy-*; *5-Sulfanilamido-2-methoxy-*; *2-Sulfanilamido-4-äthoxy-*; *2,5-Bis-(p-nitrophenylsulfonamido)-*; *2.5-Disulfanilamido-* u. *2-Sulfanilamido-5-chlorpyrimidin.* (**E. P. 555 865**, ausg. 10/9. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1422.) Roick

△ **Merck & Co.**, übert. von: **Max Tischler**, *Reindarstellung von Gramicidin.* Eine nicht angesäuerte Kultur von sporenbildenden gramicidinbildenden Bakterien wird mit mindestens 3500 Umdr./Min. zentrifugiert. Die festen Bestandteile werden dann mit wasserlösl. organ. Verbb. extrahiert, das Lösungsm. abgetrennt u. der Rückstand mit Ae. extrahiert. Der Ae. wird abgedampft u. das Prod. mit PAe. gewaschen. (**A. P. 2 365 499**, ausg. 19/12. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3884.) Kalix

Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára R. T. (Dr. Kereszty & Dr. Wolf), Ujpest, Ungarn (Erfinder: **Z. Földi** und **R. König**), *Herstellung von Vitamin B_1.* Man setzt 2-Methyl-2-formyloxy-3-halogentetrahydrofuran mit 2-Methyl-4-amino-5-(thioformamidomethyl)-pyrimidin, bes. in Ggw. von konz. Ameisensäure, bei etwa 50—70° um. (**Schwed. P. 111 453** vom 10/6. 1941, ausg. 15/8. 1944. Ung. Prior. 11/6. 1940.) J. Schmidt

G. Analyse. Laboratorium.

H. Sutton, *Anstrich und Oberflächenschutzschichten für wissenschaftliche Instrumente und Apparate.* Allg. Übersicht über die verschied. Verff. zum Korrosionsschutz von Oberflächen aus Stahl, Zinkguß, Cd, Al, Cu u. Mg unter besonderer Berücksichtigung einfacher Tauchverff. ohne Elektrolyse. (J. sci. Instruments **20**. 86—90. Juni 1943.) Hentschel

—, *Kontaktthermometer.* Kurze Beschreibung der für die Temperaturkontrolle zwischen —35 u. 400° einstellbaren elektr. Kontaktthermometer der Voss Instruments Ltd., London. (Chem. Age **51**. 545—46. 9/12. 1944.) Hentschel

J. Bannon, *MacLeod-Manometer hoher Empfindlichkeit mit Apiezonölfüllung.* Vf. beschreibt ein Manometer nach MacLeod, bei dem die Quecksilberfüllung durch eine solche mit Apiezonöl B ersetzt ist. Da letzteres aber Luft in großer Menge aufzunehmen bestrebt ist, wurde das übliche MacLeod-Manometer noch insofern abgeändert, als sich das Öl nirgendwo in Berührung mit der atmosphär. Luft befindet. Das Öl wird aus diesem Grunde nicht mittels Luftdruckes in die Meßkugel (300 ccm Inhalt) gedrückt, sondern durch einen magnet. Mechanismus. Bei Drucken von 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5} u. 10^{-6} Torr beträgt die Meßgenauigkeit 1, 2, 8 bzw. 25%. (Rev. sci. Instruments **14**. 6—10. Jan. 1943. Sidney, Austr., Univ. School of Physics.) Reusse

Sanborn C. Brown, *Kleines offenes Manometer für Vakuumanordnungen.* Das beschriebene 2 schenklige Hg-Manometer ist nur zum Teil mit Hg gefüllt; beide Schenkel sind mit Sinterglasschichten abgeschlossen, die für Gase durchlässig sind, für Hg dagegen undurchlässig. Eine sinngemäße Variante dieses einfachen Gerätes dient zur Vermeidung von Überdruckschäden bei der Füllung von Vakuumapp. aus einem Hochdruckbehälter (z. B. von Ionisationskammern, Teilchenzählern). (Rev. sci. Instruments **13**. 503—04. Nov. 1942. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) Reusse

Richard P. Krebs, Patricia Perkins, Alfred A. Tytell und **H. Kersten**, *Ein Komparator für Trübungsmessungen.* Beschreibung eines selbst hergestellten Gerätes, bes. zur Trübungsmessung an Bakteriensuspensionen mit Hilfe einer Photozelle unter Angabe von Elektronenröhrenschaltungen zwecks Konstanthaltung des Stromes für die Lichtquelle u. den Verstärker. (Rev. sci. Instruments **13**. 229—32. Mai 1942.) Hentschel

Hans Bomke, *Die Ultrazentrifuge und ihre Anwendungen.* 1. *Die technische Entwicklung der Ultrazentrifugen.* Zusammenfassender Vortrag. (Naturwiss. **32**. 185—96. Juli/Sept. 1944. Berlin-Charlottenburg.) Klever

Ralph M. Showers, *Verfahren zur Messung kleinster elektrischer Ladungen.* Das beschriebene Gerät soll die Registrierung schwacher Röntgenstrahlintensitäten ermöglichen u. enthält als wesentlichen Bauteil eine Ionisationskammer, die mit dem einen

Gitter einer Zweigitterelektrometerröhre (FP— 54) verbunden ist. Das Gerät ermöglicht die Messung einer Ladungsmenge von $1{,}5 \cdot 10^{-11}$ Coulomb (10^8 Elektronen) mit einer Meßgenauigkeit von 1%. Bei einer Erhöhung der Meßempfindlichkeit auf $1{,}5 \cdot 10^{-13}$ Coulomb (10^6 Elektronen) vermindert sich die Meßgenauigkeit auf $\pm 20\%$. (Rev. sci. Instruments **14**. 35—37. Febr. 1943. Philadelphia, Pa., Moore School of Electrical Engineering.) Reusse

Frank G. Chesley, *Kaltkathoden-Röntgenröhre.* Kurze Beschreibung einer Kaltkathoden-Röntgenröhre zur Aufnahme von Beugungsbildern, bei der Kathode u. Antikathode leicht auswechselbar sind u. außerdem mittels eines Federrohres gegeneinander justiert werden können. Das Rohr wird mittels einer rotierenden Ölpumpe evakuiert, der erforderliche Druck wird durch einen regelbaren Lufteinlaß sichergestellt. (Rev. sci. Instruments **14**. 3—5. Jan. 1943. Cambridge, Mass., Inst. of Techn., Dep. of Electrical Engineering.) Reusse

J. D. Cockcroft, *Cyclotron und Betatron.* Vf. gibt einen kurzen histor. Rückblick auf die Entw. des Cyclotrons, berichtet über prakt. Erfahrungen damit, behandelt dann das Betatron u. seine Aussichten für die Zukunft. Die Aussichten für die Erzeugung von Elektronen mit Energien in der Größenordnung der kosm. Ultrastrahlen werden im derzeitigen Entwicklungsstand wenig günstig beurteilt. (J. sci. Instruments **21**. 189—93. Nov. 1944.) Reusse

R. Fischer, *Der mikroskopische Nachweis von Feuchtigkeitsspuren, im besonderen von Krystallwasser.* Vf. beschreibt 3 verschied. Verff. für den mikrochem. Nachw. von Krystallwasser: 1. Man erhitzt die zu prüfenden Krystalle in einer Aufschwemmung von Kaliumbleijodid in Paraffinöl auf etwa 130°. Bei Ggw. von W. beobachtet man eine Entw. von Dampfblasen u. eine Gelbfärbung der um oder auf den Krystallen liegenden Kaliumbleijodidnadeln. Von 15 untersuchten organ. Lösungsmitteln stört keins. 2. Man erhitzt die zu prüfenden Krystalle in einer Carbid-Arachisöl-Aufschwemmung, es entstehen zusätzlich noch Acetylenblasen, die auch beim Abkühlen des Präp. erhalten bleiben. Organ. Lösungsmittel zeigen dieses Verh. nicht. — 3. Man erhitzt die zu prüfenden Krystalle in Paraffinöl, das einen Indicator, z.B. Bromkresolpurpur, u. P_2O_5 als Aufschwemmung enthält. Das abgespaltene W. löst das P_2O_5 u. bewirkt an dieser Stelle starke (Rot-)Färbung. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **31**. 296—301. 30/4. 1944. Graz, Univ., Pharmakognost. Inst.) Fretzdorff

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

J. Gillis, *Kritische Untersuchung der Kationenreagenzien.* In Fortsetzung einer früheren Arbeit (C. **1944**. I. 667) veröffentlicht Vf. an dieser Stelle eine Auswahl von Reagenzien für V, Nb u. Ta. In Tabellenform sind sowohl die als geeignet als auch die als ungeeignet erscheinenden Reagenzien zusammengestellt u. einer krit. Prüfung unterzogen. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **31**. 273—86. 30/4. 1944. Gand, Belgique, Labor. de Chimie analytique de l'Univ.) Fretzdorff

H. Roth, *Über Neuerungen in der mikroanalytischen Praxis.* Vf. beschreibt einen neuen Mikro-Kjeldahl-App., bei dem das mit einem Normalschliff versehene Aufschlußkölbchen gleichzeitig als Destillationskölbchen verwendet wird. An Stelle des W.-Dampfes leitet Vf. einen schwachen Luftstrom durch das Destillationskölbchen, der neben dem beim Erhitzen des Destillationskolbens entstehenden W.-Dampf zum Übertreiben des NH_3 dient, außerdem verhindern die im Kolben aufsteigenden Luftblasen etwa auftretende Siedeverzüge. — Anschließend beschreibt Vf. eine Meth. zur colorimetr. Best. von Phosphor mit Hilfe der Molybdänblaureaktion. Infolge der großen Empfindlichkeit der Rk. benötigt man für ihre Ausführung nur etwa $^1/_{10}$ der n. Mikroeinwaage, der Rest kann also für eine Stickstoffbest. nach der Kjeldahl-Meth. verwendet werden. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **31**. 287—95. 30/4. 1944. Landwirtschaftl. Versuchsstation Limburgerhof der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.) Fretzdorff

G. H. Wyatt, *Die Anwendung der Diffusion in der Mikroanalyse.* Vf. beschreibt eine Anzahl von Mikrodiffusionsmethoden u. die dazu gehörigen App. zur Best. von CO_2, NH_3, SO_2, S, Nitrat u. Nitrit. Neben anderen Methoden gibt Vf. eine genauere Beschreibung der Meth. u. des App. von Conway zur Best. des NH_3. (Metallurgia [Manchester] **30**. 329—32. Okt. 1944.) Fretzdorff

Irvin Baker und **George Martin,** *Schnellbestimmung von Aluminium in Titanpigmenten.* Man erhitzt die zu untersuchende Probe mit NaOH in einem Ni-Tiegel 5 bis 10 Min. auf dunkle Rotglut, löst die Schmelze in W., filtriert, säuert das Filtrat mit HCl an, versetzt mit H_2O_2 u. einer essigsauren Lsg. von 8-Oxychinolin u. macht schwach

ammoniakalisch. Dann löst man den abfiltrierten Nd. in HCl, gibt KBr zu, titriert unter Zusatz des Na-Salzes von Methylrot als Indicator mit $KBrO_3$-Lsg. bis zur Gelbfärbung, versetzt mit einem Überschuß von $KBrO_3$ u. titriert nach Zusatz von KJ-Lsg. u. Stärkelsg. mit Na-Thiosulfat-Lsg. bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Nach dieser Meth., die nur $1^1/_2$ Stdn. dauert, wird eine Genauigkeit von 0,06% erreicht, während die bisher übliche gravimetr. Meth. 3—4 Tage bei einer Genauigkeit von 0,14% erfordert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **17**. 488—89. 22/8. 1945. Portsmouth, Norfolk Navy Yard, Chemical Labor.) Nouvel

C. Howard Craft und **G. R. Makepeace**, *Colorimetrische Bestimmung von Aluminium in Aluminiumstahl.* Man löst den Stahl, der nicht mehr als 2% Cr enthalten soll, in einem Gemisch von HNO_3 u. $HClO_4$, verdampft zur Trockne, nimmt mit verd. HCl auf, entfernt Fe durch Ausschütteln mit Isopropyläther, oxydiert Cr durch Abrauchen mit $HClO_4$, stellt mit NH_3 auf einen p_H-Wert von 5,4 ein, versetzt mit einer aus *Ammoniumaurintricarboxylat*, Ammoniumacetat, Gelatine, Benzoesäure u. Methanol hergestellten wss. Lsg., erhitzt 10 Min. auf 90—100° u. kühlt ab. Die colorimetr. Unters. erfolgt sodann bei einer Wellenlänge von 525 $m\mu$ u. zeigt die gleichen Ergebnisse wie gravimetr. Verff. bei einer Größenordnung von 0,04—1,5% *Al* im Stahl. Andere im Stahl vorhandenen Elemente als Fe u. Cr beeinflussen die Färbung nicht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **17**. 206—10. 20/4. 1945. Burbank, Manasco Mfg. Co.) Nouvel

David Rozental und **Hallock C. Campbell**, *Photometrische Schnellbestimmung von Silicium in niedrig legierten und rostfreien Stählen.* Die Best. erfolgt in einem der üblichen Colorimeter mit HCl-HNO_3-Lsgg. u. Ammoniummolybdatlösung. Zur Verhinderung des Einfl. von Fe u. P wird NaF-Lsg. zugesetzt. Die Anwesenheit von Ni, Mo, Ta, W u. Ti stört nicht. Cr ruft eine Abweichung hervor, die proportional der Cr-Konz. ist u. sich daher mittels vorkalibrierter Kurven berücksichtigen läßt. Auf diese Weise kann man eine Einzelbest. in etwa 30 Min., 10 Bestimmungen in etwa 3 Stdn. ausführen, wobei die Genauigkeit bei Abwesenheit von Cr 0,02% u. bei Ggw. von Cr 0,04% beträgt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **17**. 222—24. 20/4. 1945. Philadelphia, Arcos Corp., Res. and Eng. Dep.) Nouvel

b) Organische Verbindungen.

Robert W. Stafford und **R. Bowling Barnes**, *Qualitative organische Analyse durch Infrarotspektroskopie.* Vf. empfiehlt die Infrarotspektroskopie zur qualitativen Unters. organ. Verbb. als eine schnelle u. Material sparende Methode. (J. opt. Soc. America **34**. 348. Juni 1944. American Cyanamid Co., Stamford, Conn.) Fretzdorff

L. J. Bradv, *Die Infrarotanalyse von Butadien.* Vf. beschreibt eine analyt. Meth. zur Unters. von 90—100% Butadien enthaltenden Gasen. Diese sehr genaue Meth. beruht auf der Auswertung der bei der Infrarotabsorption erhaltenen Werte bei einer einzigen Wellenlänge. Dieses Verf. ist möglich, weil bei der gewählten Wellenlänge Butadien nicht nur durchlässiger als die vorhandenen Verunreinigungen ist, sondern auch weil die Absorptionskoeff. der Verunreinigungen von der gleichen Größenordnung sind. (J. opt. Soc. America **34**. 348. Juni 1944. Mellon, Inst. of Industrial Res., Pittsburgh, Pa.) Fretzdorff

R. Murdin Drake, *m-Kresol in Kresylsäure.* Eine nochmalige Nachprüfung des Verf. zur Best. von m-Kresol nach Sage u. Fleck (Analyst **57**. 567. 773) ergab erneut fehlerhafte Ergebnisse im Vgl. mit der Standardmethode. (Chem. and Ind. **1944**. 320. 2/9. London, Komitee zur Vereinheitlichung der Teerprodd.-Prüfungen.) W. Wolff

H. W. Thompson und **D. H. Whiffen**, *m-Kresol in Kresylsäure.* Die quantitative Best. der Kresolisomeren gelingt rasch mittels der *Infrarotspektren*, die zwischen 12—14 μ ein kräftiges Absorptionsband aufweisen. (Chem. and. Ind. **1944**. 343. 23/9. Oxford, Physikal.-Chem. Labor. der Univ.) W. Wolff

R. Opfer-Schaum, *Zum mikrochemischen Nachweis des Glycerins.* Zur Bestimmung von kleinen Mengen Glycerin (Erfassungsgrenze 5 γ) bringt man einen Tropfen der zu prüfenden Lsg. in ein Glasröhrchen mit $KHSO_4$. Dieses Röhrchen wird in einem Metallklotz auf dem Heiztisch des Mikroschmelzpunktapp. nach Kofler auf ca. 180° erhitzt. Ist diese Temp. erreicht, bringt man über die Mündung des Röhrchens einen Objektträger, an dessen Unterseite sich einige mit 15%ig. Essigsäure verriebene Kryställchen von p-Nitrophenylhydrazin befinden. Das sich bildende Acroleinhydrazon wird durch seine eutekt. Temp. mit dem durch Auftropfen einer Acetonwassermischung aus dem überschüssigen Reagens gebildeten Acetonhydrazon identifiziert. Diese Meth. gestattet den Nachw. des Glycerins neben kleinen Mengen Zuckern u. neben viel Citronen- u. Weinsäure. Acetaldehyd abspaltende Stoffe wie Milch- u. Äpfelsäure stören nicht,

da die eutekt. Temp. des Acetaldehydhydrazons mehr als 10° tiefer liegt. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **31**. 330—36. 30/4. 1944. Innsbruck, Univ., Pharmakognost. Inst.) Fretzdorff

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

G. H. Ellis und **J. F. Thompson**, *Bestimmung von Kobalt in biologischen Stoffen mittels Nitrosokresol.* In Pflanzen oder tier. Geweben lassen sich *Co*-Mengen von 0,02—25 μg colorimetr. bestimmen, indem man die Ausgangsstoffe bei 450—650° verascht, gegebenenfalls Si entfernt, Fe mittels Dithizon herauslöst, mit einer Lsg. des Na-Salzes von *o-Nitrosokresol* (*1-Methyl-3-oxy-4-nitrosobenzol*) versetzt, das orange gefärbte Co-Komplexsalz mit Ligroin extrahiert u. die Ligroinlsg. in einem photoelektr. Colorimeter bei einer Wellenlänge von 360 mμ mißt. Die Fehlergrenze beträgt bei verhältnismäßig hohem Co-Geh. etwa 3% u. bei niedrigem Co-Geh. etwa 10%. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **17**. 254—57. 20/4. 1945. Ithaca, U. S. Dep. of Agriculture, U. S. Plant, Soil and Nutritian Labor.) Nouvel

Stanley R. Ames und **Charles R. Dawson**, *Bestimmung von Kupfer in kupferhaltigem Eiweiß.* Zur Vermeidung eines langwierigen Veraschungsverf. erfolgt die Cu-Best. auf polarograph. Wege mit einer gesätt. Calomelelektrode. Zur Herst. der zu analysierenden Lsg. wird der citronensaure Extrakt dialysiert, mit NaOH auf einen p_H-Wert von 4,0 gebracht u. mit 0,005% Fuchsin u. etwas Heptylalkohol versetzt. Das Halbwellenpotential bei 25° für Cu^{II}-Ionen in dieser Lsg., die 1—100 μg Cu in 1 ccm Lsg. enthalten soll, beträgt —0,18 Volt. Die Fehlergrenze liegt bei 3%. In der angegebenen Weise wurden Cu-Bestimmungen von Tyrosinase, Ascorbinsäureoxydase, Hämocyanin u. dem Stroma von Erythrocyten ausgeführt. Die Ergebnisse entsprechen denen nach der manometr. u. colorimetr. Methode. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **17**. 249—53. 20/4. 1945. New York, Columbia Univ., Dep. of Chemistry.) Nouvel

Leon A. Greenberg und **David Lester**, *Eine Mikromethode zur Bestimmung der Aceton- und Ketonkörper.* Die von Vff. ausgearbeitete Meth. beruht auf der Rk. mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin zur Bldg. der entsprechenden Hydrazone, der Trennung der Hydrazone durch Extraktion mit CCl_4 u. ihrer colorimetr. Best. darin. (J. biol. Chemistry **154**. 177—90. Juni 1944. New Haven, Yale Univ., Labor. of appl. Physiol.) Baertich

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Albert E. Sobel, *Quantitative Mikrochemie in klinischen Laboratorien.* Zur Ausführung von Mikroanalysen, z. B. bei der Unters. von *Blut* u. bei der Best. von P, Ca, N u. Cholesterin im *Serum*, werden u. a. Mikrocolorimeter u. photoelektr. Colorimeter benutzt, die durch Zeichnungen erläutert sind. Bei mikroanalyt. Titriermethoden haben sich Dithizon u. Dichlorphenolindophenol als Indicatoren bewährt. Weitere Verbesserungen werden durch Anwendung von Potentiometern, spektrophotometr. Colorimetern u. Polarographen sowie durch Elektrodialyse u. Elektrophorese herbeigeführt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **17**. 242—45. 20/4. 1945. Brooklyn, Jewish Hosp. of Brooklyn, Pediatric Res. Labor. and Div. of Biochemistry.) Nouvel

M. Gukelberger, *Über die Verwendbarkeit der Donaggio-Reaktion im Blutserum und über deren Eignung zum Nachweis feiner kolloidaler Vorgänge.* Die Ausführungen des Vf. zeigen, daß man mit Hilfe der modifizierten Donaggio-Rk. — setzt man zu einer wss. Thioninlsg. eine 4%ig. Ammoniummolybdatlsg. hinzu, so bildet sich augenblicklich ein Nd., der infolge seines großen spezif. Gewichts sich rasch zu Boden setzt — feine koll. Vorgänge im Blutserum erfassen kann. Die Schutzkolloidwrkg. des Blutserums stellt somit eine biolog. Größe dar, die wie die Senkungsrk. von vielerlei Faktoren abhängt. (Helv. med. Acta **6**. 553—57. 1939. Bern, Univ., Med. Klinik.) Baertich

J. F. McClendon, *Die Mikrobestimmung der flüchtigen Fettsäuren im Blut.* Zur Best. der flüchtigen Fettsäuren wird entweder direkt dest., bzw. mit Dampf dest. oder aus einer gesätt. $MgSO_4$-Lsg. heraus destilliert. Diese Methoden erfordern viel Substanz. Zur Herst. von Destillationskurven sind ebenfalls größere Mengen Blut, als im allg. vorhanden, notwendig. Mit der vom Vf. entwickelten Meth. (Einzelheiten vgl. Original) ist nur 1 ccm Blut erforderlich. (J. biol. Chemistry **154**. 357—60. Juli 1944. Philadelphia, Hahemann Med. Coll., Labor. of Phys.) Baertich

A. Jordi und **F. Leuthard**, *Sulfatbestimmungen im Urin zur Frühdiagnose der Benzolvergiftung.* Vff. hatten als oberen Grenzwert bei Sulfatbestimmungen bei Personen, die nicht mit Benzol in Berührung kamen, Werte von 20% als Norm festgestellt. Bei Beschäftigung mit Benzol treten deutliche Zunahmen auf. Große Unterschiede lassen

sich sicher aufdecken, feinere jedoch nicht. Oft findet man bei Personen, die gefährlichen Konzz. ausgesetzt sind, Werte unter 20%. Diese Ergebnisse decken sich mit denen von Gueffroy u. anderen. Allg. kann man sagen, daß die Sulfatbest. einen diagnost. Wert erhält, wenn ein Arbeiter dauernd mittleren oder hohen Konzz. von Benzoldämpfen ausgesetzt ist. Bei Unters. des Harns unmittelbar nach der Arbeit u. am Ende der Woche wird man eher eine Erhöhung finden. (Helv. med. Acta 6. 652—57. 1939. Zürich, Univ. Labor. Med. Klinik; Luzern, Unfallvers.-Anst.) Baertich

J. Kühnau und **K. Gaede**, *Eine einfache Methode zur Bestimmung der Nicotinsäure im Harn.* Die Meth. beruht auf einer Verbesserung der Rk. von König, nach der Pyridin u. seine Derivv. nach Spaltung des Rings mit Bromcyan bei Kupplung mit einem geeigneten Amin colorimetr. bestimmbare Farbstoffe liefern. Wichtig war die Entfärbung der biolog. Fll. u. Extrakte, die nach vielen Vorverss. durch frischgefälltes Lanthanhydroxyd in Ggw. von etwas A., der Verluste durch Adsorption hintanhielt, erzielt wurde. Zur Kupplung eignete sich besser als Anilin das Na-Salz der gut haltbaren u. gut reinigbaren *2.5-Naphthylaminsulfonsäure* (*Dahlsche Säure*). Die Freisetzung der Nicotinsäure durch alkal. Hydrolyse ist zur Vermeidung von Fehlresultaten erforderlich. Trigonellin als Ausscheidungsprod. aufgenommener Nicotinsäure wird durch die Best. nicht erfaßt, da die N-Methylgruppe gegenüber den angewendeten Laugenkonzz. stabil ist. Die erhaltenen Farbstoffe lassen sich nach Sättigung mit NaCl mit Phenol ausschütteln. Colorimetrieren im Stufenphotometer mit Filter S 47 unter Ablesung 30 Min. nach der Farbentwicklung. Das Beersche Gesetz ist unter diesen Bedingungen gültig. Grenze der Nachweisbarkeit 0,5 γ. (Klin. Wschr. 23. 332—34. Aug./Sept. 1944. Hamburg, Hans. Univ., Physiol.-chem. Inst.) Junkmann

---

Licentia Patent-Verwaltungs-G. m. b. H., Berlin (Erfinder: **V. Duffek**), *Glätten von Abdruckfilmen von metallischen Oberflächen für elektronenmikroskopische Untersuchungen.* Die bis zu etwa 500 Å starken Kollodiumfilme werden zunächst kurz in eine Fl. mit geringer Oberflächenspannung (A.), u. dann in eine solche mit großer Oberflächenspannung, wie dest. W., getaucht. Die Reliefstruktur der Filme wird hierbei nicht verändert. (**Schwed. P. 111 193** vom 28/4. 1943, ausg. 18/7. 1944. D. Prior. 29/4. 1942.) J. Schmidt

Licentia Patent-Verwaltungs-G. m. b. H., Berlin (Erfinder: **V. Duffek**), *Ablösen von Kollodiumfilmen von metallischen Gegenständen für elektronenmikroskopische Untersuchungen.* Kollodiumfilme bis zu 500 Å werden von den metall. Gegenständen durch anod. Behandlung in solchen Lsgg. abgelöst, die die betreffenden Metalle nicht angreifen. Für Fe, Cu u. Cu-Legierungen eignen sich alkal. reagierende Lsgg., bes. Na-Succinatlsgg., für Zn, Al u. Mg Boraxlsgg., gegebenenfalls mit Zusatz von Aminobenzoesäure. Das Ablösen dauert etwa 1 Sekunde. Die Metalloberflächen werden bei dieser Arbeitsweise im Gegensatz zur bisher verwendeten Säurebehandlung nicht verändert. (**Schwed. P. 111 194** vom 28/4. 1943, ausg. 18/7. 1944. D. Prior. 29/4. 1942.) J. Schmidt

△ **Consolidated Engineering Corp.**, übert. von: **Wladimir M. Zaikowsky**, *Gasanalyse.* In einem geschlossenen Leitungssyst. wird eine Komponente des Gemisches durch Ausfrieren entfernt. Es wird z. B. fl. Sauerstoff angewandt, um aus Erdgasen oder Auspuffgasen CO_2 zu entfernen. (**A. P. 2 370 703**, ausg. 6/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 2911.) Kalix

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Edward G. Scheibel und **Donald F. Othmer**, *Nomogramme für die mittleren Gefällekräfte bei Diffusionsproblemen.* Für den Entwurf großtechn. App. werden Nomogramme aufgestellt, um die bei verschied. Diffusionsvorgängen auftretenden mittleren Gefällekräfte zu ermitteln. Die Benutzung der Nomogramme verlangt die vorhergehende Berechnung von 2 Größen, U u. S, die Funktionen der gegebenen Endkonzz. u. Gleichgewichtsbedingungen in dem betreffenden Syst. darstellen. Die Wahl des geeigneten Nomogramms hängt von den relativen Werten für U u. S ab. Durch die Benutzung der angegebenen Nomogramme wird die Anwendung einer von den Vff. früher aufgestellten Formel für die konstruktive Ausführung bei Diffusionsvorgängen, wie Gasabsorption, Flüssigkeitsextraktion u. Dest. sehr vereinfacht. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 1200—08. Okt. 1942.) Hentschel

R. T. Armstrong und **Karl Kammermeyer**, *Auslaugen im Gegenstrom. Graphische Bestimmung der erforderlichen Einheiten.* Vff. geben ein einfaches graph. Verf. an, um

die erforderliche Anzahl von Einheiten bei einer Auslaugeanlage mit Gegenstrom zu bestimmen, das wahrscheinlich genauer als die bisher beschriebenen ist, weil es den Einfl. der Adsorption des gelösten Stoffes durch den festen, auszulaugenden Stoff u. den Einfl. einer unvollständigen Mischung zwischen der Lsg. u. vom festen Stoff zurückgehaltenen Resten derselben berücksichtigt. Erläuterung durch das Beispiel der Herst. von Natronlauge aus CaO u. Na_2CO_3. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **34**. 1228—31. Okt. 1942.) Hentschel

Werner Matz, *Die Theorie der spezifischen Austauschhöhe beim Stoffübergang zwischen zwei Phasen.* Zum besseren Verständnis der im amerikan. Schrifttum verwendeten spezif. Austauschhöhe (H. T. U. = height of one transfer unit) werden die theoret. Grundlagen mehr vom physikal. als vom rein mathemat. Standpunkt aus entwickelt. Hierbei zeigt sich, daß der Wärmeaustausch in einem Röhrenapp. durch dieselben Ähnlichkeitskenngrößen gekennzeichnet wird wie der Stoffaustausch zwischen 2 Phasen in einer Säule. Auf diesen Kenngrößen fußend, werden die Begriffe der „spezif. Austauscheinheit" u. der „spezif. Austauschhöhe" abgeleitet. An Hand von Diagrammen werden die Beziehungen zwischen den Einzelfilmhöhen u. den Gesamtbezugshöhen nach der Colburnschen Zweifilmtheorie für die Rektifikation entwickelt u. der Gebrauch des Bezugshöhenverf. zur Deutung von Versuchsergebnissen einer Extraktion eines Benzoesäure-Toluol-Gemisches durch W. gezeigt. (Z. Ver. dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. **1944**. 21—26.) Hentschel

C. F. A. Roberts, *Eine kriegsbedingte improvisierte Destilliervorrichtung.* Für die kontinuierliche Herst. von dest. W. wird eine einfache, leicht selbst herzustellende Vorr. (Abb.) mit automat. W.-Zufuhr durch ein einfaches Überlaufventil beschrieben. (Chem. and Ind. **1944**. 405. 25/11.) Hentschel

---

△ **Alien Property Custodian,** übert. von: **Jacques Fernand Henricot,** *Auskleidung von Schlagkreuzmühlen.* Die Innenseite des röhrenförmigen App. ist mit T-förmigen Metallkörpern versehen. Die Maße dieser Metallkörper u. der Schlagkörper sind so eingerichtet, daß sie mit den Innenwänden nicht in Berührung kommen. (**A. P. 2 367 464**, ausg. 16/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 2912.) Kalix

△ **Sherwood Refining Co.,** übert. von: **Walter E. Keck,** *Flotation nichtmetallischer Erze.* Bei der Flotation nichtmetall. Erze setzt man dem Schaum „Mahogany-Sulfonate" entweder allein oder im Gemisch mit anderen bekannten Flotationsmitteln zu. (**A. P. 2 373 688**, ausg. 17/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 2912.) Kalix

△ **Sylvania Industrial Corp.,** übert. von: **Justin Zender,** *Dialysenmembrane.* Eine Membrane aus einer organ. hydrophilen Substanz wird zuerst mit der wss. Lsg. eines anorgan. Cu-Salzes behandelt u. dann mit der wss. Lsg. eines anorgan. Ferrocyanides, so daß sich innerhalb derselben eine Schicht Cu-Ferrocyanid bildet. Das Verf. wird wiederholt, bis eine Vielzahl von Schichten innerhalb der Membran entstanden ist. Zur kontinuierlichen Ausübung des Verf. wurde eine besondere App. konstruiert. (**A. P. 2 361 000**, ausg. 24/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1578.) Kalix

△ **General Motors Corp.,** übert. von: **Wm. P. McDorman,** *Filterbatterie.* Die Batterie besteht aus einer größeren Anzahl von Filtern, die serienweise miteinander verbunden sind. Jedes Filter ist mit einem Rührer versehen. Die Filter sind außerdem so konstruiert, daß beide Seiten stets naß sind, um auf diese Weise die Verstopfung zu vermeiden. (**A. P. 2 363 188**, ausg. 21/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 2911.) Kalix

△ **Standard Oil Co. of Ohio,** übert. von: **Robert E. Burk,** *Regenerieren von Katalysatoren.* Die Katalysatoren, z. B. Al u. Cr im Verhältnis 80 : 20 u. von Geltypstruktur, werden in dünnen Schichten ausgebreitet u. zuerst durch Überleiten von O-haltigen Gasen über die Oberfläche zwecks Oxydation des C behandelt. Hierauf wird der C im Innern durch Hindurchleiten durch die Schicht oxydiert. Die aus der Oxydation dieses C freiwerdende Wärme wird durch zusätzliche O-haltige Gase, die in direkter Berührung zwischen den Schichten u. quer durch die Oberfläche der Katalysatoren passieren, abgeführt. Ein App. hierfür wird beschrieben. Das Verf. bietet Vorteile, wenn die Rk. adiabat. oder exotherm. ist. (**A. P. 2 371 148**, ausg. 13/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3422.) Hauswald

△ **U. S. Government,** übert. von: **Joseph J. Fahey, Michael Fleischer** und **Wm. W. Rubey,** *Mischung zum Löschen von Magnesiumbränden.* Tuffe u. vulkan. Asche werden gemahlen oder gestampft, bis sie eine Korngröße besitzen, die ein 200—210-Maschensieb passiert. Auch größere Teilchen können der Mischung zugesetzt werden, um die Verglasung beim Gebrauch zu verhüten. (**A. P. 2 368 209**, ausg. 30/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3936.) Kalix

III. Elektrotechnik.

Bror Hansson, *Die dielektrischen Eigenschaften von ölgetränkter Papierisolation in Hochdruckkabeln.* Dem Durchschlag von ölgetränktem Isolierpapier in Kabeln, Transformatoren u. Kondensatoren geht ein allmählicher Temp.-Anstieg sowie eine Gasbldg. voraus. Vf. beschreibt zwei Laboratoriumsverss., die diese Erscheinungen sichtbar machen. Die Anschauung, daß der Durchschlag u. seine Einleitung eine Folge gasförmiger Einschlüsse im Dielektrikum (Öl) sei, lehnt Vf. ab. Er nimmt vielmehr an, daß leichtflüchtige fl. Verunreinigungen des Öles (z. B. W.) bis an den Verdampfungspunkt erwärmt werden u. dann bei weiterer Erwärmung kleinste Dampfeinschlüsse liefern, deren Ionisation zum Durchschlag führt. Setzt man das Öl unter hohen Druck, dann wird diese Verdampfung infolge der erhöhten Wärmekapazität herabgesetzt. Auf die in Zukunft nach Ansicht des Vf. noch zunehmende Bedeutung des Hochdruckkabels für Höchstspannungen wird bes. hingewiesen. (ASEA Journal [Västeras] **1939.** 125—27. Sep.) REUSSE

A. M. Robertson, *Elektrische Isolierung mit Glasfasern.* (Vgl. C. **1944.** II. 1215.) Allg. Beschreibung der Glasfäden als nicht hygroskop. Material, das bei hohen Tempp. benutzt werden kann, hohe therm. Leitfähigkeit, große Zugfestigkeit u. guten Raumfaktor besitzt u. dauerhaft ist. Der *Alkali*geh. des Rohstoffglases verringert seine Schmelztemp. u. Viscosität, *CaO* sowie die *Oxyde von Mg, Zn, Ba* u. a. wirken als Flußmittel u. setzen die Empfänglichkeit für die Verwitterung herab, *Borax* erhöht die Widerstandsfähigkeit gegen die Verwitterung u. erteilt dem Glase einen niederen Ausdehnungskoeff., *Tonerde* verbessert sowohl diese Eigg., als auch die Verarbeitbarkeit durch Minderung der Entglasungsneigung. Erfahrungen mit Glasfädenisolierungen werden kurz mitgeteilt mit besonderer Berücksichtigung der Imprägnierungen. — Von anderen Anwendungen der Glasfädenfertigungen wird das Filtrieren zur Luftreinigung erwähnt, wozu die Fasern mit viscosem Öl versehen werden. In loser Form dient das Glasfasermaterial bekanntlich zur Hitze- u. Kälteisolierung u. Schalldämmung. (Steam Engr. **12.** 261—62. Juni 1943.) FREYTAG

△ **Westinghouse Electric & Manufacturing Co.,** übert. von: **Carl C. Hein,** *Kupferoxydgleichrichter.* Die oxydierte Oberfläche wird mit einer Suspension von koll. Graphit überzogen. Als Suspensionsträger dient ein Erdöl mit hohem Flammpunkt. Das Öl wird dann abgetrieben u. eine Metallschicht auf den Graphit aufgebracht. (**A. P. 2 359 107,** ausg. 26/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39.** [1945.] 1602.) HAUSWALD

△ **National Carbon Co.,** übert. von: **Erwin A. Schumacher** und **Geo. W. Heise,** *Elektrolytische Zelle.* Mindestens eine der Elektroden besteht aus porösem Material, das von einer Vielzahl von untereinander verbundenen Kanälchen durchzogen wird. Die Länge dieser einzelnen Kanälchen beträgt mindestens das 7fache ihres Durchmessers. Die Zelle besitzt Mittel zum Abziehen des Elektrolyten durch diese Elektrode. Die Oberfläche dieser Elektrode wird mit einem dünnen Isoliermaterial überzogen, das gegen den Elektrolyten durchlässig ist. Diese Anordnung verstärkt die elektrolyt. Wrkg. u. verhindert die Rückdiffusion. (**A. P. 2 358 419,** ausg. 19/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39.** [1945.] 1360.) HAUSWALD

United States Rubber Co., New York, N.Y., V. St. A. (Erfinder: **A. W. Bull** und **G. G. Havens**), *Heizelement für transportable Heizapparate, besonders elektrische Heizkissen,* bestehend aus einer elektr. leitenden Kautschukschicht, z. B. aus 100 (Teilen) Kautschuk u. 85 Acetylenruß, 15 ZnO u. den üblichen Mengen an Vulkanisationsmitteln, Alterungsschutzstoffen u. dgl., u. einem Gerippe aus einem nicht metall. biegsamen Werkstoff, bes. Textilstoffen oder Papier, die fest miteinander verbunden sind. (**Schwed. P. 111 017** vom 22/4. 1941, ausg. 27/6. 1944. A. Prior. 24/4. 1940.) J. SCHMIDT

Licentia Patent-Verwaltungs-G. m. b. H., Berlin, *Elektrischer Salzbadofen.* Die Tiegelöfen weisen außen eine Induktionsspule auf u. enthalten innen metall. Glieder, die durch den durch die Spulen gehenden Strom induktiv aufgeheizt werden. (**N. P. 68 194** vom 21/4. 1942, ausg. 14/8. 1944.) J. SCHMIDT

Robert Bosch G. m. b. H., Stuttgart, *Elektrischer Kondensator mit mindestens einer mit einem leitenden Belag versehenen Stirnseite, an den mindestens ein Anschlußdraht angeschlossen ist.* Der Anschlußbelag besteht aus einer unmittelbar auf den Kondensatorkörper vor dessen Tränkung aufgebrachten porösen Metallschicht größerer Flächenausdehnung u. aus einer auf diese Schicht aufgebrachten Verstärkungsschicht kleinerer Flächenausdehnung, an welcher der Anschlußdraht angebracht ist. (**Schwz. P. 231 594** vom 20/11. 1942, ausg. 1/7. 1944. D. Priorr. 10/12. 1941, 19/6. u. 22/6. 1942.) STREUBER

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Elektrolytkondensator, der in einem Metallgefäß untergebracht ist, das durch einen scheibenförmigen Körper aus Isolierstoff abgedichtet ist, wobei die Scheibe eine Öffnung besitzt, durch welche eine Elektrode flüssigkeitsdicht und isoliert von dem Gefäß nach außen geführt ist.* (**Schwz. P. 231 348** vom 21/7. 1942, ausg. 16/6. 1944. Holl. Prior. 24/7. 1941.) STREUBER

Telefonaktiebolaget L. M. Ericsson, Stockholm (Erfinder: **M. Voss** und **A. E. Haettner**), *Elektrisches Feldkabel mit einer halbleitenden abschirmenden Umhüllung.* Das Leitvermögen der Halbleiterschicht soll größer sein als der Wert, der den größten Ableitungsverlust durch Ströme ergibt, die im Leiter vom Kern nach außen über eine Kapazität strömen, u. zwar soll das Leitvermögen mindestens den Wert erreichen, der die größte Widerstandserhöhung auf Grund der im Kabel in der Längsrichtung auftretenden Induktionsströme ergibt. Die Halbleiterschicht besteht vorteilhaft aus einer Mischung aus Kautschuk u. Kienruß u. wird am äußeren Umfang des Gesamtleiters angebracht. (**Schwed. P. 111 188** vom 22/10. 1942, ausg. 18/7. 1944.) J. SCHMIDT

Standard Telefon og Kabelfabrik A/S, Hovind, Norwegen, *Elektrisches Kabel mit gefalztem Metallmantel.* Während des Falzens wird in die Falznut ein Stoff mit bes. niedrigem Diffusionskoeffizienten als Dichtungsmittel in Form von einem Band, einem Draht oder einer Schmelze, vorteilhaft jedoch aufgesaugt in einem fasrigen Stoff, wie Garn, Glas, Asbest, Textilien oder Papier, bes. Kreppapier, eingeführt. Als Dichtungsmittel eignen sich bes. Polyisobutylen (Oppanol) u. Polyäthylensulfid (Thiocol) oder Mischpolymerisate von Isobutylen u. Butadien. (**N. P. 68 246** vom 15/4. 1942, ausg. 28/8. 1944.) J. SCHMIDT

△ **Ernest L. Dinning jr.,** *Keramisches Isoliermaterial.* Zur Erniedrigung des elektr. Leistungsverlustes von keram. Material wird der Steatitblock, der auf die erforderliche Größe gebracht worden ist, in kohlenstoffhaltiger Atmosphäre auf 1500—2300° F (816—1260° C) erhitzt. An Stelle der Einführung gasförmiger KW-stoffe oder unvollständig verbrannter Gase kann auch der Steatitblock in einem Graphittiegel oder in Graphit oder bevorzugt in einem Graphitformkasten erhitzt werden. Die elektr. Eigg. dieses weißen oder grauen Prod. sind ausgezeichnet. (**A. P. 2 350 088,** ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39.** [1945.] 1522.) HAUSWALD

Patentverwertungs-G. m. b. H. „Hermes", Berlin (Erfinder: **G. Ziegler** und **H. Appold**), *Elektrisches Isoliermaterial aus Glasgewebe, besonders aus Glasseidengewebe, mit einer mittels Bindemittel darauf befestigten Schicht aus Glimmerstückchen, Glasfolie oder dergleichen.* Als Bindemittel wird Wasserglas mit einem Weichmacher, bes. Naphthensäure, in Menge von etwa 10% der Wasserglasmenge verwendet. (**Schwed. P. 111 540** vom 2/8. 1943, ausg. 22/8. 1944. D. Prior. 4/8. 1942.) J. SCHMIDT

△ **Bell Telephone Laboratories, Inc.,** übert. von: **Carl J. Christensen** und **Howard Christensen,** *Elektrische Widerstände und ähnliche Körper.* Zur Herst. der Widerstände wird feinzerkleinertes, widerstandsfähiges Material, wie *Oxyde von Mn, Ni, Co* oder *Cu* mit einem polymeren Methacrylat, wie *Isobutyl-, Butyl-* oder *Methylmethacrylat,* einem plastifizierenden Mittel, wie Phthalat, bes. *Dimethylphthalat,* u. einem Lösungsm., bes. einem ungiftigen u. nicht entflammbaren Mittel, vermischt. Die Mischung wird granuliert u. die Granalien in die gewünschte Form gebracht. Der Körper wird dann auf eine Temp. erhitzt, die nicht höher ist als der niedrigste Sinterpunkt des widerstandsfähigen Materials, um die Methacrylate zu depolymerisieren u. die Monomeren u. das plast. machende Mittel abzutreiben. Hierauf wid die Erhitzung bis zum Sintern des Widerstandes fortgesetzt. (**A. P. 2 358 211,** ausg. 12/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39.** [1945.] 1362.) HAUSWALD

Karl Biefeld, Bad Freienwalde, Oder, und **Deutsche Ton- und Steinzeug-Werke A.G.,** Krauschwitz-Oberlausitz, *Unmetallische elektrische Widerstandsmasse.* Sie besteht (zum größten Teil) aus einem Gemisch von ineinander gelösten Stoffen des Spinelltyps u. kann einen Geh. an einem oxyd., die Sinterung fördernden Flußmittel aufweisen, welches keinen wesentlichen Einfl. auf die Betriebseigg. der M. ausübt. (**Schwz. P. 231 335** vom 10/1. 1941, ausg. 1/6. 1944.) STREUBER

△ **Westinghouse Electric & Mfg. Co.,** übert. von: **Edward G. F. Armott,** *Starterelektrode.* Die in den elektr. Entladungseinrichtungen benutzte Elektrode wird aus unebenen Graphitflächen hergestellt, die mit B_4C überzogen sind (**A. P. 2 358 615,** ausg. 19/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39.** [1945.] 1361.) HAUSWALD

Accumulatoren-Fabrik A.-G., Berlin, *Herstellung von veredeltem Batteriebraunstein aus Rohbraunstein.* Der getrocknete u. staubfein (DIN-Sieb 100) gemahlene Rohbraunstein wird mit der gleichen bis anderthalbfachen Gewichtsmenge warmer konz. H_2SO_4

zwecks Herauslösung der Begleitstoffe behandelt. Um größere Mengen SiO_2 zu entfernen, setzt man hierbei CaF_2 zu. Anschließend behandelt man mit der 20fachen Menge warmem W., eventuell mehrmals. Schließlich wird bis auf etwa 3,5% Hydratwasser getrocknet. Der so gereinigte Braunstein weist gegenüber dem üblicherweise gereinigten Braunstein eine höhere Voltspannung auf. Diese fällt auch weit langsamer als bei Elementen mit auf bekannte Weise gereinigtem Braunstein. (**N. P. 68 115** vom 20/4. 1943, ausg. 24/7. 1944. D. Prior. 27/4. 1942.) J. SCHMIDT

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Erfinder: **J. L. H. Jonker** und **B. O. M. Gall**), *Elektrische Entladungsröhre mit Elektrodensystem.* Das aus Kathode u. mindestens einer Hilfselektrode bestehende Syst. enthält mehrere elektr., konzentr. zueinander angeordnete Leiter mit dazwischen liegenden Isolierschichten. Das Ganze wird dann durch Hämmern, Ziehen o. dgl. auf den gewünschten Durchmesser gebracht, worauf man auf einem Teil des Umkreises eine oder mehrere der äußeren Leiterschichten mit den dazwischen liegenden Isolierschichten entfernt. Der so freigelegte Teil des inneren Leiters wird vorteilhaft mit Erdalkalioxyd oder einem anderen leicht Elektronen emittierenden Stoff überzogen. Als Leitermetalle dienen vor allem Ni, W, Mo, als Isolierstoffe MgO oder MgO, BeO, ZrO_2. Man kann so Kathode u. Zwischenelektrode auf sehr kleinen Raum vereinigen, was bes. für Kurzwellenröhren von Bedeutung ist. (**Schwed. P. 111 400** vom 13/11. 1943, ausg. 8/8. 1944. Holl. Prior. 13/11. 1942.) J. SCHMIDT

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Erfinder: **C. F. Veenemans**), *Elektrische Entladungsröhre mit ein oder mehreren Sekundärelektroden.* Die auf der Kathode entstehenden Primärelektronen werden auf einer gekrümmten Bahn zur Sekundäremissionselektrode gelenkt, von der dann die Sekundärelektronen zur Anode gelangen. Um eine schädliche Erhitzung der Sekundärelektrode zu verhindern, werden die Primärelektronen an einem Schirm aus Metallgeweben oder Metallnetz, nicht aber an einem massiven Schirm reflektiert. Der Schirm ist vorzugsweise ein parabol. gewölbter Halbzylinder. Die Kathode selbst ist dann im Brennpunkt des Reflexionsschirmes angeordnet. (**Schwed. P. 111 776** vom 16/4. 1943, ausg. 12/9. 1944. Holl. Prior. 17/4. 1942.) J. SCHMIDT

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, *Elektrische Entladungsröhre mit gerichtetem Elektronenbündel.* Man richtet die von der Kathode ausgehenden Sekundärstrahlen, indem man sie durch ein ferromagnet. Rohr mit unsymm. Magnetfeld (ein Pol an der mit der Kathode abschneidenden Rohrkante) leitet. Das Rohr ist entweder selbst ein permanenter Magnet oder von außen von einer stromdurchflossenen Spule umgeben. Die Kathode soll konkav gegen das Rohr gewölbt sein. (**N. P. 68 249** vom 2/7. 1941, ausg. 28/8. 1944 u. **Dän. P. 62 590** vom 1/7. 1941, ausg. 21/8. 1944. Holl. Prior. 3/7. 1940.) J. SCHMIDT

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, *Strahlungsquelle, bestehend aus einer elektrischen Entladungsröhre und einem luminescierenden Stoff.* Um in einer Strahlungsquelle ultraviolette Strahlen im Bereich 2700—3000 Å zu erzeugen, wird in der Entladungsröhre eine luminescierende Schicht, die CeF_3 enthält, angeordnet. Daneben können noch Fluoride von Y, Th, Zr, Hf oder der seltenen Erden oder Doppelfluoride dieser Stoffe mit vorhanden sein. Z. B. wird LaF_3 mit 0,1—10% CeF_3 oder AlF_3 mit 0,24—12% CeF_3 verwendet. Die Röhre selbst ist mit Gasen oder Metalldämpfen (Hg, Cd, Zn, As) gefüllt. Das Glas der Röhre wird so gewählt, daß es Strahlen mit weniger als 2700 Å nicht durchläßt. (**N. P. 67 999** vom 2/7. 1942, ausg. 26/6. 1944.) J. SCHMIDT

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Erfinder: **L. A. L. Esseling** und **W. C. van Geel**), *Sperrschichtzelle für Gleichrichter.* Auf einer Trägerplatte aus Al wird eine Se-Schicht als Anode aufgebracht, darüber kommt die Sperrschicht u. über diese die Kathode aus einer Legierung aus Cd, Bi u. Sn. Die Sperrschicht besteht aus 2 Lagen von verschied. Isolierstoffen, die so ausgewählt werden, daß beim Auftragen der 2. Schicht die 1. nicht wieder gelöst wird. Dazwischen wird ein Gitter angeordnet. Z. B. wird die 1. Sperrschicht durch Aufspritzen einer Lsg. von Polystyrol in Bzl. aufgetragen. Als 2. Sperrschicht können z. B. verwendet werden Lsgg. von Schellack in A. oder Ketonen, von Canadabalsam in Terpentinöl, von Chlorkautschuk in Xylol, Toluol oder Aceton oder von Phenolformaldehydkondensationsprodd. in A. oder von modifizierten Phenolharzen in Bzl.-KW-stoffen. Das Gitter besteht aus einer etwa 0,5 μ starken Schicht von aufgedampftem Cu. Die Isolierschichten sollen etwa 1,5 μ stark sein. (**Schwed. P. 111 844** vom 3/7. 1941, ausg. 19/9. 1944. Holl. Prior. 3/7. 1940.) J. SCHMIDT

Süddeutsche Apparate-Fabrik G. m. b. H., Nürnberg (Erfinder: **M. Wagner**), *Selengleichrichter*, gek. durch einen Zusatz von J_2O_5 zum Se, wodurch das Leitungsvermögen des Se verbessert wird. Die Zufügung des J_2O_5 erfolgt zum geschmolzenen Se unter Umrühren. (**Schwed. P. 111 698** vom 18/10. 1943, ausg. 5/9. 1944. D. Prior. 13/11. 1942.) J. Schmidt

IV. Wasser. Abwasser.

Wilhelm Heckmann, *Kühlwasseraufbereitung.* Durchgeführte Unterss. u. Betriebserfahrungen lehren, daß die CO_2 beim W.-Verrieseln im Kühlturm während des Umlaufs bis auf 1—2 mg/l ausgewaschen wird, d. h. bei mittlerer Kühlwassertemp. können nur 8—10° d Carbonathärte in Lsg. gehalten werden. Dies ist bei der Berechnung der Löslichkeitsgrenzen u. Anreicherungsmöglichkeit der Steinbildner vor allem zu berücksichtigen, da die Carbonathärte bei der Bekämpfung der Steinschwierigkeit die Hauptrolle spielt. Letztere kann durch HCl-Zusatz (nur bei Carbonathärten bis 6° d brauchbar, da die entstehenden Chloride das W. sonst zu aggressiv machen) u./oder Kalkbehandlung (auch im Schnellverf.) erfolgen. Hierzu sind Einzelheiten gebracht u. einige Anleitungen zur Ausführung der W.-Aufbereitung gegeben. Bei unmittelbarer Gaskühlung sind die genannten Verff. oft unzureichend, u. die W.-Aufbereitung muß durch Basenaustausch erfolgen. Für die Algenbeseitigung aus Kühltürmen u. Rohrleitungen bewährt sich der Zusatz von Cu-Salzen oder freiem Cl zum Wasser. (Stahl u. Eisen 64. 682—84. 26/10. 1944.) Pohl

G. S. Irving, *Warum Kesselstein am Metall haftet.* Auf Grund eigener u. fremder Erfahrungen bzw. theoret. Überlegungen über die Haftung von Kesselstein u. anderer Stoffe auf Metall gibt Vf. folgende Antworten auf einige prakt. Kesselbetriebsfragen: Da die Löslichkeit von $CaSO_4$ der Temp. umgekehrt proportional ist, scheidet sich Gips aus dem dem Metall nächsten u. heißesten Flüssigkeitsfilm zuerst in koll. Form aus, wobei die vom Metall absorbierten Ca- bzw. SO_4-Ionen als Krystallisationskeime wirken u. die erstabgeschiedenen $CaSO_4$-Krystalle ihrerseits die weitere Krystallisation begünstigen, so daß die Kesselsteinschicht wächst. Beim Kesselstillstand setzen sich darauf noch die Schwebestoffe ab, so daß bei täglich nur 10 std. Kesselbetrieb mehr Kesselstein als bei ununterbrochener Arbeitsweise entsteht. Die Kesselsteinhärte nimmt mit der Zeit zu u. hängt von der gegenseitigen Anordnung der Krystallatome im Kesselstein ab; sie, ebenso wie die Metallart, beeinflussen die Kesselsteinhaftung. Im allg. erweist sich die Härteminderung des Kesselsteins als so schwierig, daß die Verhütung seiner Entstehung eher angestrebt werden sollte. Feste Ca-Carbonate u. -Phosphate werden vorwiegend in Krystallform als Schlamm niedergeschlagen, wobei die richtige W.-Behandlung, durch Absorption der Reagenzien auf der Krystalloberfläche ihr gegenseitiges Haften u. die Verdichtung des Schlamms verhindert. Seine Ausblasung ist unter allen Umständen günstig. (Steam Engr. 12. 258—60. 302—04. Juli 1943.) Pohl

---

△ **American Well Works**, übert. von: **James D. Walker**, *Wasserreinigung.* Wasser aus Flüssen, Seen oder anderen offenen Ansammlungen wird zunächst in einen Lüftungstank geleitet, wobei kontinuierlich aktivierte Zusätze u. Bakterienmittel zugefügt werden, außerdem große Mengen von O_2. Von da fließt das W. in einen Absetztank, aus dem das klare W. in einen weiteren Tank geleitet wird, wo es mit Zusätzen von Koagulationsmitteln versehen wird. Es wird dann in einen zweiten Absetztank weitergeleitet u. das klare W. hieraus über ein Schnellsandfilter. Es ist dann für Genußzwecke geeignet, geringe Mengen von akt. C können noch zugefügt werden. (**A. P. 368 055**, ausg. 23/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3865.) Kalix

△ **Acco, Inc.**, übert. von: **John W. Hood**, *Reinigung von Wasser und Abwässern.* Die zu reinigende Fl. tritt zunächst in einen Setzbehälter, dann in einen CO_2-Diffusor ein, in dem der p_H-Wert auf 5,9—6,1 verringert wird. Die erforderliche CO_2-Menge wird automat. u. fortlaufend kontrolliert. Hinter dem Diffusor wird ein Flockungsmittel wie $Al_2(SO_4)_3$ oder ein anderer Elektrolyt der Fl. zugesetzt. Die Menge des Flockungsmittels wird ebenfalls automat. kontrolliert, u. zwar durch Best. der Dicke der Fl. unmittelbar nach der Abtrennung der Flocken. Die Fl. gelangt dann in einen Ausflocker u. in einen zweiten u. letzten Absetzer. (**A. P. 2 350 111**, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1491.) Hauswald

△ **Combustion Engineering Co.**, übert. von: **Charles W. Gordon**, *Trocknen von Abwässerschlamm.* Zur Herst. eines *Kunstdüngers* aus Abwässerschlamm wird ein vorhergehend getrockneter Schlamm mit frischem Schlamm vermischt, um einen Feuchtigkeitsgeh. von 40% aufrechtzuerhalten. Diese Menge wird dann mit heißen Gasen gemischt u.

zum Trockner geführt, der mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 3200 ft. je Min. für die Trocknerschaufeln arbeitet. In dem Separator wird eine Temp. von 300° F (149° C) aufrecht erhalten. (**A. P. 2 350 162**, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1492.) Hauswald

△ **National Aluminate Corp.**, übert. von: **Gail J. Fink** und **Homer H. Richardson**, *Speisewasserbehandlung.* Zu einem W., dessen Gesamtalkalität die Seifenhärte um nicht mehr als 100 p.p.m übersteigt, wird eine Polyphosphorsäure zugesetzt, deren Menge 9 p.p.m u. 35% der Seifenhärte des W. nicht überschreitet. (**A. P. 2 358 222**, ausg. 12/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1492.) Hauswald

△ **Dearborn Chemical Co.**, übert. von: **Wayne L. Denman**, *Schaumverhütung bei Speisewasser für Dampfkessel.* Als W.-Zusatz wird ein Gemisch verwendet, das aus dem eigentlichen Schaumverhütungsmittel (**I**), einem Dispersionsmittel (**II**) u. einem Bindemittel (**III**) besteht. Für **I** kommen bes. Ketone mit mindestens 11 C-Atomen in Frage, die wasserunlösl., unverseifbar u. mit W. nicht destillierbar sind, wie z. B. *Palmiton, Stearon, Capron, Undecyltridecylketon* u. a. Als **II** verwendet man vorzugsweise *Tannin* aus Kastanien u. als **III** Maismehl mit einem Zusatz von Borax oder anderen Verbb., die Borationen abgeben können. Das Gemisch wird in einer Kolloidmühle homogenisiert. Es wurde weiter gefunden, daß für **I** auch Amine wie *Undecyl-, Eikosyl-, Äthyloctylmethyl-* u. *Diamylmethylamin* gut geeignet sind. (**A. PP. 2 363 921, 2 363 922** u. **2 363 923**, ausg. 28/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3866.) Kalix

△ **Dearborn Chemical Co.**, übert. von: **Wayne L. Denman**, *Schaumverhütung bei Kesselspeisewasser.* Das gemäß den A. PP. 2363921, 2363922 u. 2363923 (vgl. vorst. Ref.) angewandte Gemisch aus Schaumverhütungs-, Dispersions- u. Bindemittel muß sehr fein verteilt werden, damit es sich möglichst lange in Suspension hält. Vorteilhaft ist ferner ein Zusatz von Peptisierungsmitteln, Schutzkolloiden u. Desinfektionsmitteln. Als Peptisierungsmittel verwendet man vorzugsweise Na_3PO_4 oder andere wasserlösl. Phosphate in Mengen von 10—12%. Das Gemisch ist dann bes. für Kesselspeisewasser für Lokomotiven geeignet, das während der Fahrt aufgenommen wird. (**A. P. 2 363 924**, ausg. 28/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3866.) Kalix

△ **George W. Smith**, *Vorbehandlung von Kesselspeisewasser. Das* W. erhält einen Zusatz von *Metaphosphaten*, z. B. von Ca, Ba, Sr, Mg, Al oder Fe, am besten geeignet ist $Ca(PO_3)_2$. Im Dampfkessel treten dann folgende Rkk. ein: $Ca(PO_3)_2 + 2H_2O \rightarrow CaH_4(PO_4)_2$ u. $3CaH_4(PO_4)_2 + 12NaOH \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 4Na_3PO_4 + 12H_2O$. Es ergibt sich daraus, daß für je 2 Ca-Atome, die sich im W. befinden, 3 Mol $Ca(PO_3)_2$ zugesetzt werden müssen, damit das gesamte Ca ausgefällt wird. Außerdem werden dabei 6 H-Atome frei, die die Alkalität des W. neutralisieren. (**A. P. 2 360 730**, ausg. 17/10. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3866.) Kalix

Licentia Patent-Verwaltungs-G. m. b. H., *Reinigen von Abwässern.* Die an sich bekannte Reinigung durch Belüftung in Ggw. von Eisenoxyd- oder -hydroxyd wird in mit Füllkörpern, wie Raschig-Ringen, gefüllten Behältern durchgeführt. Hierdurch wird eine bes. gute Ausnutzung der Fe-Kontaktmassen erzielt. (**Dän. P. 62 670** vom 24/1. 1942, ausg. 4/9. 1944. D. Prior. 14/2. 1941.) J. Schmidt

V. Anorganische Industrie.

N. J. Johnson, *Elektrolyse von Kochsalzlösungen.* Die Lebensdauer der Graphitanoden bei der Kochsalzelektrolyse wird durch folgende Umstände bestimmt: Im prakt. Temperaturbereich zwischen 50—95° steigt unter sonst gleichen Bedingungen die Korrosionsgeschwindigkeit um 1,15—1,20 g/1000 Amp.-Stde. bei je 10° Temperaturerhöhung. Bei konstanter Temp. u. Stromdichte spielt die Geschwindigkeit des Salzsolezuflusses eine wesentliche Rolle; auf Gewichtsverlust für 1000 Amp.-Stde. bezogen, nimmt der Anodenverbrauch mit steigender Stromdichte etwas ab, auf die Zeiteinheit bezogen, verläuft der Graphitverschleiß mit der Stromdichte (innerhalb mäßiger Beträge) nahezu proportional. Die Benutzungsdauer wird erheblich verlängert, wenn die zugeführte Frischsole auch nur wenig unter dem Sättigungswert liegende Konzz. an NaCl besitzt. (Chem. Trade J. chem. Engr. **115**. 576. 1/12. 1944.) Hentschel

James M. Hall und **Stanley J. Green**, *Viscositäten von carbonathaltigen Aluminatlösungen.* Angabe der Viscositätsdaten von wss. Lsgg. aus Na-Carbonat, Na-Aluminat, Na-Hydroxyd u. geringen Mengen anderer Stoffe. Diese Lsgg. werden bei der betriebsmäßigen Entw. eines Verf. zur Herst. von Al_2O_3 auf alkal. Wege erhalten. Die Viscositäten sind bei 15, 30, 45, 60, 75 u. 90° u. 0—30% gelöster Feststoffe gemessen. Die Zus. der gelösten Stoffe wechselt zwischen 43% CO_2—0% Al_2O_3 u. 0% CO_2—43% Al_2O_3

bei einem nahezu konstanten Geh. von 57% Na_2O. Die Viscosität steigt in dem Maße, wie das Verhältnis von Na_2O zu CO_2 steigt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **37**. 977 bis 980. Okt. 1945.) Schwechten

△ **Torsten G. Holst,** *Chlordioxyd.* Die Gewinnung erfolgt durch Rk. von $NaClO_3$ mit SO_2. Die Rk. wird in Ggw. einer starken Säure wie H_2SO_4 durchgeführt. SO_2 wird in Mischung mit einem inerten Gas eingeführt. Die Ausbeute beträgt, bezogen auf das Chlorat, mindestens 90%. Der Geh. an Cl_2 im ClO_2 schwankt zwischen 0—5 Vol.%. (**A. P. 2 373 830**, ausg. 17/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3889.) Hauswald

△ **Mathieson Alkali Works, Inc.,** übert. von: **James Douglas Mac Mahon,** *Verhinderung der Entwicklung von Chlordioxyd aus wässrigen Chloritlösungen.* Ein Verlust von ClO_2 bei schwach angesäuerten $NaClO_2$-Lsgg. wird durch Zugabe von H_2O_2 oder H_2O_2 entwickelnden Verbb. wirkungsvoll verhindert, ohne daß dadurch die Oxydations- oder Bleichwrkg. des Chlorits beeinträchtigt wird. Die Menge des zuzugebenden H_2O_2 hängt vom p_H-Wert der Chloritlsg. sowie von ihrer Temp. ab. Als Beispiel werden 2 g 100(Vol.) %ig. H_2O_2 auf 1 Liter Lsg. genannt. (**A. P. 2 358 866**, ausg. 26/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1740.) Kalix

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.,** übert. von: **Arthur C. Ditzel,** *Reinigen von Natriumphosphat.* Um eine Na_2HPO_4-Lsg. von gelösten Verunreinigungen zu befreien, wird der Lsg. eine geringe Menge von $Ba(OH)_2$ zugesetzt, die ausreicht, um einen Nd. von $BaHPO_4$ zu bilden. Dieser Nd. enthält die Verunreinigungen u. wird aus der Fl. durch Filtrieren entfernt. (**A. P. 2 349 943**, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1517.) Hauswald

△ **Colorado Fuel and Iron Corp.,** übert. von: **Keeneth B. Stuart,** *Aktivkohle.* Die Ausbeute an Aktivkohle kann dadurch gesteigert werden, daß durch die Bedingungen beim Zusammentreffen des CO mit der Kohle ersteres zu C u. CO_2 umgesetzt wird. Indessen ist dieses Verf. nicht bei allen Materialien, die zur Erzeugung akt. C dienen, anwendbar. Materialien, die beim Verkohlen verhältnismäßig wenig flüchtige Bestandteile abgeben, die bei Raumtemp. fl. sind, begünstigen die Red. des CO im Gegensatz zu Kohlen mit verhältnismäßig vielen flüchtigen Bestandteilen. Die letztere Klasse der Materialien ist weiterhin durch den O-Geh. charakterisiert. Zu der ersten Klasse gehören Materialien, die mehr als 20% O (Holz, Torf, Lignit) u. weniger als 5% O (Flammkohle u. Halbanthrazit) haben. Zur zweiten Klasse gehören die Materialien, die 5—20% an O enthalten (Braunkohle u. Steinkohle). Die bestehenden Schwierigkeiten in bezug auf die zweite Klasse werden durch eine Behandlung des Materials mit überhitztem Dampf u. H behoben. Eine Braunkohle wird durch Hindurchleiten von heißer, von O befreiter Luft auf 650—750° erhitzt, bis die flüchtigen Bestandteile der Kohlen entfernt sind. Auf das verkokte Material wird ein Katalysator ($FeCl_3$) aufgebracht. Durch den auf 300—550° gehaltenen Koks wird CO geleitet. Dann wird die Temp. auf 760° gesteigert u. 2 Voll. überhitzter Dampf u. 1 Vol. H hindurchgeleitet. (**A. P. 2 358 359**, ausg. 19/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1750.) Hauswald

Deutsche Solvay-Werke A.-G., Bernburg/Saale (Erfinder: **O. Heuse,**) *Herstellung von Dicklauge aus Alkalihydroxyd, die beim Verdünnen wasserklar wird.* Man setzt zur Dicklauge geringe Mengen wasserlösl. alkal. Verbb., die 2 oder mehr OH-Gruppen u. vorteilhaft auch eine Carboxylgruppe enthalten, wie Weinsäure, deren Alkalisalze, oder Glycerin, Mannit oder Glykonsäure, zu. (**Schwed. P. 111 818** vom 16/9. 1943, ausg. 19/9. 1944. D. Prior. 22/9. 1942.) J. Schmidt

△ **Innis, Speiden & Co.,** übert. von: **Edward T. Ladd,** *Trennung von KCl von KOH.* Eine Lsg., welche beide Stoffe enthält, wird auf eine Temp. abgekühlt, bei der beide auskrystallisieren. Das Gemisch wird gerührt, um ein Absetzen der Krystalle zu vermeiden. Das Gemisch wird in eine Kolonne geleitet, in der ein Strom von Mutterlauge aufwärts fließt. Die Geschwindigkeit des Flüssigkeitsstromes ist so geregelt, daß das KCl aufwärts treibt u. KOH zu Boden sinkt u. nur wenig KCl mitreißt. Die Fl. wird von den Krystallen getrennt. Die Krystalle werden verflüssigt u. dann auf eine Temp. abgekühlt, bei der das KOH auskrystallisiert, aber nicht das KCl sich ausscheidet. Die reinen KCl-Krystalle werden aus der Top-Fl. abgetrennt. (**A. P. 2 363 066**, ausg. 21/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3130—31.) M. F. Müller

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.,** übert. von: **Max L. Harbaugh,** *Herstellung von wasserfreiem Na_2SO_4* aus einem Gemisch von $NaHSO_4$ u. NaCl in einem vierstufigen Verfahren. Die beiden Ausgangssalze werden in äquivalenten Mengen bei einer Temp. calciniert,

bei welcher das Na_2SO_4 stabil ist, aber unterhalb 649°. Danach wird das Prod. unter Rühren gekühlt u. auf eine Temp. gebracht, bei welcher Thenardit beständig ist. Während dieser Thenarditumwandlung wird das Gemisch mit 2—5% W. versetzt. Zum Schluß wird das Prod. auf 0,5% W.-Geh. getrocknet. (**A. P. 2 374 285**, ausg. 24/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3132.) M. F. Müller

△ **Alien Property Custodian,** übert. von: **David Kusman,** *Natriumcyanid.* Wasserfreie HCN läßt man in Ggw. einer kleinen Menge einer wss. NaOH-Lsg. mit kryst. NaOH reagieren. Dabei wird die Menge an HCN kleiner gewählt, als sie zur Umsetzung der gesamten NaOH erforderlich ist. Nach Abziehen der überschüssigen NaOH-Lsg. wird das verbliebene Prod. krystallisiert. (**A. P. 2 365 417**, ausg. 19/12. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3889.) Hauswald

△ **Standard Oil Development Co.,** übert. von: **Thomas B. McCulloch,** *Gewinnung von Aluminiumchlorid* aus $AlCl_3$ enthaltenden KW-stoff-Mischungen. Diese Mischungen werden mit H_2S behandelt. Die gebildete Verb. $Al_2Cl_6 \cdot H_2S$ ist mit den KW-stoffen nicht mischbar. An diese Behandlung schließt sich die Abtrennung u. Dest. des $Al_2Cl_6 \cdot H_2S$. Diese Verb. zersetzt sich bei 14°. Das freiwerdende H_2S-Gas wird verdichtet u. kehrt im Kreislauf zum Prozeß zurück. Die H_2S-Behandlung muß bei Tempp. zwischen 0—10° erfolgen. Wenn die $AlCl_3$-KW-stoff-Mischung zu dick ist, wird sie mit leichten KW-stoffen wie Propan verdünnt. (**A. P. 2 377 090**, ausg. 29/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3888.) Hauswald

△ **Olin Industries, Inc.,** übert. von: **Arthur Fleischer,** *Krystallisation von normalem Aluminiumalaun.* Trübe K- oder NH_4-Alaunlsgg., die bei der Behandlung von Al_2O_3-Erzen gewonnen worden sind, werden durch Kühlen unter gleichzeitigem Rühren krystallisiert. Die Krystalle werden von der getrübten Mutterlauge getrennt. Die Alaunkrystalle sind verhältnismäßig frei von eingeschlossenen unlösl. Bestandteilen; Spuren dieser Bestandteile werden durch Auflösen u. Filtern entfernt. Die wieder gelöste Alaunlsg. läßt sich leicht filtrieren. Hiernach wird zwecks Umsetzung zu bas. Alaun auf 200° erhitzt u. calciniert. (**A. P. 2 378 296**, ausg. 12/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3888.) Hauswald

△ **Gino Gallo,** *Entwässern und Calcinieren von Kalialaun.* Das Prod. wird unter Rühren in kleinkrystalliner Form abgeschieden, dann unter Rühren mit einem 75° warmen Luftstrom getrocknet. Innerhalb von 5—6 Stdn. verliert das Krystallprod. etwa 30% H_2O u. geht über in ein Prod. mit nur $6\,H_2O$. Dieses Salz schmilzt nicht bei 92° wie gewöhnlicher Alaun, der 24 H_2O enthält. Es wird 2—3 Stdn. auf 250—300° in einem Luftstrom erhitzt, um eine vollständige Entwässerung zu erzielen. Es wird danach 6—8 Stdn. bei 800—850° gehalten, wobei gerührt wird. Dabei wird SO_3-Gas frei, welches abgesaugt wird. (**A. P. 2 369 037**, ausg. 6/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3132.) M. F. Müller

Chemische Werke Albert, Mainz-Kastel (Erfinder: **K. Albert** und **G. Ruzicka**), *Herstellung von konzentrierten Lösungen von Zinkaminphosphat.* Man vermischt ZnO, $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$ mit Ammoniumphosphat, Phosphorsäure oder Zn-Phosphat mit wss. NH_3 in solchen Mengen, daß das Verhältnis $ZnO : P_2O_5$ etwa 3 : 1 beträgt. Die Lsgg. trocknen zu wasserklaren wasserunlösl. MM. aus u. können als *Kittmassen* dienen. (**Schwed. P. 111587** vom 30/7. 1943, ausg. 29/8. 1944. D. Prior. 11/9. 1942.) J. Schmidt

△ **Eagle-Picher Lead Co.,** übert. von: **John S. Nordyke** und **Leonard Vaughn,** *Behandlung von Bleioxyd* zwecks Änderung der physikal. u. chem. Eigg. durch rasches Erhitzen auf 925° F (496° C) u. Abkühlen auf 100° F (38° C) u. Verpacken. Man geht z. B. aus von Bleiglätte u. behandelt diese in gleichmäßig dünner Schicht unter gleichmäßiger Einw. von Wärme u. O_2. Dabei entsteht Mennige. — In einigen Beispielen ist die Umwandlung von braunem Bleioxyd in Massicot von gelber rhomb. Krystallform u. von Bleiglätte in Mennige beschrieben. (**A. P. 2 374 886**, ausg. 1/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3131—32.) M. F. Müller

△ **Phillips Petroleum Co.,** übert. von: **Walter A. Schulze,** *Bleisulfid* wird durch Überleiten von *COS* über *PbO* bei 200—700° F (93—371° C) hergestellt. (**A. P. 2 362 670**, ausg. 14/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 2854.) Schwechten

△ **Pittsburgh Plate Glass Co.,** übert. von: **Bernard De Witt,** *Reinigen von $TiCl_4$* durch Entfernung von Vanadiumverunreinigungen. Aus den Chloridlsgg. werden die Metalle mittels H_2S in Ggw. einer Schwermetallseife, wie Fe-Stearat, Ni-, Co- oder Cu-Stearat, in ihre unlösl. Sulfide übergeführt. Andere geeignete Seifen leiten sich her von der Ölsäure, Leinölsäure oder Palmitinsäure. In gleicher Weise können $TiBr_4$, TiF_4, $SnCl_4$, $GeCl_4$ oder die entsprechenden fl. Bromide, Fluoride u. Jodide des Si, Sn, As oder Ge

gereinigt werden. (**A. P. 2 370 525**, ausg. 27/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3132.) M. F. MÜLLER

△ **General Chemical Co.**, übert. von: **L'Roche G. Bousquet, David W. Young und Allan W. Low**, *Titansulfatlösungen mit geringer Acidität.* Titansulfatlsg., die durch Behandlung von Ilmenit mit H_2SO_4 u. Krystallisieren gewonnen worden ist u. einen Säurefaktor von 50—70% besitzt, wird mit 1—2 Vol.-Teilen eines organ. Extraktionsmittels (I), das neutral ist u. nicht bei Raumtemp. mit der H_2SO_4 reagiert u. in W. lösl. ist, vermischt. Solche Mittel sind Ketone, z. B. Dimethylketon, Methyäthylketon oder Cyclohexanon, oder Alkohole, wie Äthylalkohol, Propyl-, Butylalkohol, oder Ester wie Essigsäuremethyl- oder -äthylester. Die Mischung wird in einem geschlossenen Kessel durchgerührt, worauf sie der Schichtbldg. überlassen wird. Die obere Schicht enthält I, W. u. Säuren, sie wird abgezogen u. dann destilliert. Die untere Schicht enthält die Ti-Lsg. mit geringerer Acidität als vorher. Sie wird mit W. verd., um die Viscosität herabzusetzen. Hierauf wird sie mit der gleichen wie in der 1. Stufe verwendeten Menge von I vermischt. Nach Schichtbldg. u. Abtrennen wird die Ti-Lsg. analysiert zwecks Best. der Acidität. Die Behandlung kann mehrfach wiederholt werden, bis der gewünschte Grad an Acidität erreicht ist. Die erhaltene bas. Ti-Lsg. wird mit W. verd. bis zur gewünschten Ti-Konz. u. im Vakuum zwecks Abtreiben geringer noch verbliebener Extraktionsmittelmengen destilliert. Die Dest. erfolgt unter verringertem Druck u. bei Tempp. unter 60°. Es wird eine krystall. Lsg. von $Ti(SO_4)_2$ von —18,3% „Säurefaktor" erhalten. Ein Minusaciditätsfaktor wird definiert als eine Bedingung, bei der eine $Ti(SO_4)_2$-Lsg. weniger Säure enthält als zur Abbindung der anderen Basen als Ti u. zur Bindung mit dem vorhandenen Ti zu $TiOSO_4$ notwendig ist. (**A. P. 2 349 936**, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1517.) HAUSWALD

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

—, *Basische Auskleidung des Kupolofens.* Stabilisierte Dolomitstampf-M. bzw. -Ziegel für Kupolofenauskleidungen enthalten 21,34 bzw. 15,1(%) SiO_2, 3,15 bzw. 3,2 Fe_2O_3, 2,2 bzw. 2 Al_2O_3, 35,3 bzw. 39,1 CaO u. 38,19 bzw. 40,6 MgO. Nach Anrühren der M. mit 6% W. u. 1% Wasserglas hat sie eine Festigkeit (nach 24 std. Lufttrocknung) von etwa 150 lb/sq. in. u. eine Feuerfestigkeit von 1800°. Die Ziegel haben eine D. von 3,39, eine spezif. Wärme von 0,25, eine Porigkeit von 20%, eine Durchlässigkeit von 0,1 cgs. u. eine Bruchfestigkeit >8000 lb/sq. in.; ihre Erweichung beginnt bei 1460°, u. das Versagen erfolgt bei 1650°. Die Wärmeausdehnung (20→1000°) der M. bzw. Ziegel beträgt 1,5 bzw. 1,3% u. die Wärmeleitfähigkeit 7,5 bzw. 15,2 B.Th.U./sq.ft., in., Stde., °F. Aus den zahlreichen angeführten Beispielen der in so ausgekleideten Öfen gewonnenen Schmelzen ergibt sich, daß eine 53%ig. Entschwefelung erzielbar ist. Der Entphosphorungsgrad hängt von der Zus. des Einsatzes ab (vgl. Mechan. Wld. Engng. Rec. **1944**. 40). (Engineering **158**. 225. 265. 318. 20/10. 1944.) POHL

A. Stirling, *Praktische Gesichtspunkte zur Wiedererhitzung und Wärmebehandlung von Ofenisolierungen.* Zusammenfassender Abriß, der folgende Einzelfragen erörtert: Isoliermaterialien, Fortschritte bei der Isolierung, Ofenkonstruktion sowie Ofenbetrieb in ihrer Wechselwrkg. mit der Isolierung, Wirtschaftlichkeit der Ofenisolierung. (J. Inst. Fuel **18**. Nr. 99. 39—47. Dez. 1944.) PLATZMANN

William C. Taylor, *Die Natur des prismatischen dunklen Zwischenmaterials im Portlandzementklinker.* Mit Hilfe mkr. petrograph. Beobachtungen wurde eine Unters. über die Natur des dunklen prismat. Zwischenmaterials angestellt, das wegen seines Aussehens in geätzten u. polierten Dünnschliffen von Portlandzementklinker so genannt wird. Dabei wurden auch die Ergebnisse mkr. Unterss. anderer Forscher an handelsüblichen Zementen berücksichtigt u. die Mengenverhältnisse des prismat. Bestandteils zu der berechneten möglichen Menge an $3CaO \cdot Al_2O_3$ in Beziehung gesetzt. An Versuchsgemischen variabler Zus. wurde die Beziehung des prismat. dunklen Zwischenstoffes (I) zu dem tern. Syst. $K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2$—$CaO$—$5CaO \cdot 3Al_2O_3$ geprüft. Es zeigte sich dabei, daß I in diesem Syst. nicht stabil ist u. nicht in Proben auftritt, die bei einer zur Gleichgewichtseinstellung führenden Abkühlungsgeschwindigkeit erhalten werden. I wird nur unter für eine rasche Abkühlung günstigen Bedingungen erhalten. Die zu seiner Bldg. erforderlichen therm. Bedingungen u. Mischungsverhältnisse zeigen, daß es sich bei ihm um eine metastabile Form von $3CaO \cdot Al_2O_3$ handelt, die zu der stabilen isotropen u. rechtwinkligen Verb. $3CaO \cdot Al_2O_3$ in monotropem Verhältnis steht. Die Ergebnisse der Unterss. an Proben mit einer Zus. außerhalb des Existenzfeldes des Syst. $K_2O \cdot 23CaO \cdot 12SiO_2$—$CaO$—$5CaO \cdot 3Al_2O_3$ lassen

gleichfalls die engen Beziehungen zwischen $3CaO \cdot Al_2O_3$ u. der prismat. Phase erkennen. Das als K_2SO_4 im Klinker gebundene K_2O begünstigt nicht die Bldg. von I. Wenn auch ein eindeutiger Beweis, daß die Zus. von I genau der Verb. $3CaO \cdot Al_2O_3$ entspricht, nicht gegeben werden konnte, so zeigen doch die erhaltenen Ergebnisse, daß die Zus. der prismat. Phase genau der von $3CaO \cdot Al_2O_3$ zukommt; da die Mengen der übrigen Klinkerphasen u. die Eigg. der Zemente nicht in meßbarer Weise durch die Ggw. einer Form von I bis zum Ausschluß der anderen beeinflußt werden, wird geschlossen, daß die prismat. Phase als metastabile Form von $3CaO \cdot Al_2O_3$ zu betrachten ist u. als prismat. „$3CaO \cdot Al_2O_3$" an Stelle des unbestimmten Ausdrucks „prismat. dunkler Zwischenstoff" bezeichnet werden soll. Die Bedingungen, die für die Bldg. des prismat. $3CaO \cdot Al_2O_3$ wesentlich sind, werden angegeben. (J. Res. nat. Bur. Standards **30**. 329—46. April 1943. Washington.) HENTSCHEL

Edwin S. Newman, Raymond L. Blaine, Charles H. Jumper und **George L. Kalousek**, *Die Wirkungen von Zusatzstoffen auf einige Eigenschaften der hydratisierenden Portlandzementklinker.* Es wird der Einfl. gewisser in geringer Menge hinzugesetzter Stoffe auf die Eigg. von 12 verschied. Zementsorten (Standard-Portland-Zement, Zemente mit mittlerer Hydratationswärme sowie hochfrühfester u. sulfatbeständiger Zement u. weißer Zement) untersucht. Als Zusatzstoffe wurden geprüft: *Gips, Rohrzucker, Calciumchlorid, Triäthanolamin, TDA* (ein Triäthanolamin enthaltendes Mittel), *Tannin, Calciumacetat* und *Kieselflußsäure.* Es wurde jeweils der Einfl. des Zusatzstoffes durch Vgl. der Eigg. damit behandelter Klinkerpasten mit Pasten ohne Zusatz geprüft. Die Messungen erstreckten sich auf die Temperaturänderungen der Klinkerpasten über ein oder mehrere Tage nach dem Mischen, die Hydratationswärme der Klinker, die Zug- u. Druckfestigkeit von damit hergestellten Mörteln sowie die Druckfestigkeit von Beton, die Fließfestigkeit des Betons, die Best. der Löslichkeit der Klinker in 15% ig. Zuckerlsg. nach MERRIMAN u. die Flockenmenge nach dem Prüfverf. von PAUL. Obwohl sich die verschied. Zementarten gegen den gleichen Zusatzstoff bisweilen entgegengesetzt verhalten, ist als Gesamtergebnis festzustellen, daß zwar einige Zusatzstoffe große Veränderungen der Klinkerpasten während der ersten Stdn. hervorrufen, daß sich diese Unterschiede aber bei längerer Dauer weitgehend ausgleichen. Nur in wenigen Fällen war nach 28 Tagen noch ein Einfl. der Zusatzstoffe festzustellen. (J. Res. nat. Bur. Standards **30**. 281—301. April 1943. Washington.) HENTSCHEL

C. Hammerton, *Die Korrosion von Zement und Beton.* In dieser abschließenden Veröffentlichung (vgl. C. **1945**. II. 279) werden behandelt: Schwefelzement, Angriff durch Abwässer, der Temperaturfaktor, Chlorierung des W., Oberflächenanstriche, Ventilation der Siele, Einfl. von Mineralsäuren, Verwendung von Steingutrohren. (Surveyor Munic. County Engr. **103**. 599—601. 8/12. 1944.) PLATZMANN

—, *Die Korrosion von Zement und Beton.* Unter besonderer Berücksichtigung der im Wasser- u. Kanalisationsbau auftretenden Verhältnisse werden folgende Probleme im einzelnen behandelt: Angriff durch weiches W., Angriff durch Sulfate, Tonerdezement, Angriff durch Meerwasser, sulfatreiche Zemente, Angriff durch Abwässer, Schwefelzement (Schwefel mit Zuschlagstoffen). (Munic. Engng., sanit. Rec. munic. Motor **114**. 248—49. 23/11. 1944.) PLATZMANN

○ **Allison Co.**, Bridgeport, Conn., übert. von: **Hugh V. Allison**, Fairfield, Conn., V. St. A., *Schleifmasse.* Zur Erweichung von *Buna S* (Mischpolymerisat aus *Butadien* u. *Styrol*) mischt man es mit Styrol, gibt Vulkanisiermittel u. Schleifkörner zu, formt u. vulkanisiert, wobei Styrol polymerisiert. (**A. P. 2 356 965** vom 12/5. 1943, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.) PANKOW

△ **Minnesota Mining Mfg. Co.**, übert. von: **John A. Brown**, *Schleifmaterial.* Feines Al_2O_3 wird in einem Drehofen bis zum Sintern erhitzt, bis sich auf den Trommelwänden eine 2 inch. dicke Schutzschicht gebildet hat. Ohne das Erhitzen zu unterbrechen, wird das verbleibende Al_2O_3 entleert u. in den Ofen eine M. von 5/0 u. feinerem (60%) u. 7/0 u. feinerem Granat (40%) eingeführt. Die Umdrehungszahl des Ofens je Min. beträgt 3, während die Temp. auf 1500° u. höher gehalten wird. Das Erhitzen wird solange fortgesetzt, bis die Granatteilchen schmelzen u. mit dem Al_2O_3-Feinen zusammenbacken. Nach Entleerung des Ofens wird das Material gekühlt, gemahlen u. auf die übliche Korngröße gebracht. Das Material hat eine Härte von 8 u. mehr (MOHS-Skala) u. kann zusammen mit für Schleifzwecke üblichem Material verbunden werden. (**A. P. 2 358 313**, ausg. 19/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1522.) HAUSWALD

E. Dürrwächter, Pforzheim, *Herstellung von Versilberungspräparaten für keramische Zwecke.* Man vermahlt Ag-Lactat oder -Butyrat mit W. oder einem organ. Lösungsm.

(Alkohol, Ester, Glykole, Äther, äther. Öle) u. vorteilhaft bis 8% Emulgiermittel zu einer mehr oder minder viscosen Paste an. Die Paste soll 10—50% Ag-Salz enthalten. Die Präpp. ergeben bereits bei 150—500° gute Ag-Beläge, ohne daß Ag-Verluste durch Verdampfung entstehen. Sie können zum Dekorieren von keram. Waren, Glas oder Kunstmassen u. zur Herst. gut elektr. leitender Überzüge z. B. im Kondensatorbau dienen. (**Schwed. P. 111808** vom 23/1. 1943, ausg. 12/9. 1944. D. Prior. 27/2. 1942.)
J. SCHMIDT

— (Erfinder **Emil Duhme**, Berlin), *Verdampfungseinrichtung für die Erzeugung aufgedampfter Metallschichten*, bes. auf therm. nicht beständigen Unterlagen. Die am Verdampfergefäß angebrachten oder mit diesem aus einem Stück bestehenden Stromanschlußbleche sind so dimensioniert u. angeordnet, daß sie als Strahlungsquelle für die Beheizung des Verdampfungsgutes dienen u. gleichzeitig eine federnde Aufhängung des Verdampfers bedingen. Die Stromzuführungen, an welche die Stromanschlußbleche des Verdampfers angebracht werden, sind starr u. auf eine Temp. oberhalb des Taupunktes gekühlt ausgeführt. An den Stromzuführungen sind freistehende Strahlungsschutzbleche so angebracht, daß eine Einw. der Strahlungsgeneratoren auf das Bedampfungsgut verhindert u. ein Kondensieren von Metalldampf an den gekühlten Stromzuführungen vermieden ist. (**D. R. P. 749535** Kl. 48b vom 23/8. 1942, ausg. 4/12. 1944.)
VIER

— (Erfinder: **Werner Rath**, Bad Klosterlausnitz, Thür.), *Herstellung keramischer Gegenstände mit elektrisch leitenden Überzügen.* Zur Erzeugung solcher Überzüge, die außerdem auch hoch wärmeleitfähig sind, werden die Gegenstände, z. B. aus Porzellan, vor ihrer Sinterung mit metall. Si überzogen. Dem Si werden Ton u./oder Kaolin u. ein Flußmittel, gegebenenfalls ein Zuschlag sonstiger keram. Rohstoffe, zugesetzt. An Stelle von metall. Si kann Ferrosilicium oder eine sonstige Si-Legierung mit hohen Si-Anteilen verwendet werden. Der Brand wird ganz oder vorzugsweise reduzierend geführt. (**D. R. P. 749886** Kl. 80b vom 31/3. 1939, ausg. 8/12. 1944.)
BEWERSDORF

△ **E. J. Lavino & Co.**, übert. von: **Gilbert E. Seil**, *Feuerfestes Material.* Dolomitisches Material wird mit einem kieselsäurehaltigen Material, wie Sand oder Serpentin, in einem solchen Verhältnis vermischt, daß das Mol-Verhältnis CaO : SiO_2 1,5 : 1 —2 : 1 beträgt. Die Mischung wird brikettiert u. auf 3200° F (1760° C) oder höher erhitzt. Hierbei wandelt sich MgO in Periklas um, ein Teil des CaO u. SiO_2 verflüchtigt sich, u. der Rest bildet Ca-Orthosilicat. Zur Beschleunigung der Rk. wird die Mischung mit Fe_2O_3, Al_2O_3 oder Cr_2O_3 versetzt. (**A. P. 2 358 107**, ausg. 12/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1522.)
HAUSWALD

△ **Carborundum Co.**, übert. von: **Otis Hutchins**, *Feuerfester Mullit* (Al_2SiO_5). Ein Gemisch aus SiO_2 u. *Bauxit* im Verhältnis von 72 (Teilen) Al_2O_3 auf 28 SiO_2 wird in einem elektr. Ofen in einer solchen Menge geschmolzen, daß eine geschmolzene M. von mehr als 5000 lb. entsteht. Diese wird während eines Zeitraumes von mindestens 6 Stdn. allmählich abgekühlt. Das verfestigte Prod. besteht aus großen nadelähnlichen Mullitkrystallen, die weniger als 10% Glas enthalten. (**A. P. 2 362 825**, ausg. 14/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 2856.)
SCHWECHTEN

△ **Philip Carey Mfg. Co.**, übert. von: **Harold W. Greider** und **T. Young**, *Überzug für hydraulischen Zement.* Der Zement wird mit einer wss. Mischung überzogen, die mindestens 30 Gew.-% an trockenem Na_2SiO_3 oder andere Silicate u. wenigstens 10% sauren kaolinit. Ton enthält. Der Überzug wird getrocknet u. auf 500—750° F (260—399° C) erhitzt, um die gelösten Silicate unlösl. zu machen. (**A. P. 2 350 030**, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1524.)
HAUSWALD

△ **Philip Carey Mfg. Co.**, übert. von: **Henri M. Marc**, *Schallsicherer bituminöser Zement*, bestehend aus 20—35% einer Mischung zweier luftgeblasener Asphalte, 35—55% eines Gemischs aus feinen Asbestfasern u. einem feinkörnigen Material sowie einem Erdöllösungsmittel. Der eine Asphalt ist ein luftgeblasener, hochraffinierter, jedoch ungespaltener Erdölrückstand mit einem Erweichungspunkt von etwa 220° F (104° C). Der andere Asphalt ist ein gleichfalls luftgeblasener, jedoch gespaltener Erdölrückstand mit einem Erweichungspunkt von annähernd 200° F (93° C). In dem Gemisch aus Asbestfasern (I) u. feinkörnigem Material (II) ist das Gewichtsverhältnis von I : II gleich 1 : 1,2—4. (**A. P. 2 362 839**, ausg. 14/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 2857.)
SCHWECHTEN

△ **Sonneborn Sons, Inc.**, übert. von: **Herbert Goldstein** und **Leo Liberthson**, *Wasserbeständiger Beton.* Zum Wasserdichtmachen von Beton wird eine wss. Suspension von 10—40% von Ca- oder Al-Stearat verwendet, das 0,1—0,5% sulfoniertes Butyloleat

enthält. (**A. P. 2 358 776**, ausg. 26/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945]. 1524.) HAUSWALD

F. L. Smidth & Co. A/S., Kopenhagen, *Brennen von Gips.* Man führt das Brennen von Gips im Innervall von 125—350° mit Gasen durch, die nur unwesentlich heißer als die jeweilige Brenntemp. sind. Hierbei kann ein Teil der Gase im Kreislauf geführt werden. Z. B. wird der Gips auf einem durchlässigen Transportband zunächst teilweise gebrannt, dann durch kalte Luft gekühlt, die dann zum Vorbrennen von weiterem Gips dient. Das Fertigbrennen erfolgt ebenfalls auf dem Rost, jedoch unter so starkem Durchleiten von heißen Gasen, daß der gebildete Staub von den Gasen mitgeführt wird. (**Dän. P. 62 462** vom 18/3. 1942, ausg. 10/7. 1944.) J. SCHMIDT

José Diaz Obregón, Vigo, Spanien, *Synthetischer Baustoff.* Die Hauptbestandteile sind gemahlene Fichtenrinde, Kaolin u. eine geringe Menge von Eisenoxyd in verschied. Mengenanteilen. Sie werden mit einer Lsg. von Zinksulfat gut gemischt u. dann noch Mennige u. Kaliumbichromat zugesetzt. Durch Zugabe von Pflanzenfasern, wie z. B. solchen von Hanf, Sisal u. Espartogras, Holzwolle oder Stroh wird das Gemisch bis zur pastenartigen Beschaffenheit verdickt, in Formen gestrichen u. zuerst einige Tage langsam getrocknet, dann in Wärmeöfen verfestigt. (**Portug. P. 23 020** vom 28/7. 1944, Auszug veröff. 30/9. 1944.) KALIX

José Diaz Obregón, Vigo, Spanien, *Synthetischer Baustoff.* Die Hauptbestandteile sind Holzwolle, Spanischer Gips u. Eisenoxyd in verschied. Mengenverhältnissen. Diese werden mit einer Leimlsg. gut vermischt u. dann Kalieisenalaun sowie Kaliumbichromat zur Härtung zugegeben. Die M. wird dann in flache Formen gestrichen u. zuerst an der Luft, dann unter Wärmezufuhr scharf getrocknet. (**Portug. P. 23 021** vom 28/7. 1944, Auszug veröff. 30/9. 1944.) KALIX

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

K. Nehring, P. Rzymkowski und **J. Schütte**, *Über den Einfluß der Stickstoffdüngung, insbesondere zusätzlicher, später N-Gaben auf den Ertrag und die Zusammensetzung von Ölsaaten.* (Vgl. C. **1944**. II. 467.) Bei Gefäßverss. wurden von Raps u. Mohn auch spät gegebene Stickstoffgaben gut verarbeitet. Diese wirkten sich hauptsächlich auf den Samenertrag aus. In Feldverss. trat bei Winterraps eine deutliche Wrkg. der zusätzlichen Stickstoffgabe ein. Der in der Blüte gegebene Stickstoff wirkte sich vielfach stärker auf den Samenertrag aus als eine gleiche Gabe im Frühjahr, die mehr den Strohertrag begünstigte. Der Ölgeh. wurde nicht verändert, so daß der Ölertrag parallel der Erhöhung des Samenertrages erheblich anstieg. Die Wrkg. der Stickstoffdüngung zu Mohn war geringer. Sie trat hauptsächlich bei günstigen Wetterverhältnissen ein. (Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **35**. 247—70. 1945. Rostock, Landw. Versuchsstation.) JACOB

K. Scharrer und **R. Schreiber**, *Nährstoffansprüche der Rispenhirse* [*Panicum miliaceum*) *an Stickstoff und Phosphorsäure.* Die Nährstoffansprüche der Rispenhirse für Stickstoff sind wesentlich höher als für Phosphorsäure. (Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **35**. 215—22. 1945. Gießen, Agrikulturchem. Inst.) JACOB

Maurice Copisarow, *Gewisse Wachstumsförderer und Düngemittel.* III. Mitt. *Kalkstickstoff und Mangansulfat bei der Urbarmachung von Farnkrautland.* (II. vgl. C. **1944**. I. 1420.) Farnkraut breitet sich auf Weideland immer weiter aus. Infolge seiner weit verbreiteten Rhizome ist eine Unterdrückung durch Bodenbearbeitung schwierig. Durch Anwendung von Kalkstickstoff u. Mangansulfat im Herbst mit Neuansaat der Wiese im Frühjahr unter Impfung mit Knöllchenbakterien läßt sich das Farnkraut unterdrücken. (J. Soc. chem. Ind. **63**. 190—91. Juni 1944.) JACOB

H. Kannenberg, *Über die Wirkung der Verdichtung des Bodens im Zusammenhang mit dem Grundwasserstand auf den Auswuchs von Hanf.* Bei tiefem Grundwasserstand schadet das Walzen, wenn der Boden schon vorher durch andere Einfll. stark verdichtet war. Bei hohem Grundwasserstand kann ein unangebrachtes Walzen eine schädliche Verdichtung des Bodens bewirken. Bei später Saat kann sich noch ein mittlerer Hanf entwickeln, wenn die durch die Walze bewirkte Verdichtung durch inzwischen erfolgte bessere Durchlüftung u. Erwärmung des Bodens abgeschwächt wird. Kann infolge zu hohen Grundwasserstandes eine solche Erwärmung nicht eintreten, so mißrät auch die späte Saat. (Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **35**. 205—15. 1945. Bromberg, Reichsforschungsanst. für Landwirtschaft.) JACOB

R. Jodl, *Röntgenographische Untersuchungen über Natriumhumat. Ein Beitrag zur Kenntnis der Natriumböden.* Der Einbau von Natriumatomen verändert das Huminsäuregitter nicht. Huminsäure, Natrium- u. Calciumhumat zeigen dieselben Röntgen-

interferenzen. Natriumhumat zeigt mit W. keine innerkrystalline Quellung. Das Röntgendiagramm bleibt erhalten, solange Natriumhumat in fester Form vorliegt. Festes Natriumhumat verhält sich also gegenüber W.-Moll. entsprechend wie Huminsäure u. Calciumhumat. Zur Erklärung des unterschiedlichen agrikulturchem. Verh. von Huminsäure, Natrium- u. Calciumhumat wurden die Löslichkeitseigg. herangezogen. (Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 35. 222—28. 1945.) Jacob

S. Gericke, *Die Bedeutung der Ernterückstände für den Humushaushalt des Bodens.* I. Mitt. *Die Ergebnisse bisheriger Untersuchungen.* Die Menge der Ernterückstände wird im Durchschnitt zu 18 dz/ha organ. M. berechnet, durch Anbau von Zwischen- u. Stoppelfrüchten erhöht sie sich auf durchschnittlich 22 dz/ha. Die Ernterückstände sind an der Gesamtzufuhr von organ. M. zum Boden mit 60%, der Stallmist nur mit 40% beteiligt. (Bodenkunde u. Pflanzenernähr. 35. 229—47. 1945. Berlin-Dahlem, Landw. Versuchsanst.) Jacob

O. Ahlberg, *Cyanwasserstoffbehandlungen im Gewächshaus.* Zusammenfassende Übersicht über die aus allen Teilen Schwedens an das staatliche Institut für Pflanzenschutz eingelieferten Berichte über ausgeführte Behandlungen in den Jahren 1941—43, die zeigen, daß die Zahlen infolge Nicotinmangels dauernd stiegen, in der Mehrzahl gute Resultate erzielt wurden u. daß bei auftretender Beschädigung von Pflanzen diese wahrscheinlich auf zu hohe HCN-Konzz. zurückzuführen ist. Auf die Wichtigkeit der bei der Behandlung herrschenden Luftfeuchtigkeit wird bes. aufmerksam gemacht. (Statens Växtskyddsanst., Flygbl. **1944.** Nr. 69. 1—6. Stockholm.) E. Mayer

Olof Ahlberg, *Fortgesetzte Bekämpfungsversuche gegen Karottenfliege und Kohlfliegen.* Trotzdem die fortgesetzten Verss. noch zu keinen definitiven Resultaten geführt haben, zeigten sie, daß von den geprüften Mitteln Carbolineum (I), Rohnaphthalin (II), Forbiat (III), Kalomelpuder (IV) u. Thiodiphenylamin (V) gegen Kohlfliegen nur IV schwach wirkte u. die Pflanzen gegenüber I u. II sehr empfindlich waren. Gegen die Karottenfliege erwiesen sich alle Mittel wirksam in der Reihenfolge IV, V, II, I u. III (= am besten) gegen die 1. Larvengeneration. Die Behandlung der 2. Generation hatte nur geringen Effekt, wahrscheinlich bedingt dadurch, daß zwischen der 1. u. 2. Behandlung eine zu lange Zeit (2 Monate) verstrichen war. Die Verss. sollen mit Gesarol fortgesetzt werden. (Statens Växtskyddsanst., Växtskyddsnot. **1944.** Nr. 6. 86—88. 1/12. Stockholm, Staatl. Pflanzenschutzinst.) E. Mayer

W. S. McLeod, *Weitere Verbesserung einer Technik zur Prüfung von Kontaktinsekticiden.* Drosophila melanogaster wurde mit Nicotinsulfat-Lsg. nach verschied. Methoden bspritzt. Eine deutliche Überlegenheit einer dieser Methoden zeigte sich nicht. Eine genauere Analyse der beobachteten Todesfälle zeigte, daß zunehmendes Alter der Fliegen, zunehmende Zahl der Fliegen im Käfig, längere Pausen zwischen Füllung des Käfigs u. Bespritzen u. erhöhter Anteil von männlichen Fliegen in der geprüften Gruppe die Sterblichkeit deutlich erhöhte. Das zum Abdecken des Käfigs benutzte Tuch muß standardisiert werden. Fliegen im Alter von 5 Tagen waren am empfindlichsten; die Zahl der Fliegen beeinflußte die Sterblichkeit bei allen Konzz. gleichmäßig. (Canad. J. Res., Sect. D **22.** 87—104. Aug. 1944.) Jacob

Stanley J. Christol, Robert A. Hayes und **H. L. Haller,** *Bestimmung von 1-Trichlor-2.2-bis-(p-chlorphenyl)-äthan in technischem D.D.T.* (D.D.T. = Dichlor-Diphenyl-Trichloräthan.) Das bei der Umsetzung von Chloral mit Chlorbenzol in Ggw. von H_2SO_4 entstehende Kondensationsprod. besteht in der Hauptsache aus einem Gemisch von etwa 75% 1-Trichlor-2.2-bis-(p-chlorphenyl)-äthan (I, F. 108,5—109°) u. 1-Trichlor-2-(p-chlorphenyl)-2-(o-chlorphenyl)-äthan (F. 74—74,5°), von denen I das stärkere *insekticide* Mittel ist. Zur Ermittlung des I-Geh. stellt man eine bei 25° gesätt. Lsg. von I in 75%ig. wss. A. her, löst hierin das zu untersuchende techn. Prod. durch Erhitzen unter Rückfluß auf, läßt bei 26—30° auskryst., saugt den aus I bestehenden Nd. ab u. trocknet ihn bei 78—80°. Die Genauigkeit beträgt etwa 1%, wenn man zu dem erhaltenen Ergebnis eine empir. gefundene Korrektur von 1,4% zuzählt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **17.** 470—72. 22/8. 1945. Beltsville, U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Entomology and Plant Quarantine.) Nouvel

Robert Klement, Prag (Erfinder: **Robert Klement,** Frankfurt a. M., und **Franz Steckenreiter,** Nieder-Roden, Hess.), *Herstellung von Phosphatdüngemitteln* durch Sinterung von Apatiten mit Kalk, Kieselsäure, Natriumsulfat u. Soda bei einer Temp. von 1000°, gegebenenfalls unter Anwendung von W.-Dampf, dad. gek., daß solche Mengen von Apatiten u. der Zuschlagstoffe innig vermischt werden, daß ein kryst. Glühphosphat von der Formel $Na_3Ca_3SiPSO_{12}$ entsteht, in welchem der gesamte als Sulfat eingeführte

S als solcher erhalten geblieben ist. Dieses Phosphat ist hoch citronensäure- u. citratlöslich. (**D. R. P. 748 093** Kl. 16 vom 11/4. 1940, ausg. 26/10. 1944.) KARST

Chemische Studien-Gesellschaft Uniwapo G. m. b. H., Berlin (Erfinder: **Arthur Schleede**, Berlin, **Karl-Heinz Rattay**, Coswig, Anh., und **Berndt Meppen**, Oranienburg), *Herstellung von Phosphatdüngemitteln* durch Erhitzen von Rohphosphaten mit Kalk u. Kieselsäure oder diese enthaltenden Verbb. auf Sinter- bzw. Schmelztemp., dad. gek., daß den Rohphosphaten solche Mengen Kalk u. Kieselsäure od. dgl. zugeschlagen werden, daß ein Endprod. der Zus. $2\,CaO \cdot P_2O_5$ mit beliebig steigenden Mengen von Calciumorthosilicat ($2\,CaO \cdot SiO_2$) entsteht. Der Aufschluß kann in Ggw. von W. vorgenommen werden. (**D. R. P. 747 960** Kl. 16 vom 25/7. 1937, ausg. 23/10. 1944.) KARST

S. B. T. Danielsson, Lund, Schweden, *Herstellung von Düngemitteln aus Kloakenschlamm.* Der beim Verrotten anfallende Kloakenschlamm wird vorzugsweise nach Neutralisierung mit HNO_3 oder HNO_2 u. Vermischung mit Füllstoffen, wie Torfmull oder Sägespänen, mit einem hüllenbildenden Stoff, wie Leim, Gelatine, Stärke oder Isolicheninprodd., bes. Abkochungen von Cetraria islandica, versetzt, so daß eine Entw. von unangenehmen Geruchsstoffen nicht mehr stattfinden kann u. das Prod. auch gegen die Einw. von Regen geschützt ist. (**Schwed. P. 111 264** vom 7/8. 1940, ausg. 25/7. 1944.) J. SCHMIDT

Torfhumusdienst, Forschungs- und Werbestelle für Moostorf (Erfinder: **Anton Fruhstorfer**), Berlin, *Herstellung eines Düngemittels aus älterem Moostorf (Schwarztorf)*, der in naturfeuchtem Zustande aus den Lagerstätten gestochen, gebaggert oder gefräst worden ist, dad. gek., daß der Schwarztorf anschließend durch Lufttrocknung oder Abpressung nur halb getrocknet, d. h. auf einen Feuchtigkeitsgeh. zwischen 50 u. 65% gebracht u. in diesem Zustande gemahlen wird. Die erhaltene Humus-M. kann mit bekannten Pflanzennährstoffen, Kalk, Ton, Schlacken, Aschen, Hormonen, Spurenelementen oder sonstigen das Pflanzenwachstum fördernden Mitteln vermischt werden. Nach dem Verf. wird der Entzug der letzten Wassermengen aus dem Torf, der am schwierigsten ist u. von bes. günstigem Trocknungswetter abhängig ist, auf billige Weise erspart. Der Abbau des Schwarztorfes aus den Torflagerstätten wird beschleunigt u. dadurch früher Neuland für die Urbarmachung gewonnen. Der Landwirtschaft u. dem Gartenbau wird ein preiswertes Bodenverbesserungsmittel zur Verfügung gestellt, das in für Bodenverbesserungsmittel allg. üblicher Weise angewendet wird. (**D. R. P. 748 716** Kl. 16 vom 5/3. 1943, ausg. 9/11. 1944.) KARST

Hans-Ulrich Amlong, Posen (Erfinder: **Hans-Ulrich Amlong**, Posen, und **Gerhard Naundorf**, Greifswald), *Steigerung des Pflanzenertrages*, bei dem das Wurzelsystem vor dem Auspflanzen mit Wuchsstoffen behandelt wird, dad. gek., daß das Wurzelsyst. vor dem Auspflanzen in eine Lsg. eines Wuchsstoffes getaucht wird, wobei als Wuchsstoffe zellteilungsfördernde Stoffe, bes. Biosstoffe, Vitamine u. Wundhormone, oder zellstreckungsfördernde Stoffe, bes. Auxin, Naphthylessigsäure, Indolbuttersäure u. dgl., verwendet werden. Man kann auch Lsgg. verwenden, welche die beiden genannten Wuchsstoffarten enthalten. (**D. R. P. 748 094** Kl. 16 vom 29/11. 1939, ausg. 26/10. 1944.) KARST

○ **The Dow Chemical Co.**, übert. von: **Gerald H. Coleman** und **Clarence L. Moyle**, *Insekticid.* Es wird ein Insekticid beschrieben, das als wirksamen giftigen Bestandteil 0,5—10 Gew.-% einer Verb. von der Formel $R—S—(C_nH_{2n}—O)_m—C_nH_{2n}—Cl$ enthält, in der R ein aromat., alicycl. u. heterocycl. Radikal, in welchem etwa vorhandene Halogensubstituenten unmittelbar an die Kern-C-Atome gebunden sind, n eine ganze Zahl von 2—4 einschließlich u. m eine ganze Zahl nicht größer als 3 bedeutet. (**A. P. 2 352 078**, ausg. 20/6. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/6. 1944.) RAETZ

○ **The Dow Chemical Co.**, übert. von: **Gerald H. Coleman** und **Clarence L. Moyle**, *Insekticid.* Es wird ein Insekticid beschrieben, das als wirksamen giftigen Bestandteil eine Verb. von der Formel $R—S—(C_nH_{2n}—O)_m—C_nH_{2n}—S—R$, in der R ein aromat., alicycl. u. heterocycl. Radikal, n eine ganze Zahl von 2—4 einschließlich u. m eine ganze Zahl nicht größer als 3 bedeutet, u. eine Trägersubstanz für die Verb. enthält. (**A. P. 2 352 079**, ausg. 20/6. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/6. 1944.) RAETZ

△ **Dow Chemical Co.**, übert. von: **George E. Lynn** und **Fred W. Fletcher**, *Schädlingsbekämpfungsmittel.* Die angewandten Mittel haben die allg. Formel $[X_m \cdot C_6H_{5-m}CH(C_nH_{2n+1})]O$, wobei X = Cl oder Br ist, m ganze Zahlen bis 3 u. n ganze Zahlen bis einschließlich 7 darstellen. Diese *Bis-[α-(halogenphenyl)-alkyl]-äther* werden

durch Behandlung von α-(Halogenphenyl)-alkanolen mit H_2SO_4 dargestellt. Sie sind wirksame Mittel gegen Kartoffelkäfer, rote Bohnenspinnen u. Hausungeziefer wie Fliegen, Wanzen usw. (**A. P. 2 378 310**, ausg. 12/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3874.) KALIX

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

D. Manterfield, *Die Temperaturen des flüssigen Stahls in Herdfrischöfen.* Die im bas. SM-Ofen ausgeführten Messungen des Vf. haben Ergebnisse ähnlicher Verss. von OLIVER u. LAND (vgl. C. **1944**. II. 1001) u. anderer grundsätzlich bestätigt. Die auf den Versuchsofen bezüglichen Zahlenwerte sind wiedergegeben. Grundsätzlich war ihre Streuung bei gleichmäßiger Ofenführung nur gering. Die Temp.-Messung in der Ofenmitte 9 in. unter der Badoberfläche gibt mit einer Fehlergrenze von nur ± 5,5° die mittlere Badtemp. wieder. Beim Beginn der Feinung ist das Bad um etwa 40° u. später um 70—100° überhitzt. Der Zusatz von Kalk, Erz oder Schrott bedingt einen nur geringen Temp.-Abfall. Die Schlackentemp. ist je nach den Betriebsbedingungen um 1—47° höher als die Stahltemp., wobei dieser Unterschied gegen Ende des Feinungsabschnitts ansteigt. Die Kochstärke des Bads läßt sich aus seinem C-Geh., der Schlackenbeschaffenheit u. Temp. recht gut ermitteln. (Engineering **158**. 185—205. 15/9. 1944. Sheffield, Steel, Peech & Tozer.) POHL

Hans Hertlein, *Autozylinder-Gießereien und die Verwendung RIF-freier Produkte.* Die Prüfung von Kernsandmischungen für das Vergießen von Kraftwagenzylindern mit RIF-freien Bindemitteln im Vgl. zu solchen mit fetthaltigen Bindern ergab ihre Gleichwertigkeit bzw. Überlegenheit. 5 Rezepte von geeigneten Sandmischungen für Wassermantel-, Bohrungs-, Rippen- u. sonstige Kerne sind gegeben; ihre physikal. Eigg. waren: Biegefestigkeit trocken bis 18—43 kg/qcm, Gasdurchlässigkeit feucht bzw. trocken 80—200 bzw. 160—255, Scherfestigkeit feucht 60—140 g/qcm, Druckfestigkeit feucht 280—560 g/qcm. Eine erhöhte Verformung bzw. Vol.-Vergrößerung der Kerne wurde nicht beobachtet. Ihre Herst. kann in üblicher Weise, u. zwar auch maschinell erfolgen. (Gießerei verein. Gießerei-Z. Kriegsgemeinsch. Gießereipraxis **31/65**. 165—68. Nov. 1944.) POHL

A. Keller, *Beitrag zur Untersuchung über die Haltbarkeit von Stahlwerkskokillen.* Die Prüfung von 2 Werkstoffen mit 3,57 bzw. 3,41(%) Gesamt-C (3,57 bzw. 3,19 Graphit), 2,01 bzw. 2,21 Si, 0,47 bzw. 0,4 Mn, 0,12 bzw. 0,16 P sowie 0,068 bzw. 0,067 S u. ferrit. bzw. ferrit.-perlit. Gefüge ergab, daß ersterer gegen Spannungen bei Warmverformung viel weniger empfindlich ist. Diese Empfindlichkeit kann übrigens durch Zulegieren von 0,12—0,18% Cu (infolge Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit) verringert werden. Der Zusatz von Ti-Roheisen bedingt eine feinere Graphitausbldg., ohne daß das für die Kokillenhaltbarkeit ausschlaggebende Zweitgefüge dadurch wesentlich anders ausgebildet wäre. Wichtig ist hingegen die Gattierung des Hämatitroheisens, bes. die Reinheit der Hämatitausgangsstoffe, wie vor allem ihr Oxydgeh., der die Bldg. von Einschlüssen u. die Krystallisation des Graphiteutektikums beeinflußt. (Gießerei verein. Gießerei-Z. Kriegsgemeinsch. Gießereipraxis **31/65**. 168—72. Nov. 1944.) POHL

K. Schnabbe und **W. Brendt**, *Werkstoffe für geschweißte Rohrleitungen.* Genormte bzw. vorgeschriebene Zuss. u. Eigg. für verschied. Rohrbleche, Rohrstähle für n., Hoch- u. Höchstdruck (einschließlich der Austauschstähle) u. Flanschwerkstoffe. Kurze Angaben über die Rohrschweißung nach den FRETZ-MOON-, ELLIRA- u. ELIN-HAFERGUT-Verff. sowie durch Wassergas- u. elektr. bzw. Gasschmelzschweißung. (Autogene Metallbearbeit. **37**. 61—70. 15/4. 1944. Essen.) POHL

Th. Stroppel, *Zähharte Werkzeugstähle für die Bodenbearbeitung.* Zur Prüfung von Scharwerkstoffen wird die Schlagbiegeprüfung ungekerbter Proben empfohlen, wobei die graph. Darst. der Härte u. Zähigkeit eine gute Beurteilungsmöglichkeit der Eigg. gibt. Beim Anlassen gehärteter Stähle wird ein Höchstwert obiger Eigg. durchschritten, der je nach Werkstoff u. Härtetemp. bzw. -mittel inner- oder außerhalb der geforderten Mindestgrenze liegt. Im gehärteten Scharteil sollte die VICKERS- bzw. BRINELL-Härte 480—700 bzw. 450—600 u. die Schlagfestigkeit > 15 kgm/qcm betragen. Im ungehärteten Teil bzw. bei VICKERS-Härten < 480 darf die Schlagprobe nicht brechen. Bei bestimmten Werkstoffen können auch durch Wasserhärtung gleichzeitig hohe Härte- u. Zähigkeitswerte erzielt werden; dies sind z. B. Si-Federstahl bzw. Mn-Si-Stahl mit 0,4(%) C u. 1,2 Si bzw. je 0,8 Mn u. Si. (Techn. in d. Landwirtsch. **25**. 81—90. Juli 1944.) POHL

R. M. Brick und **Arthur Phillips**, *Physikalische Metallurgie von Nichteisenmetallen.* Überblick über die gegenwärtigen Vorstellungen in der Metallurgie bezüglich plast.

Deformation, Spannungshärtung u. Rekrystallisation sowie über Rkk. von Cu mit Gasen, Ermüdungserscheinungen u. Verh. von Mg-Legierungen. (Metal Ind. [London] **59**. 23—25. Juli 1941.) HENTSCHEL

—, *Reinigung des Zinks.* Zn läßt sich von Cd durch fraktionierte Dest. in einer Kolonne mit Graphitböden trennen, wobei man im Rückstand ein prakt. Cd-freies Zn erhält. (Metal Ind. [London] **65**. 55. 28/7. 1944.) HENTSCHEL

H. C. Watkins, *Pulvermetallurgie des Zinns.* Zinnpulver kann durch Zerstäubung des fl. Metalls, durch Fällung aus $SnCl_2$-Lsg. mit Zn u. auf elektrolyt. Wege gewonnen werden; gröbere Teilchen erhält man als Schrot durch Eingießen des fl. Metalls durch ein Sieb in W. oder durch Zerstampfen des kompakten Metalls bei einer Temp. von 200—220°. Pulver aus Zinnlegierungen können außerdem durch Abfeilen, Zerstampfen, Schütteln der geschmolzenen Legierung erhalten werden. Verwendung finden die porösen Cu-Sn-Bronzen für selbstölende Lager, die Sn-Pb-Legierungen für Lötpasten; Verzinnungspulver besteht aus einem Gemisch von (ca. 50%) reinem Sn-Pulver mit pulverförmigen Flußmitteln, meist Ammoniumchlorid. (Metal Ind. [London] **61**. 146—49. 4/9. 1942.) HENTSCHEL

Claus G. Goetzel, *Versuche zur Drahtherstellung mit gesintertem Kupfer.* Inhaltsgleich mit der C. **1943**. I. 327 referierten Arbeit. (Metal Ind. [London] **59**. 20—22. Juli 1941.) HENTSCHEL

J. W. Lennox, *Poröse Metalle in der chemischen Industrie.* Nach pulvermetallurg. Verff. hergestellte poröse *Bronze*platten u. -bleche finden wegen ihrer ausgezeichneten mechan. Eigg. in der chem. Industrie als Filterplatten für Luft, Mineralöle u. dgl. Verwendung. Für ihre Prüfung werden einige Laboratoriumsapparate beschrieben, wobei einige Zahlenwerte über die Durchflußverhältnisse mitgeteilt werden. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **20**. 600—04 u. 615. Nov. 1944.) HENTSCHEL

—, *Deutsche Motorenkühler, Öltanks und Ölkühler.* Mitt. der Ergebnisse der chem., metallograph. u. mechan. (Festigkeitswerte) Unterss. an erbeuteten deutschen Flugzeugen. (Aircraft Engng. **16**. 363—68. Dez. 1944.) HENTSCHEL

F. C. Thompson, *Gewinnung von Magnesium.* Kurzer Überblick über die verschied. Gewinnungsverff. für Mg-Metall durch Elektrolyse von $MgCl_2$ sowie Red. von MgO mit C, CaC_2, Al oder Ferrosilicium. (Nature [London] **151**. 692—93. 19/6. 1943.) HENTSCHEL

M. E. Brooks und **A. W. Winston,** *Herstellung von Sandgußteilen aus Magnesiumlegierungen.* (Vgl. C. **1941**. II. 949.) Besprechung der verschied. Maßnahmen bei der Herst. von Mg-Gußteilen, wie genügend weite u. zahlreiche Steigröhren. Die Schmelze wird in eisernen Tiegeln vorgenommen. Zur Verhinderung der Entzündung dient eine Mischung aus Borsäure u. Schwefel. In den eisernen Tiegeln bleibt beim Gießen zweckmäßig ein Rest Metall am Boden zurück. Erforderlich ist auch sorgfältige Temp.-Überwachung. Hinweise über Zurichten u. Polieren der fertigen Gußteile. (Foundry **69**. Nr. 4. 42—46. 108—12. April 1941.) HENTSCHEL

E. V. Potter, *Elektronenröhren und die metallurgische Forschung.* Die vielseitige Verwendung von Elektronenröhren in App. für die metallurg. Forschung wird an einigen ausgewählten Beispielen, wie sie im BUREAU OF MINES entwickelt worden sind, unter Angabe des Schaltungsschemas besprochen. Bes. werden Instrumente für die Temp.-Messung u. -Überwachung, für empfindliche Längen- u. Verschiebungsmessungen (Dilatometer) sowie Ultraschallgeneratoren u. App. für magnet. Unterss. sowie für die Anwendung in Induktionsöfen u. bei chem. u. spektrograph. Analysen beschrieben. (Electr. Engng. **63**. 175—85. Mai 1944.) HENTSCHEL

Arthur Weißelberg, *Die magnetische Rißprüfung und ihre Anwendung in Stabstahlziehereien.* Vortrag. Es werden die physikal. Grundlagen der magnet. Rißprüfungsverff. u. die Rißprüfgeräte bes. für Stabstahl behandelt. An Hand von Beispielen fehlerhafter Stangen u. Bauteile wird der Wert der magnet. Rißprüfung bewiesen. Es werden ferner allg. Erfahrungen über die magnet. Rißprüfung mitgeteilt u. die im Stabstahl auftretenden Fehler betrachtet. Diskussionsbemerkungen. (Stahl u. Eisen **64**. 791—98. 24/12. 1944.) KLEVER

—, *Die Verwendung überwachter Atmosphären in den Metallindustrien.* III. Mitt. *Industrielle Atmosphären.* (Vgl. C. **1945**. I. 335.) Reaktionsgleichungen, Verff. u. Ausrüstungen zur Gewinnung von elektrolyt. H_2, zur Spaltung von NH_3 bzw. KW-stoffen

usw. Zuss. der aus Leuchtgas u. NH_3 (durch Verbrennung bzw. Teilspaltung) gewonnenen Gase, von KW-stoff-Spalt- u. Holzkohlegasen. Folgende Ofenatmosphären (in %) u. Tempp. werden für nachst. *Fe-Metall*behandlungen empfohlen: *Härten*: 15 CO, 1 CH_4, 35 H_2, Rest N; 700—900° (für C- u. schwach legierte Stähle); *Anlassen*: 6 CO_2, 9 CO, 1 CH_4, 15 H_2, Rest N; bis 600°; *Entzundern* von Warmwalzgut (auch für *Nichteisenmetalle* brauchbar): 12 CO, 1 CH_4, 15 H_2, Rest N; 850—900°. Bei einer Wärmebehandlung von Mg > 300° wird rund 1% SO_2 zugesetzt. Kurze Angaben über die Ausführungsbedingungen obiger Wärmebehandlungsvorgänge sowie des *Glühens*, *Lötens*, *Einsatzhärtens* mit Gas u. *Verstickens*. (Sheet Metal Ind. **18**. 2087—93. 2096. Dez. 1943.)

POHL

—, *Die Verwendung überwachter Atmosphären in den Metallindustrien*. IV. Mitt. *Nichteisenmetalle*. (III. vgl. vorst. Ref.) Die Überwachung der Ofenatmosphäre bei der Wärmebehandlung verfolgt das Hauptziel, eine Oxydation bzw. eine Änderung im C-Geh. des Metalls zu vermeiden; mitunter wird dabei auch die Erzielung blanker Oberflächen angestrebt. Bei *Cu* ist auf möglichst weitgehende S-Freiheit der Atmosphäre zu achten; eine solche aus 11(%) CO_2, 1 O_2, Rest N ergibt recht blanke Oberflächen. Für *Messing* empfiehlt sich eine Atmosphäre aus 1(%) CO_2, 1 CO, 1 H_2, Rest N u. für *Cu-Ni-Legierungen* eine solche aus 1(%) CO, 2 H_2, Rest N. Die zu ihrer Erzielung brauchbaren Gase sind im einzelnen genannt. Für *Bronze* bewährt sich teilverbranntes NH_3-Spaltgas. Bei *Ni* u. *Ni-Legierungen* ist reiner H_2 bes. brauchbar; hier wird übrigens auch NH_3-Spaltgas benutzt, jedoch kann es, z. B. im Falle von Ni-Cr-Legierungen, bei langer Behandlungsdauer eine Nitridbldg. verursachen. *Edelmetalle* werden hingegen mit Vorliebe in NH_3-Spaltgas, mitunter auch in KW-stoff-Spaltgas, wärmebehandelt, wobei, bes. in Ggw. von Ag, auf S-Freiheit der Atmosphäre zu achten ist. Umgekehrt wird bei *Mg* (allerdings nur bei hohen Tempp.) SO_2 künstlich eingeführt. (Sheet Metal Ind. **19**. 61—66. Jan. 1944.)

POHL

Paul D. Merica, *Die Ausscheidungshärtung von Metallen*. Allg. Übersicht über die Alterungshärtung von Metallen, bes. Stahl u. Al-Legierungen. (J. Franklin Inst. **234**. 137—46. Aug. 1942.)

HENTSCHEL

H. R. Brooker, *Hartlöten mit Silber bei niedriger Temperatur*. Auf Grund einer eingehenden Unters. im tern. Syst. Ag-P-Cu wurde eine Legierung *„Silbralloy"* gefunden, die als Hartlot für Cu, Messing u. Bronze gegenüber der bisher unter dem Namen *Silfos* bekannten infolge ihres geringen Ag-Geh. bes. wirtschaftliche Vorzüge besitzt; ihre Liquidustemp. liegt bei 694°. (Metal Ind. [London] **59**. 18—19. Juli 1941.)

HENTSCHEL

T. B. Jefferson, *Untersuchung der Grundfaktoren der Auftragschweißtechnik*. V. Mitt. *Einfluß der Auftragschweißschichtdicke auf die Verschleißfestigkeit*. (Vgl. C. **1941**. II. 804.) Mehrlagenschweißen von Hartlegierungen sind weniger hart als Einlagenschweißen u. diese wiederum weniger hart als zusammengesetzte Auftragschichten, bestehend aus C-reichem Stahl mit einer überlagerten Hartlegierungsschicht. Im letzten Fall wurde bei der BRINELL-Härtemessung mit 10 mm-Kugeln u. 3000 kg Belastung eine Härte von 653 ermittelt. Mehrlagenhartlegierungsauftragschweißen von >3/16 in. Dicke neigen zu Rissen, die, ohne ihre Härte als solche nennenswert zu beeinflussen, die gegenseitige Verankerung der Schichten schwächen, d. h. Abblätterungen im Betrieb erleichtern, u. das Eindringen aggressiver Fll. ermöglichen. Wirtschaftlichkeitsfaktoren u. prakt. Anwendungsbeispiele der Auftragschweißung zwecks Steigerung der Verschleißfestigkeit sind besprochen. (Weld. Engr. **25**. Nr. 4. 29—32. April 1940. Washington, Kriegsmin., Marineentwurfsabtlg.)

POHL

Alfred Schmidt, *Ausbesserung von Werkzeugen durch Schweißung*. (Anfang vgl. C. **1945**. I. 220.) Elektr. Lichtbogenschweißung, die Arcatomschweißung, die Härte u. Anlaßbehandlung sowie die Ausbesserung von Schneid-, Schnittwerkzeugen u. Gesenke. Bei der Schweißung von Schnellstahlwerkzeugen ist nachstehende Reihenfolge der Behandlung zu beachten: 1. Weichglühen des beschädigten Werkzeuges, 2. Vorwärmen, 3. Schweißen, 4. Weichglühen des geschweißten Werkzeuges für die mechan. Bearbeitung u. 5. Härten u. Anlassen. — Bei Ausbesserungsschweißungen von Gesenken ist die Behandlung von der Stahlzus. abhängig. Bei hochlegierten Chromstählen sind die gleichen Maßnahmen zu beachten wie bei Schnellstahl; bei niedriglegierten Warmarbeitsstählen kann auf eine vorhergehende Weichglühung verzichtet werden u. die Vorwärmetemp. niedriger sein. (Anz. Maschinenwes. **66**. 3—4. 19/8. 1944.)

FRICK

—, *Entwicklungen in Beizanlagen und Probleme des Ausrüstungsentwurfs*. Die Vor- bzw. Nachteile der HCl von 40° als Beizmittel sind: schwacher Angriff von Beizgut u. -ausrüstung, leichte Löslichkeit der gebildeten Chloride, geringe Rauchentw. u. kleiner Dampfbedarf bzw. langsame Wrkg., Aggressivität nicht restlos beseitigter Beizstoffe,

hohe Flüchtigkeit u. verhältnismäßig beträchtliche Kosten. H_2SO_4 von 80° sichert zwar eine rasche Beizung, kann aber, bes. bei geglühten oder stark verzunderten Stählen, zu heftige Wrkg. auslösen. Die Beizstoffe sind auch schwer zu beseitigen. Bei ununterbrochen durchlaufenen Beizanlagen ist das Abspritzen des Drahts mit der Säure unter Druck zweckmäßig. Das Waschen des gebeizten Guts sollte ebenfalls durch Druckabspritzung erfolgen, wobei das Arbeiten mit geringeren W.-Mengen bei höherem Druck (300—500 lb/sq. in.) günstiger als die mit größeren W.-Mengen von z. B. 150 lb/sq. in. Druck ist. Die Drahttrocknung erfolgt am besten mit einem rasch bewegten Heißluftstrahl. Einzelheiten über die zweckmäßigste Ausrüstung sind gebracht. Als Werkstoff für Beizwannen sind Kunstharzmassen bes. geeignet. (Wire Ind. 11. 499—501. Okt. 1944.) POHL

C. L. Faust, *Polieren auf elektrolytischem Wege.* Allg. Übersicht über Anwendung, Aussichten, techn. Durchführung u. Badtypen. (Metal Ind. [London] 65. 362—64. Dez. 1944.) HENTSCHEL

B. Wullhorst, *Über die Bedeutung des Schwefels in der Galvanotechnik.* Schwefelverbb. spielen sowohl bei der Metallfärbung u. Schwarzvernickelung als auch bei der Herst. glänzender, feinkörniger galvan. Ndd. eine Rolle. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. 42. (25.) 287—89. Nov./Dez. 1944.) HENTSCHEL

J. Kronsbein und **A. Smart**, *Galvanische Vermessingung.* Beschreibung einer vollautomat. Großanlage für die Vermessingung (70 : 30) von stählernen Kartuschenhülsen. Die für den raschen Durchsatz notwendige hohe Stromdichte von 20 Amp./sq. f. wurde mit einem Bad folgender Zus. erreicht, das an Erfahrungen von OPLINGER bei Weißmessing anknüpft: Zn 30 g/l; Cu 15 g/l; Na_2CO_3 20 g/l, freies Cyanid 4—8 g/l, p_H (mit Tropaeolin O bestimmt) 12,6—12,8. Temp. 55—60°. Das erforderliche NH_3 bildet sich in ausreichender Menge während der Elektrolyse aus dem Cyanid. (Metal Ind. [London] 65. 233—36. 267—68. 27/10. 1944.) HENTSCHEL

E. Bovey, *Die anodische Oxydation von Aluminium und Aluminiumlegierungen.* Besprechung der Herst. u. Eigg. anod. Schutzschichten auf Al aus Chromsäure-, Schwefelsäure- u. Oxalsäurebädern sowie der Herst. von spiegelnden Überzügen nach dem BRYTAL-Verf.; auch auf die Vor- u. Nachbehandlung der eloxierten Teile wird eingegangen. (J. sci. Instruments 20. 92—97. Juni 1943.) HENTSCHEL

—, *Ablösung von Chromniederschlägen.* Die Verchromung kann von Stahlteilen durch anod. Behandlung in einer 5%ig. Lsg. von Na_2CO_3 bei einer Stromdichte von 2—4,5 Amp/qdm abgelöst werden. (Metal Ind. [London] 65. 55. 28/7. 1944.) HENTSCHEL

A. T. Baldwin, *Flußmittel für die Feuerverzinkung.* Besprechung der Eigg. u. Wirkungsweise der verschied. Flußmittel, von denen bes. $ZnCl_2 \cdot 3\,NH_4Cl$ empfohlen wird. (Iron and Steel 17. 645—46. Okt. 1944.) HENTSCHEL

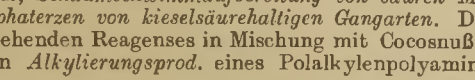
R. A. Schaefer und **J. B. Mohler**, *Schnellversilberung.* Für die rasche u. starke Versilberung von Stahllagerschalen (0,010—0,015 Zoll/Std.) bewährte sich auf Grund der Prüfung von 5 verschied. Badtypen ein Bad folgender Zus., das durch Rotation der Kathode u. Umpumpen in lebhafter Bewegung gehalten werden muß: AgCN 40—43 g/l; freies KCN 38—42 g/l; KOH 8—14 g/l; K_2CO_3 45—80 g/l; Temp. 42—45°. (Metal Ind. [London] 65. 266—67. 27/10. 1944.) HENTSCHEL

J. H. G. Monypenny, *Intergranulare Korrosion bei austenitischen nichtrostenden Stählen.* II. Mitt. (I. vgl. RUTHERFORD, C. 1932. II. 767.) Neben dem mkr. Nachw. für das Auftreten intergranularer Korrosion an nichtrostenden (18/8-)Stählen kommt bes. die Prüfung mit einer sauren Kupfersulfatlsg. in Betracht. Das Ausmaß des Angriffs durch dieses Reagens kann durch die Biegeprobe oder besser durch Messung des elektr. Widerstandes festgestellt werden. Nur in besonderen Fällen wird eine Prüfung mit Salpetersäure vorzuziehen sein. Vf. berichtet dann über die Wrkg. einer längeren Wärmebehandlung bei konstanten Tempp. (bei 650° Maximum bei 10^4 Min.) bes. auf Grund der Unterss. von BAIN, ABORN u. RUTHERFORD u. bespricht die verschied. Anschauungen über das Auftreten der Carbidbldg. im Zusammenhang mit der prakt. Bedeutung für das Schweißen solcher austenit. Stähle. (Metallurgia [Manchester] 24. 105—09. Aug. 1941.) HENTSCHEL

○ **Alien Property Custodian**, übert. von: **Julius Lohse**, Berlin, *Metallurgische Behandlung von Roherzen.* Die Erze werden in eine langgestreckte Kammer eingeblasen u. hierin der Wrkg. einer röstenden Flamme ausgesetzt. Am Ende der Kammer werden die Gase u. die vom Gas mitgenommenen Erzteilchen abgesaugt u. in einem Separator von letzteren getrennt. Die Abtrennung der schwereren Teilchen erfolgt hierbei mittels eines Saugluftstromes. Die schwereren Teilchen werden in die Kammer durch eine

sich in der Achse erstreckende Zuführung bis annähernd in die Zone der Röstflamme geführt. (**A. P. 2 313 019** vom 15/10. 1940, ausg. 2/3. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 2/3. 1943.) Hauswald

○ **American CyanamidCo.**, New York, N. Y., übert. von: **Ludwig Jakob Christmann**, Yonkers, N. Y., **David Walker Jayne jr.**, Old Greenwich, und **Stephen E. Erickson**, Sprongdale, Conn., V. St. A., *Schaumschwimmaufbereitung von sauren Mineralien, besonders Trennung von Phosphaterzen von kieselsäurehaltigen Gangarten.* Die Aufbereitung erfolgt in Ggw. nachstehenden Reagenses in Mischung mit Cocosnußöl u. dessen Salzen. Das Reagens ist ein *Alkylierungsprod.* eines Polalkylenpolyamins, dem die Formel zukommt:



In dieser sind n, m u. x kleine ganze Zahlen. (**A. P. 2 356 821** vom 4/9. 1940, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.) Hauswald

△ **Isaac A. Nicholas**, *Böden für basische Öfen mit hohen Temperaturen.* Der Ofenherd wird mit einer verhältnismäßig dicken Schicht einer trocken vermischten M. von 60—90(%) Magnesit u. 10—40 Chromerz bedeckt. Auf diese Schicht wird eine Schicht gebrannten Dolomits oder Magnesits aufgespritzt. Hierauf wird die Oberfläche auf über 2600° F (1427° C) zwecks Bldg. einer gesinterten Kruste erhitzt. (**A. P. 2 358 652**, ausg. 19/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1386.) Hauswald

○ **Alloy Processes Ltd.**, Alderbourne, England, übert. von: **Henri Louis Genill**, Cardiff, Wales, *Destillation und Kondensation von Metallen.* Die Dest. erfolgt in einer mit einer vakuumdichten Umhüllung versehenen Kammer. Die Dämpfe werden im oberen Teil der Kammer abgeführt u. anschließend kondensiert. Unabhängig von der Kondensationskammer befindet sich eine Sammelsäule mit einem Sumpf am unteren Ende. Die Kühlung erfolgt mittels einer im Kreislauf geführten Fl., die durch die genannte Kammer zum Sumpf u. zurück zur Kammer geleitet wird. Die Kühlfl. wird in die Kondensationskammer eingespritzt. (**A. P. 2 312 811** vom 8/10. 1940, ausg. 2/3. 1943. E. Prior. vom 31/5. 1940. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 2/3. 1943.) Hauswald

△ **Pierre Adeline**, *Entfernung von Silicium aus Metallen oder Legierungen.* Ein Metalloxyd mit einem relativ hohen Geh. an Si wird exotherm. mit mindestens einem reduzierenden Element zwecks Bldg. einer geschmolzenen M. behandelt. Si wird durch Hinzufügen erhitzter Oxyde aus der geschmolzenen M. entfernt. Die Reaktionstemp. ist 1200°. Das Verf. ist bes. anwendbar für die Herst. von Ferromangan direkt aus Mn-Erzen. (**A. P. 2 369 112**, ausg. 6/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3240.) Hauswald

△ **Aluminium Co. of America**, übert. von: **Geo. R. Gardner**, *Formpuder.* Zur leichteren Entfernung der Gußmodelle u. Kernbüchsen aus Sandformen u. Kernen werden die Modelle oder Kernbüchsen mit Flugasche bestäubt. Wenn der Gießereisand mit einem organ. Mittel eingebunden worden ist, wird die Flugasche allein verwendet. Enthält jedoch der Sand W., so wird die Asche mit einem wasserabstoßenden Mittel wie Stearinsäure, Al-Stearat oder Cocosnußöl versetzt, von dem etwa 2% benötigt werden. (**A. P. 2 358 157**, ausg. 12/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1386.) Hauswald

△ **Stephen F. Urban**, *Extraktion von Eisen aus Beizereiablaugen.* Die ausgebrauchte Beizlsg. wird elektrolysiert. Die Kathode besteht aus Hg u. die Anode aus Pb. Fe scheidet sich an der Kathode ab. Die Regeneration der Beizlsg. wird durch Zugabe von 3—12,5% $(NH_4)_2SO_4$ u./oder 0,05—0,50% $SnCl_2$ gesteigert. Diese Verbb. können getrennt oder gemeinsam zugesetzt werden. Nach Sättigung der Hg-Kathode wird das Hg durch Dest. entfernt u. dieses nach Abdestillieren erneut verwendet. Im Destillationsbehälter bleibt das Fe pulverförmig zurück. (**A. P. 2 366 298**, ausg. 2/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1600.) Hauswald

△ **Plastic Metals Inc.**, übert. von: **John L. Young**, *Eisenschwamm.* In der Ofenkammer wird das Fe_2O_3 im Gegenstrom zum H_2 geführt, der im Kreislauf zwischen der beheizten Kammer u. dem Gasbehälter gehalten wird. Der H_2 tritt in Wärmeaustausch mit dem die Kammer verlassenden Wasserstoff, aus dem das W. entfernt wird. Der Verlust an H_2 wird durch Hinzufügen von frischem H_2 ergänzt. (**Can. P. 425 717**, ausg. 20/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1618.) Hauswald

△ **John Wulff**, *Klassieren von Metallstaub.* Roheisen wird geschmolzen u. mit W. in Granalien übergeführt. Diese werden in gewöhnlichen Kugelmühlen zu Staub zerkleinert, der im wesentlichen C-arme Teilchen (Perlit) u. C-reiche Teilchen (reich an

Fe_3C) enthält. Der Staub wird bis zum CURIE-Punkt des Carbids (215°) erhitzt u. dann einem Magnetscheider zugeführt. Dieser trennt die Perlitteilchen von den Carbidteilchen. Der Perlitstaub kann bei 800—1200° zwecks Bldg. eines C-armen Fe-Staubes entkohlt werden. (**A. P. 2 371 665**, ausg. 20/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3238.)
HAUSWALD

Soc. d'Électro-chimie, d'Électro-metallurgie et des Aciéries Électriques d'Ugine, Paris, *Entphosphoren und gleichzeitiges Entschwefeln von Stahl mit Rückführen von Mangan in den Stahl.* Der Stahl wird mit einer bas. Schlacke behandelt, die reich an Mn-Oxyd ist. (**Belg. P. 449 378** vom 25/2. 1943, Auszug veröff. 17/3. 1944. F. Prior. 23/6. 1939.)
HABBEL

Oberhütten Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke A.-G., Gleiwitz, *Wärmebehandlung von Bau- und Werkzeugstählen.* Nach der Warmverformung werden die Stähle auf über 1000° erhitzt, dort mindestens 30 Min. gehalten, dann langsam in Luft oder im Ofen bis auf Tempp. in der Nähe des Ar_3-Punktes oder wenig darunter abgekühlt u. dann abgeschreckt. (**Belg. P. 452 893** vom 27/10. 1943, Auszug veröff. 28/6. 1944. D. Prior. 6/11. 1942.)
HABBEL

Bochumer Verein für Gußstahlfabrikation A.-G., Bochum (Erfinder: **S. Ammareller** und **W. Coupette,**) *Herstellung von Ventilfedern.* Warmgewalzter Federstahldraht wird abwechselnd kalt verformt u. geglüht, so daß sphär. Zementit in gleichmäßiger feiner Verteilung gebildet wird. Darauf härtet man so, daß auch in der Zähhärtungsstruktur sich noch sphär. Zementit nachweisen läßt. (**Schwed. P. 111 673** vom 4/5. 1943, ausg. 5/9. 1944.)
J. SCHMIDT

Schoeller-Bleckmann Stahlwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Stahl für Warmwerkzeuge, die der Einwirkung heißer Werkstücke ausgesetzt sind,* enthält neben Fe u. Verunreinigungen noch 0,3—1,2(%) C, 2—14 Cr u. 0,5—2 V. Vorzugsweise werden bei den höheren V-Gehh. auch die höheren C-Gehh. verwendet, um eine Verarmung der Grundmasse an C zu vermeiden. — Hohe Anlaßbeständigkeit. (**F. P. 890 257** vom 19/1. 1943, ausg. 3/2. 1944. D. Prior. 26/7. 1941.)
HABBEL

Kohle- und Eisenforschung G. m. b. H., Düsseldorf, und **Deutsche Edelstahlwerke Akt.-Ges.,** Krefeld, *Stahlguß für tiefe Temperaturen* enthält 0,08—0,35% S u. mindestens 0,04% P. (**Belg. P. 452 831** vom 22/10. 1943, Auszug veröff. 28/6. 1944. D. Prior. 2/6. 1942.)
HABBEL

△ **Nassau Smelting & Refining Co.,** übert. von: **Sidney A. Corren,** *Elektrolytische Raffination von Kupfer.* Pb-Cu-Material mit vorherrschendem Cu-Geh. wird als Anode in der elektrolyt. Zelle angeschlossen. Der Elektrolyt ist eine wss. $CuSO_4$-Lsg., die nicht weniger als 100 u. nicht mehr als 200 g/l an freier H_2SO_4 enthält. Zur Verhinderung der anod. Polarisation wird dem Elektrolyten eine kleine Menge an aromat. Sulfonsäuren zugesetzt. (**A. P. 2 361 013**, ausg. 24/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1600.)
HAUSWALD

△ **American Cyanamid Co.,** übert. von: **Elmer W. Gieseke,** *Schwimmaufbereitung von Wolframerzen, die Carbonate und Si als Gangart enthalten.* Die Erze werden in Ggw. eines kombinierten Reagens von einem Beschleuniger, der höhere aliphat. Fettsäuren, Tallöl u. dessen Na-, K- u. NH_4-Seifen, ein Alkalisalz eines Dialkylsulfosuccinates enthält, u. einem Druckmittel für die Gangarten, wie Citronensäure, Tanninsäure u. Quebracho, behandelt. Falls sulfid. Gangarten vorliegen, müssen diese durch eine vorhergehende Schwimmaufbereitung entfernt werden. (**A. P. 2 373 305**, ausg. 10/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3237.)
HAUSWALD

△ **British Non-Ferrous Metals Research Assoc. Edwin A. G. Liddiard, Wm. A. Baker** and **Wm. H. Glaisher,** *Metallraffination.* Al u. Al-Legierungen werden zunächst geschmolzen u. dann bis zur Pastenbldg. abgekühlt. Hierauf wird die Paste einem Druck unterworfen, wodurch sich fl. u. feste Teilchen trennen. (**E. P. 557 553**, ausg. 26/11. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3240.)
HAUSWALD

Karl Schmidt G. m. b. H., Neckarsulm, *Raffinierzelle für Aluminium mit flüssiger Anode und flüssiger Kathode.* Zwischen beiden Elektroden ist eine Trennwand vorhanden. Die Zellen sind lang u. schmal ausgebildet, so daß eine störende Zusammenziehung der Strömungslinien, bes. über den Trennwänden vermieden wird. Zweckmäßig werden zahlreiche dieser rinnenartigen Zellen derart zusammen geschaltet, daß sie abwechselnd als Anoden- u. Kathodenzellen in ein Gleichstromsyst. eingebaut sind. (**N. P. 68 059** vom 28/6. 1941, ausg. 10/6. 1944. D. Priorr. 7/3. 1939 u. 27/9. 1940.)
J. SCHMIDT

△ **John W. Lefforge,** *Flotation von Magnesit* ($MgCO_3$) *und Serpentin* (3 MgO . 2 SiO_2). Durch Zusatz von Pineöl wird ein Teil der Verunreinigungen in Form von Schaum aus

dem Erzgemisch entfernt. Danach wird $BaCl_2$ zu dem wss. Brei zugegeben, das Gemisch durchgerührt u. durchlüftet u. Ölsäure in einer Menge von 0,43 Pfund auf die Tonne Erz als Sammler für den Magnesit zugesetzt. Nach erneutem Durchrühren enthält der Schaum etwa 50% des Magnesits; er ist im wesentlichen frei von Serpentin. Der Rückstand ist größtenteils Serpentin. In der Lsg. ist ein p_H von 9,5 meistens für die Flotation ausreichend. (**A. P. 2 373 123**, ausg. 10/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3132—33.) M. F. MÜLLER

W. Claus, Berlin-Steglitz, *Gießen von Magnesiumlegierungen*. Während des Gießens läßt man fl. oder feste KW-stoffe in fallendem Strahl oder unter Zerstäubung auf die Oberfläche des fl. Mg auffallen. Zusätzlich kann man auch noch inerte Gase, wie CO_2, zuführen. Die KW-stoffe sollen einen niedrigen Flammpunkt aufweisen u. zum Löschen von Mg-Bränden geeignet sein. (**Schwed. P. 111 857** vom 27/6. 1942, ausg. 19/9. 1944. D. Prior. 28/6. 1941.) J. SCHMIDT

△ **Edward H. Hoag**, *Schwimmaufbereitung von Baryterzen*. Das Schwimmaufbereitungsmittel, das für die Baryterze eine stark sammelnde Wrkg. u. für Kalk, kieselsäurehaltiges Material u. für die Oxyde von Al, Fe, Ti u. Mn eine drückende Wrkg. ausübt, enthält 75% Tallöl, 20% Ammonsulfatderiv. des Diäthylenglykollaurats u. 5% Octylalkohol. Der Baryt mit seinen koll. u. suspendierten Gangarten wird bei einem p_H-Wert von 6,5—8,2 flotiert; dann wird H_2SO_4 oder eine andere Säure zu Verringerung des p_H-Wertes unter 6,5 zugesetzt. Der dabei gebildete Schaum enthält Fe, Si u. Al-Mineralien, während der Baryt gedrückt worden ist. (**A. P. 2 378 552**, ausg. 19/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3889.) HAUSWALD

△ **Ray G. Knickerbocker**, *Schmelzen von manganhaltigem Material*. Die Mischung, die aus Fe- u. Mn-Sulfiden besteht, wird mit MnO geschmolzen, um Fe abzutrennen. Das erhaltene Prod. enthält im wesentlichen MnS u. metall. Eisen. (**A. P. 2 358 812**, ausg. 26/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1386.) HAUSWALD

○ **Goldsmith Bros. Smelting & Refining Co.**, übert. von: **Andrewa R. Devereux**, Chicago, Ill., V. St. A., *Osmiumlegierung*. Die Legierung besteht vorherrschend aus einer osmiumreichen Phase in Form nadeliger Krystalle von ineinander verflochtener Anordnung, zusammengehalten durch eine Grundmasse, die im wesentlichen aus Pt-Metall besteht u. frei von Absonderungsmassen ist. (**A. P. 2 312 324** vom 21/4. 1941, ausg. 2/3. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 2/3. 1943.) HAUSWALD

△ **General Motors Corp.**, übert. von: **Gustav A. Jebens, Ralph H. Snell, Robert L. Heath, Geo. A. Fisher jr., Donald R. Scott** und **Garrett H. Mouw jr.**, *Bestimmung von Oberflächendefekten*. Das zu prüfende Stück wird in ein fluorescierendes Öl eingetaucht, damit das Öl in die defekten Stellen eindringen kann. Das überschüssige Öl wird entfernt u. das Stück mit heißen Dämpfen eines entfettenden Mittels behandelt. Diese Behandlung dient der Beseitigung des überschüssigen Fluorescenzmaterials u. der besseren Best. der Defekte. Endlich wird das Stück einem Licht ausgesetzt, das im zurückgebliebenen Öl die Fluorescenz hervorruft. (**A. P. 2 359 114**, ausg. 26/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1617.) HAUSWALD

△ **Magnus Metal Corp.**, übert. von: **Louis C. Dodd**, *Schweißstab*. Der Stab besteht aus einer Legierung, die 1—8% Sn, 0,1—1,0% Ni, 3—20% Pb u. als Rest Cu enthält. (**A. P. 2 349 945**, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1388.) HAUSWALD

○ **Scovill Mfg. Co.**, Waterbury, Conn., übert. von: **Murray C. Beebe**, Mount Carmel, Conn., V. St. A., *Überzogene Metallware*. Eine aluminiumhaltige Metalloberfläche wird mit einem schwarzen Ni-Überzug versehen. Hierzu verwendet man ein schwarzes Ni-Überzugsbad, das ein gelöstes Ni-Salz, eine gelöste S-Verb. u. eine geringe Menge an gelöstem Cu enthält. Auf diesen Überzug wird dann vulkanisierter Kautschuk aufgebracht. (**A. P. 2 320 998** vom 5/5. 1938, ausg. 8/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 8/6. 1943.) HAUSWALD

○ **Shell Development Co.**, übert. von: **Aaron Wachter**, San Francisco, Calif., V. St. A., *Sparbeize*. Eine wasserlösl. Korrosionssparbeize zum Schutze von Eisenmetallen, die mit eine geringe Wassermenge enthaltenden KW-stoffen in Berührung kommen, besteht im wesentlichen aus einem plast. Schleim u. mindestens 0,02% des Gewichts der Gesamtmenge an $NaNO_2$. Der Schleim besteht aus annähernd 1 Teil eines wasserlösl., in KW-stoffen unlösl., plast. machenden Stoffes, wie mehrwertigen Alkoholen u. deren Estern u. Äthern, u. annähernd $^1/_2$—6 Gewichtsteilen umgewandelter Stärke. (**A. P. 2 357 276** vom 29/6. 1942, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.) HAUSWALD

△ **American Steel and Wire Co. of New Jersey,** übert. von: **Glenwood J. Beckwith,** *Elektrolytlösung für das anodische Polieren von rostfreiem Stahl.* Der wss. Elektrolyt enthält 80—90% einer 85%ig. H_3PO_4, 10—20% einer 60° Bé H_2SO_4 u. 0,03% Fluorescin, das in einer Gewichtsmenge bis zu 0,37% A. gelöst ist. (**A. P. 2 349 843**, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1360.) HAUSWALD

Aktiebolaget Industrimethoder, Stockholm (Erfinder: **F. Carlsson** und **N. B. E. Rang**), *Elektrolytpolieren von Metallgegenständen.* Die Gegenstände werden in einem Elektrolytbad als Anode geschaltet, u. es wird mit einem Bad elektrolysiert, das mindestens 20% H_2SO_4 u. ein Metall mit einer geringeren Lösungstension als das Metall, aus dem im wesentlichen der zu polierende Gegestand besteht, enthält. Vorzugsweise wird ein Bad verwendet, das H_2SO_4, H_3PO_4 u. $CuSO_4$ enthält. Man erhält sehr schöne Polituren bei nur sehr geringen Metallverlusten. (**Schwed. P. 111 302** vom 23/3. 1942, ausg. 25/7. 1944.) J. SCHMIDT

—, *Herstellung galvanischer Metallüberzüge aus niedrig schmelzenden Metallen* wie Zn, Sn, Cd, Pb, auf höher schmelzenden Metallen, wie Cu, Fe, Ni oder Messing, durch Schmelzflußelektrolyse. Als Elektrolyt werden eine Oxyd- oder Hydroxydverb. des Überzugsmetalls, ein Alkalioxyd u. außerdem geringe Mengen des Überzugsmetalls in metall. Form verwendet. Als Anoden werden Schmelzen des abzuscheidenden Metalls verwendet. Für die Umhüllung der Anoden sind Diaphragmen vorgesehen. (**D. R. P. 745 513** Kl. 48a vom 27/8. 1939, ausg. 27/11. 1944.) VIER

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M., *Elektrolytisches Aufbringen von Edelmetallschichten.* Auf das Grundmetall, z. B. Silber, wird zuerst eine Zwischenschicht aus Ni, Co oder Cu galvan. aufgebracht. Auf diese Zwischenschicht wird dann der Edelmetallüberzug aus Au, Pt oder Pd aufgebracht u. der Gegenstand einer Wärmebehandlung unterworfen. Durch die Diffusion der Zwischenschicht wird eine Härtung des Überzuges bewirkt. (**Belg. P. 451 105** vom 29/8. 1943, Auszug veröff. 29/2. 1944. D. Prior. 29/8. 1942.) VIER

—, *Herstellen einer Notlaufschicht auf Laufflächen, insbesondere von Brennkraftmaschinenkolben, aus Leichtmetallegierungen* durch Einw. von Lsgg. oder Salzschmelzen, die das Al nadelstichartig anätzen, z. B. NaCl- oder $KClO_3$-Lsgg. unter Zusatz von HCl, HF oder $HClO_4$, mit oder ohne Anwendung von Wechselstrom. Die Ätzlsg. wird mit Halogenidsalzen solcher Metalle gesätt., die, wie Fe, Ni, Cr, härter sind als die bisher zur Herst. von Notlaufschichten benutzten Pb- oder Sn-Schichten. (**D. R. P. 745 898** Kl. 48a vom 19/12. 1942, ausg. 4/12. 1944.) VIER

IX. Organische Industrie.

—, *Chemikalien aus Calciumcarbid.* Übersicht über das Produktionsgebiet der SHAWINIGAN CHEMICALS LTD., die aus CaC_2 bzw. Acetylen als Ausgangsstoff Acetaldehyd, Essigsäure u. ihre Ester, Essigsäureanhydrid, Aceton, Butanol u. Vinylverbb. gewinnen. (Chem. Trade J. chem. Engr. **115**. 569—70. 1/12. 1944.) HENTSCHEL

—, *Natriummethylat.* Natriummethylat ist jetzt mit einem Reinheitsgrad von 95% in U.S. A. im Handel erhältlich. Angaben über Eigg. u. Verwendung. (Chem. Age **51**. 590. 23/12. 1944.) HENTSCHEL

Robert R. Umbdenstock und **Paul F. Bruins,** *Aconitsäure aus Citronensäure durch katalytisches Dehydratisieren.* Das übliche Verf. zur Herst. von Aconitsäure (I) aus Citronensäure (II) in Ggw. von H_2SO_4 besitzt den Nachteil, verhältnismäßig niedrige Ausbeuten (41—44%) zu liefern u. unter Bedingungen zu arbeiten, die eine sehr starke Korrosion zur Folge haben. Folgende allg. Arbeitsweisen sind untersucht, um I durch katalyt. Dehydratisieren aus II herzustellen: a) Homogenes Syst., in dem II u. Katalysator (III) in einem organ. Lösungsm. gelöst sind; b) heterogenes Syst., in dem die II in einem organ. Lösungsm. suspendiert u. III in diesem ebenfalls suspendiert oder gelöst ist; c) Vakuumschmelzverf., bei dem eine innige Mischung aus II u. III bei 23 bis 24 mm Druck u. Tempp. von 120—150° (also unterhalb des F. der II) erhitzt wird. Bei allen Verff. ist die Rk. stets so weit geführt, bis etwa die Hälfte der II in I übergeführt ist. Leitet man die Rk. über diesen Punkt hinaus, so findet eine zu starke Zers. der II u. der entstandenen I unter Bldg. von Aceton, Itacon- u. Citraconsäure u. teerartigen Prodd. statt. Versuche nach a unter Verwendung von Ketonen u. Diäthylcellosolve als Lösungsm. ergaben ihren geringen Wert als Reaktionsmedium, da eine Kontrolle der therm. Zers. der II zu I nicht möglich ist. Gute Ergebnisse wurden bei b unter Verwendung von aromat. KW-stoffen (Xylol, Toluol) als Nichtlöser u. von H_3PO_4, Äthylphosphorsäure (Mono- u. Diester) oder einem Gemisch aus H_3PO_4 u. Fullererde erhalten. Die Reaktionstemp. betrug 120—150°. Bei den Verss. nach c sind Al-Phosphat u. Al_2O_3 als Katalysatoren verwendet. Dehydratisiert man die II bis zu

50%, so erhält man 92% der umgewandelten II als I. Die Trennung der I von der II im Reaktionsprod. erfolgt durch Extraktion der I aus der wss. Lsg. des Säuregemisches mittels eines organ. Lösungsmittels. Hierbei hat sich Methylisobutylketon als bes. geeignet erwiesen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 963—67. Okt. 1945.)
SCHWECHTEN

△ **Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Clinton H. Holder**, *Destillation organischer Flüssigkeiten.* Die Fl. wird in dünner Schicht über eine stark erhitzte Oberfläche geleitet, wobei ein hohes Vakuum angewandt wird. Der unverdampfte Anteil wird Druckwellen von hoher Frequenz unterworfen, um absorbierte Gase zu entfernen, u. im Kreislauf der erhitzten Oberfläche wieder zugeleitet. Der verdampfte Anteil wird an einer Kühlfläche kondensiert, die von der Heizfläche in einem geringeren Abstand angeordnet ist, als der freie Weg der Moll. beträgt. (**A. P. 2 363 247**, ausg. 21/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 2911.) KALIX

△ **Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Joseph A. Chenicek**, *Alkylieren von Kohlenwasserstoffen.* Isobutan wird katalyt. mit Äthylen mit Hilfe von $AlCl_3$ u. HCl alkyliert. Aus den Reaktionsprodd. wird ein Azeotrop von n-Butan-Äthylchlorid abgetrennt. In einer getrennten Stufe wird ein aromat. KW-stoff, wie Bzl., mit Äthylchlorid alkyliert, das aus der azeotrop. Mischung stammt, in dem das Alkylat mit dem Bzl. unter den üblichen Bedingungen in Berührung gebracht wird. Die in der zweiten Alkylierung freigewordene HCl wird abgetrennt u. der ersten Alkylierungsstufe zugeführt. Der für beide Alkylierungsstufen bevorzugte $AlCl_3$-Katalysator ist ein $AlCl_3$-KW-stoff-Komplex. (**A. P. 2 360 547**, ausg. 17/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1754.)
HAUSWALD

△ **Phillips Petroleum Co.**, übert. von: **Maryan P. Matuszak**, *Alkylieren von Paraffinen* in Ggw. von fl. HF. Die Reaktionszone enthält eine Ni-Fe-Legierung mit mindestens 50% Ni. (**A. P. 2 360 436**, ausg. 17/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1533.)
HAUSWALD

△ **Anglo-Iranian Oil Co., Ltd.**, übert. von: **Stanley F. Birch** und **Donald M. Besly**, *Isomerisieren von Dimethylpentan.* 2.3-Dimethylpentan wird bei gewöhnlicher Temp. mit 97%ig. H_2SO_4 in Kontakt gebracht, wobei während 40 Stdn. stark gerührt wird. Die abgetrennte KW-stoff-Schicht wird gewaschen, neutralisiert u. destilliert. Die Ausbeute beträgt etwa 50% an 2.4-Dimethylpentan. (**A. P. 2 373 740**, ausg. 17/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3423.) HAUSWALD

△ **Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Lewis A. Bannon**, *Polymerisation von Isobutylen.* Um ein größtenteils Triisobutylen enthaltendes Prod. zu erhalten, setzt man einen KW-stoff-Vorrat, der hauptsächlich aus C_4-Verbb. besteht u. eine beträchtliche Menge Isobutylen enthält, der Einw. von BF_3 aus. Die behandelten KW-stoffe sowie das BF_3 befinden sich im gasförmigen Zustande. Die erforderliche Menge BF_3 beträgt 0,1—1,0%, die Aussetzungsdauer weniger als eine Sek. u. die Reaktionstemp. 100—150° F (38—66° C). Das Reaktionsprod. wird mit einer Substanz in Berührung gebracht, die den Katalysator sofort unwirksam macht, wonach die Substanz u. das KW-stoff-Reaktionsprod. voneinander getrennt werden. (**A. P. 2 363 221**, ausg. 21/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3011.) RAETZ

△ **The United Gas Improvement Co.**, übert. von: **Frank J. Soday**, *Chlorierung von Piperylen.* Es wird die Chlorierung von Piperylen durch Einw. von Chlor auf Piperylen im fl. oder dampfförmigen Zustande bei —60 bis 150° F (—51,1 bis 66° C) beschrieben. Die erhaltenen Prodd. scheinen alle Gemische zu sein u. — je nach dem Verhältnis von Chlor zu Piperylen — aus Monochlorpiperylenen, Dichlorpentenen, Trichlorpentenen, Tetrachlorpentanen, Pentachlorpentanen u. Hexachlorpentanen zu bestehen. (**A. P. 2 374 711**, ausg. 1/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3010.) RAETZ

△ **Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Erving Arundale** und **Louis A. Mikeska**, *1.3-Diole aus cyclischen Acetalen.* Cycl. Acetale (I), wie m-Dioxan u. Dioxolane, werden durch Einw. eines Halogens (II) in Ggw. von W. oder einer verd. wss. Lsg. eines Alkalis (III) in mehrwertige Alkohole übergeführt. Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn das Verhältnis von II: I wenigstens 1: 1 u. das von W.: I = 2: 1 ist. Als III ist Na_2CO_3 geeignet. Die Reaktionstemp. beträgt vorteilhaft 2—5°. Als I sind angeführt 4.4-Dimethyl-, 2.4.4.6-Tetramethyl-, 2.6-Diisopropyl-4.4-dimethyl-, 2.6-Diphenyl-4.4-dimethyl-m-dioxan sowie 2.4.4.5.5-Pentamethyldioxolan u. ähnliche Verbindungen. Nach den Beispielen werden folgende Alkohole hergestellt: *3-Methyl-1.3-butandiol, 2-Methyl-2.4-pentandiol.* Wenn das I im wesentlichen umgesetzt ist, kann die Temp.

erheblich gesteigert werden. Durch Dehydratisieren der anfallenden Glykole hergestellte konjugierte Diolefine werden unmittelbar nach ihrer Bldg. abgezogen. Die Halogenierung kann auch unter solchen Bedingungen erfolgen, daß Diolefine unmittelbar erzeugt werden. (**A. P. 2 367 324**, ausg. 16/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39** [1945.] 2765.) SCHWECHTEN

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **F. Filbert**, *Reinigung von Pentaerythrit (I).* I wird bei 240—260° u. 1—35 mm Druck sublimiert, das Sublimat in überschüssigem H_2O gelöst u. die Lsg. bei 50—70° u. überatmosphär. Druck konzentriert. I kryst. aus diesem Konzentrat aus. (**A. P. 2 358 697**, ausg. 19/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1422.) ROICK

○ **General Electric Co.**, New York, übert. von: **Gaetano F. d'Alelio**, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Herstellung eines synthetischen Kondensationsproduktes.* Man stellt aus dem Reaktionsprod. einer organ. Verb. der Formel $N(CHR—NR'—CY—NR'—CHROH)_3$ u. dem Reaktionsprod. aus einem Aldehyd u. einem cycl. Amidin ein Prod. her. In der Formel bedeuten: Y = Sauerstoff oder Schwefel, R = H oder ein einwertiges KW-stoff-Radikal mit nicht mehr als 6 C-Atomen u. wenigstens ein R' = H, wohingegen die anderen entweder H, einwertige KW-stoff-Radikale oder halogensubstituierte KW-stoff-Radikale sind. Das cycl. Amidin enthält wenigstens ein akt., an Aminostickstoff gebundenes H-Atom. (**A. P. 2 339 768** vom 30/8. 1941, ausg. 25/1. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 25/1. 1944.) PROBST

○ **General Electric Co.**, New York, übert. von: **Gaetano F. d'Alelio**, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Herstellung eines Kondensationsproduktes.* Man erhitzt eine organ. Verb. der Formel $R''N[CHR—NR'—CY—NR'—CH(R)—OH]_2$, worin Y = Sauerstoff, R = H oder ein einwertiges KW-stoff-Radikal mit nicht mehr als sechs C-Atomen, R' = H, ein einwertiges KW-stoff-Radikal oder ein halogensubstituiertes KW-stoff-Radikal u. R'' ein einwertiges KW-stoff-Radikal bedeuten. (**A. P. 2 339 769** vom 30/8. 1941, ausg. 25/1. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 25/1. 1944.) PROBST

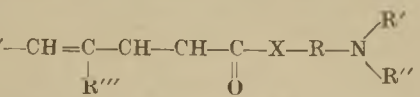
○ **General Electric Co.**, New York, übert. von: **Gaetano F. d'Alelio**, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Herstellung eines Kondensationsproduktes.* Man erhitzt eine organ. Verb. der Formel $R''_2N—CHR—NR'—CY—NR'—CH(R)—OH$, worin Y = Sauerstoff, R = H oder ein einwertiges KW-stoff-Radikal mit nicht mehr als 6 C-Atomen, R' = H, ein einwertiges KW-stoff- oder ein halogensubstituiertes KW-stoff-Radikal, das eine R'' = ein einwertiges KW-stoff-Radikal u. das andere R'' = H, ein einwertiges KW-stoff- oder ein halogensubstituiertes KW-stoff-Radikal bedeuten. (**A. P. 2 339 770** vom 30/8. 1941, ausg. 25/1. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 25/1. 1944.) PROBST

○ **General Electric Co.**, New York, übert. von: **Gaetano F. d'Alelio**, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Herstellung eines Kondensationsproduktes.* Man läßt Melamin, Tri-(monocarbamidomethyl)-amin der Formel $N(CH_2—NH—CO—NH_2)_3$ u. Formaldehyd miteinander reagieren. (**A. P. 2 340 044** vom 30/8. 1941, ausg. 25/1. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 25/1. 1944.) PROBST

○ **General Electric Co.**, New York, übert. von: **Gaetano F. d'Alelio**, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Herstellung eines Kondensationsproduktes.* Man stellt ein Prod. her aus einem Aldehyd u. einer organ. Verb. der Formel: $R''N[CH(R)—NR'—CY—NR'_2]_2$, in der Y = Sauerstoff oder Schwefel, R = H oder ein einwertiges KW-stoff-Radikal mit nicht mehr als 6 C-Atomen, wenigstens ein R' = H, die anderen = H oder ein einwertiges KW-stoff- oder halogensubstituiertes KW-stoff-Radikal u. R'' ein einwertiges KW-stoff-Radikal bedeuten. (**A. P. 2 340 045** vom 30/8. 1941, ausg. 25/1. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 25/1. 1944.) PROBST

○ **General Electric Co.**, New York, übert. von: **Gaetano F. d'Alelio**, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Herstellung eines Kondensationsproduktes.* Man stellt ein Prod. her aus einem Aldehyd u. einer organ. Verb. der Formel: $R''_2N—CH(R)—NR'—CY—NR'_2$, in der Y = Sauerstoff oder Schwefel, R = H oder ein einwertiges KW-stoff-Radikal mit nicht mehr als 6 C-Atomen, R' = H, ein einwertiges KW-stoff- oder halogensubstituiertes KW-stoff-Radikal, ein R'' = ein KW-stoff-Radikal u. das andere = H, ein einwertiges KW-stoff- oder halogensubstituiertes KW-stoff-Radikal bedeuten. (**A. P. 2 340 046** vom 30/8. 1941, ausg. 25/1. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 25/1. 1944.) PROBST

○ **E. R. Squibb & Sons,** New York, N.Y., übert. von: **William A. Lott,** East Orange, N. J., V. St. A., *Herstellung von Estern und Amiden ungesättigter Säuren.* Es handelt sich um die Herst. von bas. Verbb. der allg. nebenst. Formel, worin R′ u. R″ = H, Alkyl oder Aralkyl, R = Alkylen oder substituiertes Alkylen, R‴ u. R⁗ = H oder Alkyl u. X = O, S oder NH bedeuten. Durch Zufügung von Säure können die entsprechenden Salze erhalten werden. (**A. P. 2 251 946** vom 7/10. 1939, ausg. 12/8. 1941. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 12/8. 1941.) PROBST



E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Wallace Hume Carothers,** Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von Polymeren.* Man erhält ein Mischpolymeres, indem man zumindest ein Diamin, welches wenigstens ein H-Atom an jedes Aminostickstoffatom gebunden enthält, zumindest eine polymerisierbare Monoaminomonocarbonsäure u. zumindest eine zweibas. Carbonsäure polymerisiert. (**A. P. 2 252 555** vom 4/4. 1939, ausg. 12/8. 1941. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 12/8. 1941.) PROBST

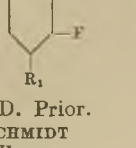
Knoll A.-G. Chemische Fabriken, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Alkylharnstoffen.* Man leitet gasförmige prim. Amine in eine Harnstoffschmelze ein. Hierbei erhält man je nach den Reaktionsbedingungen Mono- oder Dialkylharnstoffe. Z. B. wird beim Einleiten von 1 Mol Methylamin in eine Schmelze von 100 g Harnstoff bei 140° im Laufe von 2 Stdn. *Monomethylharnstoff,* F. 100—102°, u. beim Einleiten von 2 Mol Dimethylamin in 100 g Harnstoff während 4 Stdn. bei 160° *Dimethylharnstoff,* F. 104—106°, erhalten. (**N. P. 68 146** vom 6/5. 1943, ausg. 31/7. 1944. D. Prior. 12/5. 1942.) J. SCHMIDT

Knoll A.-G. Chemische Fabriken, Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung von Mono- oder symmetrischen Dimethylharnstoffen.* Man läßt eine wss. Lsg. von Dimethylamin unter Druck auf Harnstoff bei 110—120° oder zur Herst. des Dimethylharnstoffes bei 140 bis 145° einwirken. Die Ausbeuten, bezogen auf Dimethylamin, betragen etwa 85%. (**N. P. 68 147** vom 6/5. 1943, ausg. 31/7. 1944. D. Prior. 12/5. 1942.) J. SCHMIDT

Progil, Lyon, Frankreich, *Herstellung von Hexachlorbenzol.* Die Einw. von Chlor läßt man in Ggw. eines chlorfreien Katalysators, z. B. von Hg, auf Bzl.-Dampf oder auf eine Emulsion von Bzl. in konz. NaCl-Lsg. erfolgen. Es kann auch ein oxydierend wirkender Katalysator, z.B. Stickoxyde, verwendet werden. Bes. vorteilhaft ist ferner die Anwendung von Cl in statu nascendi, z. B. von elektrolyt. erzeugtem Cl u. bei diffusem Licht. Nach einiger Zeit wird die Mischung abgekühlt, der Bodenkörper abfiltriert u. nochmals in Ggw. der genannten Katalysatoren mit Cl behandelt. Das Endprod. wird als Insektenvertilgungsmittel verwendet. (**Portug. P. 22 988** vom 12/7. 1944, Auszug veröff. 30/9. 1944.) KALIX

△ **Universal Oil Products Co.,** übert. von: **J. Mattox,** *Entalkylieren von Polyäthylbenzol.* Diäthylbenzol wird unter geeigneten Zeit-, Temp.- u. Druckbedingungen katalyt. in Monoäthylbenzol (**I**) übergeführt. **I** wird abgetrennt u. das nicht umgesetzte Polyäthylbenzol zurückgeführt. Als Katalysator wird Al_2O_3, vorzugsweise γ-Al_2O_3, u. HCl verwendet. Die HCl-Menge kann in großen Grenzen variieren, soll aber wenigstens 1 Mol-% betragen. Die Reaktionstemp. liegt bei 500—600°. Eine Umsatzgeschwindigkeit von 0,2—5 Vol. Fl. auf 1 Vol. Katalysator in der Stde. genügt für die Umsetzung. Geringe Mengen Bzl. u. Toluol, die im Laufe des Verf. mitentstanden sind, werden vom Endprod. abgeschieden. (**A. P. 2 360 814,** ausg. 17/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1421.) ROICK

Knoll A.-G. Chemische Fabriken, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **K. Kraft**), *Herstellung von Kondensationsprodukten.* Verbb. der nebenst. Struktur, in denen R_1 eine Oxy- oder Alkoxygruppe u. R_2 eine Halogenmethylgruppe bedeuten, werden durch Kondensation von 2-Fluoroxy- oder 2-Fluoralkoxybenzolen mit Formaldehyd u. Halogenwasserstoffsäuren in Ggw. von $ZnCl_2$ erhalten. Die Prodd. sind Zwischenprodd. für die Herst. von Farbstoffen, Heilmitteln u. von Schädlingsbekämpfungsmitteln. Z. B. erhält man aus Fluoranisol, Formalinlsg. u. HBr *3-Fluor-4-methoxybenzylbromid,* F. 42°. Analog mit HCl *3-Fluor-4-methoxybenzylchlorid,* $Kp._{12}$ 118—122°, F. 34°. (**Schwed. P. 110 928** vom 16/6. 1943, ausg. 20/6. 1944. D. Prior. 17/6. 1942.) J. SCHMIDT

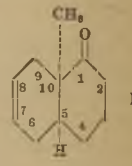


Erich Adler, Gert Jordaan Gie und **Hans von Euler,** Stockholm, *Herstellung von α.β-(p.p′-Dioxydiaryl)-α.β-dialkyläthylen oder -äthan.* p-Oxyarylalkylketone werden zu den entsprechenden Pinakonen red., diese durch Dehydrierung in Pinakoline umge-

wandelt, daraus durch Red. die entsprechenden Alkohole hergestellt u. diese mit Mineralsäuren, z. B. mit HJ, behandelt. Alle Rkk. müssen dabei so geleitet werden, daß keine Phenolgruppe verestert oder veräthert wird. Als Reduktionsmittel für die p-Oxyarylalkylketone wird vorzugsweise Na-Amalgam verwendet. (**Portug. P. 22 979** vom 8/7. 1944, Auszug veröff. 30/9. 1944. Schwed. Prior. 26/10. 1943.) KALIX

○ **Sherwin Williams Co.**, Cleveland, übert. von: **Donald F. Wilcock**, Chicago, Ill., V. St. A., *Reinigen von Naphthalin* durch Auflösen in einem heißen Lösungsmittelgemisch von W. u. einem Alkohol, z. B. Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, sek. Butyl- u. tert. Butylalkohol, u. Auskrystallisierenlassen durch Abkühlen. Das abgetrennte Krystallprod. wird mit dem kalten Lösungsmittelgemisch gewaschen, um die Verunreinigungen herauszulösen. Das abfallende Wasseralkoholgemisch wird zur Wiedergewinnung des Alkohols azeotrop dest., wobei eine weitere Menge an gereinigtem Naphthalin zurückbleibt. — Zeichnung. (**A. P. 2 321 117** vom 15/5. 1942, ausg. 8/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 8/6. 1943.)
M. F. MÜLLER

△ **The U. S. Secretary of Agriculture and his successors in office**, übert. von: **Walter Nudenberg** und **Lewis W. Butz**, *cis-10-Methyl-7-naphthiten-1-on* (*cis-9-Methyl-8-keto-2-oktalin*). Man bringt in einen innen mit Glas ausgekleideten Schüttelautoklav 55,5 g 1-Methylcyclohexen-6-on, $Kp._{12-13}$ 62—66°, ein, fügt einige Glasperlen hinzu, verdrängt die Luft mit N, gibt wenige Krystalle Hydrochinon u. 9 g in Trockeneis gekühltes Butadien dazu, schließt den Autoklav, beginnt mit dem Schütteln, erhitzt 40 Stdn. bei 200°, kühlt ab u. dest. das Reaktionsprod. bei 12—13 mm. Man erhält 13 g (20%) *cis-10-Methyl-7-naphthiten-1-on* der Zus. I, $Kp._{1,5}$ 76—77°, dest.: $Kp._{0,5}$ 67°, n_D^{20} = 1,5042, Semicarbazon F. 224,8—225°. Red. man in Ggw. von 20 mg ADAMS-Katalysator, absorbiert 0,155 g (= 0,95 Millimol) Semicarbazon 1,88 Millimol H. Die folgenden Oktalonderivv. werden hergestellt: *5.10-cis-1-Äthynyl-10-methyl-7-naphthiten-1-ol*, $Kp._{0,5}$ 93—94°, n_D^{20} = 1,5260; *5.10-cis-10-Methyl-1-vinyl-7-naphthiten-1-ol* u. *cis-10-Methyl-1-vinyl-1.7-naphthitadien*, $Kp._{0,5}$ 67—69°, n_D^{20} = 1,5284, maximale Absorption bei 2380 Å, 9400 in Hexan u. 10 000 in C_2H_5OH. (**A. P. 2 359 935**, ausg. 10/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1423.)



I

ROICK

△ **Charles Weizmann**, *1.2-(2'.1'-Naphtho)-7.8-benzophenanthren* (I). Beim katalyt. Spalten von Mineralölen in Ggw. von Metallkatalysatoren, z. B. einer Mischung aus Cu- u. Fe-Spänen, wird eine Fraktion mit den Siedegrenzen von 250—270° abgetrennt. Diese Fraktion stellt ein viscoses Öl dar, das durch Umkrystallisieren aus Butylacetat, Butylalkohol oder Xylol gereinigt wird. Man erhält I, $C_{26}H_{16}$, in goldgelben Blättchen vom F. 288°. (**A. P. 2 349 781**, ausg. 23/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1424.) ROICK

Soc. pour l'Industrie Chimique, Basel, Schweiz, *Herstellung von Oxyhydrophenanthrencarbonsäuren oder ihrer Derivate*, dad. gek., daß man 1-Ketohydrophenanthrene, die in 2-Stellung einen KW-stoff-Rest u. in 7-Stellung eine Phenolgruppe enthalten, (oder eine solche, die leicht in einen Phenolrest umgewandelt werden kann) mit einer metallorgan. Verb. reagieren läßt, die es ermöglicht, in die 1-Stellung einen KW-stoff-Rest einzuführen. Dann werden die neugebildete tert. OH-Gruppe eliminiert, die Phenolgruppe in der 7-Stellung substituiert u. die nichtaromat. Doppelbindungen hydriert. Weiterhin können die freien COOH- u. OH-Gruppen verestert oder veräthert werden. Schließlich kann auch wieder eine freie COOH-Gruppe hergestellt werden. (**Portug. P. 22 964** vom 1/7. 1944, Auszug veröff. 30/9. 1944. Schwz. Priorr. 10/1. 1944 u. 19/5. 1944.)
KALIX

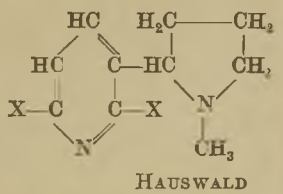
Norddeutsche Hefeindustrie A.-G., Berlin-Schmargendorf (Erfinder: **W. Wachs**), *Gewinnung von Furfural*. Man behandelt Pentoselsgg. mit etwa 1,5% HCl unter etwa 1,5 at in Ggw. von etwa 10% NaCl oder 15% $CaCl_2$, wobei das gebildete Furfural unmittelbar bei der Bldg. abdestilliert. Durch den Salzzusatz erhält man bes. hohe Ausbeuten. (**Schwed. P. 111 668** vom 29/8. 1941, ausg. 5/9. 1944. D. Prior. 7/10. 1940.)
J. SCHMIDT

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **H. Andersag**), *Herstellung von Verbindungen der 3-Ketotetrahydrothiophenreihe*. Man kondensiert im alkal. Medium *Acylmethyläthylcarbonsäurethioäther* in intramol. Kondensation unter Ringbildung. Z. B. wird β-Acetonylmercaptopropionsäureäthylester (erhalten aus Chloraceton u. β-Mercaptopropionsäureäthylester) in Bzl. mit Na am Rückflußkühler erhitzt. Man erhält *2-Acetyl-3-ketotetrahydrothiophen*, $Kp._{3,5}$ 84—85°. Die Prodd. sind Zwischenprodd. für die chem. Synth., können aber auch als Schädlingsbekämpfungsmittel ver-

wendet werden. (**Schwed. P. 111 822** vom 16/7. 1943, ausg. 19/9. 1944. D. Prior. 27/7. 1942.) J. Schmidt

△ **Stafford Allen and Sons, Ltd.**, übert. von: **John T. Hewitt** und **Trustham F. West**, *Herstellung von Chinolin* (Ia) *und einigen seiner Derivate.* Die Kondensation von aromat. prim. Aminen, z. B. Anilin (I), mit Glycerin (II) wird mit H_2SO_4 in Ggw. von Jod durchgeführt. Das Jod kann als solches oder als Verb., die in Ggw. von H_2SO_4 Jod abgibt, verwendet werden. — Man gibt zu einer Mischung aus 300 (Teilen) konz. H_2SO_4, 150 II u. 100 I 5 gepulvertes Jod u. erhitzt das Gemisch unter ständigem Rühren. Bei 141° beginnt die SO_2-Entw., bei ca. 180° hört die Abgabe von SO_2 auf, u. die Rk. ist nun als beendet anzusehen. Man gießt das Reaktionsprod. in eine NaOH-Lsg., dest. das *Chinolin* (Ia) mit W.-Dampf, trennt Ia vom W. ab, extrahiert den Rückstand mit Bzl., dest. das Bzl. ab, vereinigt das Ia mit dem vom W. abgetrennten Ia u. dest. das gesamte Ia bei vermindertem Druck. Man erhält 93 Teile Ia, das eine geringe Menge I enthält. Dem Skraup-Verf. gegenüber hat das vorliegende Verf. folgende Vorteile: a) die Rk. wird bei niedrigeren Tempp. durchgeführt u. nimmt weniger Zeit in Anspruch, b) die Ausbeute ist besser, u. es sind keine unveränderten Nitroverbb. vorhanden, die vor dem Freimachen vom Ia aus der sauren Lsg. entfernt werden müssen, u. c) die Menge des verwendeten II ist mäßig. — Das erhaltene Ia genügt gewöhnlich für den direkten Gebrauch. Für besondere Fälle können die Spuren der unveränderten Ausgangsbase durch Fraktionieren, Diazotieren oder Oxydation mit Cr_2O_3 entfernt werden. (**A. P. 2 358 162**, ausg. 12/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1421.) Roick

○ **Tobaco By-Products and Chemical Corp.**, V. St. A., übert. von: **Alfred Burger**, Charlotteville, Va., *Nicotinderivat.* Das neue Deriv. hat nebenst. Formel. Wenigstens ein X steht für einen Substituenten der allg. Formel —ORY—, in welcher O Sauerstoff, R eine Alkyl-, Aryl- u. Aralkylradikal u. Y eine Gruppe ist, die aus H u. einer Aminogruppe der Formel —NZZ besteht. Hierbei steht Z für ein Glied der Gruppe, die H u. Alkyl-, Aryl- u. Aralkylradikale enthält. (**A. P. 2 315 314** vom 10/6. 1941, ausg. 30/3. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 30/3. 1943.)



Hauswald

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

△ **Allied Chemical & Dye Corp.**, übert. von: **Jean G. Kern**, *Färben von organischen Cellulosederivaten.* Das Färbebad zum Färben von organ. Cellulosederivv. wird durch Auflösen des wasserunlösl. Färbemittels (I) in einem wasserlösl. Amid (II) vom F. über 100°F (38° C) hergestellt. II besitzt die allg. Formel A—NH—C(:X)—B oder D—NH—C(:X)—E, in der X O oder S, A H, Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Acyl, B Alkyl, Aryl oder Aralkyl, D H, Alkyl, Aryl oder Aralkyl u. E eine Aminogruppe oder eine alkyl-, aryl- oder aralkylsubstituierte Aminogruppe bedeutet. Das wasserlösl. Amid soll ein gutes Lösungsm. für den Farbstoff oder das Farbstoffzwischenprod. u. vorzugsweise auch lösl. in Celluloseestern u. -äthern sein. Die bevorzugten II sind *Acetamid, Diacetamid, Succinimid, Thioacetamid, Glykolamid, Äthylharnstoff* u. ähnliche Verbindungen. I wird dem geschmolzenen II vorzugsweise in feingemahlenem Zustande zugesetzt u. kann *1.4-Diaminoanthrachinon, 1-Amino-2-methylanthrachinon, 1-Amylaminomethylaminoanthrachinon, Phenylazophenylmethylpyrazolon* oder eine ähnliche Verb. sein. Geeignete Farbstoffzwischenprodd. sind *Aminoazobenzol, 4.4'-Diamino-3.3'-dimethoxydiphenyl* oder *4-Amino-4'-dimethylaminoazobenzol.* Das Gewichtsverhältnis von I zu II kann wechseln von 1 : 3 bis 1 : 10. Eine Mustertafel von Färbebädern u. den entsprechenden, auf Celluloseacetat erhaltenen Färbungen ist beigefügt, z. B. 1-Amino-2-methylanthrachinon in Acetamid, Gewichtsverhältnis 1 : 5, Farbton auf Celluloseacetat: orange. (**A. P. 2 349 282**, ausg. 23/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1547.) Raetz

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Paul S. Pinkney**, *Veränderung von Viscosekunstseide zur Verleihung von Affinität für saure Farbstoffe.* Cellulosetextilstoffe werden in eine heiße Lsg. von Hexyl- oder Phenylisocyanaten in einem trägen Lösungsm., z. B. Xylol, getaucht. Die Textilstoffe können alsdann mit Hilfe eines der allg. Verff. mit einem sauren Farbstoff gefärbt werden. In einem Beispiel werden von Ausrüstungsmitteln freie Bündel von „DFaser"-Garn u. von zusammenhängender Streichgarnfaser (Viscosekunstseide) mit W. angefeuchtet u. mit Methylalkohol u. Bzl. getrocknet. Das trockene, gequollene Garn wird dann 10 Min. lang in trockenes Bzl. getaucht, das 10 Gew.-% *Hexamethylendiisocyanat* (I) enthält. Die überschüssige Lsg. wird abzentrifugiert, das Garn getrocknet u. in einem Ofen bei 140—145° F

(60—63° C) gehärtet, mit wenig wss. Seife - Na_2CO_3-Lsg. gewaschen, gespült u. wiederum getrocknet. Die durch die Rk. mit I entstandene Gewichtszunahme der beiden Garne beträgt 13,1 bzw. 5,1%. Mit einem sauren Farbstoff gefärbt, zeigen sie im wesentlichen dieselbe Färbung wie mit dem gleichen Farbstoff gefärbte Wolle. (**A. P. 2350188**, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1548.) Raetz

△ **John D. Kendall**, *Farbstoffzwischenprodukte.* Farbstoffzwischenprodd. von der allgemeinen Formel $D \cdot N(R')(X) : (CH \cdot CH)_n : CC(R) : CHSR''$, in der D der Rest eines fünf- oder sechsgliedrigen heterocycl. N-Ringes, R = H, Alkyl oder Aralkyl, R' u. R'' je eine Alkyl- oder Aralkylgruppe, X eine 4-Methylphenylsulfonatgruppe u. n 0 oder 1 bedeutet, werden hergestellt durch Kondensieren eines quaternären 4-Methylphenylalkyl- oder aralkylsulfonatsalzes einer fünf- oder sechsgliedrigen heterocycl. N-Verb., die eine reaktionsfähige Methylgruppe oder monosubstituierte Methylgruppe in α- u. γ-Stellung zum heterocycl. quaternären N-Atom enthält, mit einem Trithioorthoameisensäureester. Die Kondensation wird in Ggw. eines nichtbas. Lösungsmittels für die Reaktionsteilnehmer durchgeführt. Die Herst. folgender Verbb. wird beschrieben: *2-(2-Äthylmercaptovinyl)-benzothiazolmethyl-4'-methylphenylsulfonat*, F. 170° F (77° C) Zers., Methjodid, F. 193° F (89° C) Zers., Äthjodid, F. 195° F (91° C) Zers.; *2-(2-Äthylmercaptovinyl)-chinolinmethjodid*, F. 176° F (80° C) Zers.; *4-Isomeres*, F. 85° F (29° C) Zers.; *2-(2-Äthylmercaptovinyl)-benzoxazolmethjodid*, F. 170° F (77° C) Zers.; *1-(2-Äthylmercaptovinyl)-thiazolinmethyl-4'-methylphenylsulfonat* u. *1-(ω-Äthylmercaptoisopropenyl)-benzothiazolmethjodid*, F. 164° F (73° C) Zers. (**E. P. 555935**, ausg. 13/9. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1546.) Raetz

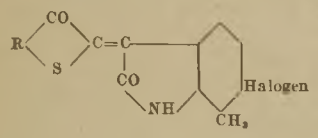
△ **General Aniline & Film Corp.**, übert. von: **Bernd v. Bock**, *Azofarbstoffe.* Die neuen Azofarbstoffe besitzen die allg. Formel BN : N—A—N(X)—R—COOY, in der A ein monocycl. Radikal der Benzolreihe, das frei von Sulfonsäure- u. Carbonsäuregruppen ist, B ein Radikal der Bzl.-, Naphthalin- oder Benzothiazolreihe, das frei von Sulfonsäure- u. Carbonsäuregruppen ist, X Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Phenyl oder eine Kette von mehreren, zur Bldg. eines Tetrahydrochinolinkernes mit dem Radikal A verbundenen Methylengruppen, R ein Alkylenradikal u. Y eine mindestens eine freie OH-Gruppe enthaltende Alkylgruppe bedeuten. Sie werden durch Kuppeln von diazotierten aromat. Aminen (I), die frei von Carbonsäure- u. Sulfonsäuregruppen sind, mit kupplungsfähigen N-Arylaminocarbonsäureoxalkylestern (II) von der Formel Aryl—N(X)—R—COOY, in der X Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylradikal, R ein Alkylenradikal, das auch substituiert sein kann, u. Y eine mindestens eine freie OH-Gruppe enthaltende Alkylgruppe bedeuten, hergestellt. Als I können Anilin, 2-Chlor-1-aminobenzol, 4-Aminophenylmethylsulfon, 4-Aminoacetophenon, 1-Aminobenzol-4-carbonsäuremethylester, 2-Aminobenzothiazol oder 1-Aminonaphthalin Verwendung finden; besonders geeignet sind 4-Nitro-1-aminobenzol, 2-Chlor-4-nitro-1-aminobenzol oder andere 4-Nitroarylamine. Die neuen Farbstoffe sind besonders zum Färben von Celluloseestern oder -äthern geeignet, für die sie ein ausgezeichnetes Durchfärbevermögen besitzen. Sie können auch für die Herst. von gefärbten Überzügen mit Hilfe von Spirituslacken u. dgl. Verwendung finden. Beigefügt sind Beispiele von Verbb. u. Angaben über die entsprechenden auf Acetatkunstseide erhältlichen Farbtöne. (**A. P. 2349899**, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1543.) Raetz

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Swanie S. Rossander**, *Mono- und Disazofarbstoffe von verschiedenen Farbtönen.* Aus Anfangskomponenten, wie diazotiertem Anilin, u. Azokomponenten, wie 6-[3.5-Bis-(p-aminobenzoylamino)-benzoylamino]-1-oxynaphthalin-3-sulfonsäure, erhält man Farbstoffe, z. B. *6-[3.5-Bis-(p-aminobenzoylamino)-benzoylamino]-2-phenylazo-1-oxynaphthalin-3-sulfonsäure*, die allg. rote oder orange Farbtöne liefern. (**A. P. 2357977**, ausg. 12/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1544.) Raetz

I. R. Geigy A.-G., Basel (Erfinder: **A. Krebser** und **W. Bossard**). *Herstellung kupferhaltiger Disazofarbstoffe.* Man kuppelt diazotierte Aminosulfonsäuren der Bzl.- oder Naphthalinreihe, die in o-Stellung zur Aminogruppe eine Oxygruppe oder eine durch Kupfern in eine solche überführbare Gruppe enthalten, mit 1.3-Dioxybenzol. Anschließend kuppelt man weiter mit einer Diazoverb., die keine Sulfonsäuregruppe enthält, u. kupfert dann. Hierbei soll mindestens eine Diazokomponente durch einen mittels einer nichtbas. Brücke verbundenen Phenylrest ersetzt werden. Man kann auch den intermediär entstehenden Monoazofarbstoff zunächst kupfern u. dann weiter kuppeln. Die Farbstoffe zeichnen sich durch besondere Lichtechtheit bei guter Wasch- u. Wasserechtheit aus. Z. B. wird 3-Amino-4-oxy-1.1'-diphenylsulfon

3'-sulfonsäure diazotiert u. mit 1.3-Dioxybenzol gekuppelt, bei 90° mit $CuSO_4$ gekupfert u. dann essigsauer mit 4-Methyl-3-amino-1.1'-diphenylsulfon fertig gekuppelt. Der Farbstoff färbt tier. Fasern in gelben Tönen. (**Schwed. P. 111138** vom 27/4. 1943, ausg. 11/7. 1944. Schwz. Prior. 28/4. 1942.) J. Schmidt

○ **Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel,** Basel (Schweiz), übert. von: **Jaroslaw Froehlich,** Basel, **Ernst Stoecklin,** Binningen, und **Richard Tobler,** Richen (Schweiz), *Indigofarbstoff.* Der Farbstoff besitzt die allg. nebenst. Formel, wobei R ein Naphthalinradikal ist, das mit dem CO in 1- u. dem –S– in 2- Stellung verbunden ist. (**A. P. 2 315 195** vom 27/4. 1940, ausg. 30/3. 1943. Schwz. Prior. vom 13/5. 1939. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 30/3. 1943.) Hauswald



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

W. Esmond Wornum, *Schutzfarben und Lacke für wissenschaftliche Instrumente und Apparate.* Allg. Überblick unter besonderem Hinweis auf die Voraussetzungen für eine gute Adhäsion des Farbfilms sowie auf ofentrocknende u. lufttrocknende Anstriche. (J. sci. Instruments **20**. 98—102. Juni 1943.) Hentschel

A. P. M. Fleming, *Die Zukunft der Kunststoffindustrie.* In einem vor dem Brit. Institut der Kunststoffindustrie gehaltenen Vortrag befaßt sich Vf. zunächst mit der Rohstofflage u. den Ersatzmöglichkeiten von Naturstoffen durch Kunststoffe unter besonderer Berücksichtigung der Lage in England, um dann die Forderung nach einer gemeinsamen Forschungsstelle u. nach weiteren Ausbildungsmöglichkeiten zu erheben. (Brit. Plast. mould. Prod. Trader **16**. 527—33. 544. Dez. 1944.) W. Wolff

Phillip M. Fisk, *Ein Standardverfahren zur Prüfung korrosionsverhütender Anstriche.* Die übliche Korrosionsprüfung durch Best. des Gewichtsverlustes der mit dem Schutzanstrich versehenen Eisenblechproben ist bes. im Baugewerbe, wo die äußerlich erkennbare (ästhet.) Korrosion eine Rolle spielt, wenig geeignet. Es wird über Verss. über das Verh. im Salzsprühverf. von Schutzanstrichen mit verschied. Pigmentmischungen u. Lackgrundlagen, die zur rascheren Korrosionsermittlung mit einem Kratzer versehen waren, bzw. von Anstrichen, die unmittelbar auf die rostige — nur mechan. gereinigte — Oberfläche aufgetragen waren, berichtet. Zur leichteren Erkennung der beginnenden Korrosion erhielten die Probebleche einen dünnen, weißen u. feuchtigkeitsdurchlässigen Grundanstrich. Günstige Ergebnisse zeigten bes. die Pb, Zn oder Fe_2O_3 enthaltenden Anstriche auf Bakelit-Holzöl-Lackbasis. Bestätigt werden die Laboratoriumsverss. durch prakt. Erfahrungen an Hausgarnituren. (Sheet Metal Ind. **20**. 1217—20. Juli 1944.) Hentschel

Victor E. Grotlisch und **Harold N. Burstein,** *Erweichungspunkte von Harzen.* Man erhitzt die zu untersuchenden Proben von natürlichen oder künstlichen Harzen in einem geschlossenen Luftbad, das in ein auf konstanter Temp. gehaltenes Flüssigkeitsbad, z. B. ein solches aus W. oder Glycerin, eintaucht. Zur Ermittlung genauer Werte werden jeweils 3 Verss. angesetzt, bei denen sich die Temp. des Flüssigkeitsbades 5°, 10° u. 15° über dem vermutlichen Erweichungspunkt des Harzes befindet. Wenn dabei der im Luftbad beobachtete Erweichungspunkt des Harzes 5—8° oder 10,5—15° unterhalb der Temp. des Flüssigkeitsbades liegt, muß eine Korrektur angebracht werden. Der korr. Erweichungspunkt ergibt sich aus der Formel $2A + 9 - B$, wobei A der im Luftbad beobachtete Erweichungspunkt u. B die Temp. des Flüssigkeitsb des ist. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **17**. 476—80. 22/8. 1945. Washington, U. S. Dep. of Agriculture, Naval Stores Section, Cotton and Fiber Branch, Office of Marketing Services.) Nouvel

---

△ **Wm. H. Fales** und **Wm. F. Fales,** *Caseinzubereitung für Wasserfarben.* Eine Lsg. aus 1 (Teil) Casein u. 5—7 W. wird unter Rühren mit einem alkal. Stoff, wie Na_2CO_3, NH_3 oder Borax, erhitzt. Um der Caseinlsg. die gewünschte Viscosität zu geben, setzt man der Lsg. eine Emulsion zu, die durch Vermischen von Baumwollsaatöl oder Fettsäuren u. Harz mit W. u. einem alkal. Stoff, z. B. Ätzalkalien oder Triäthanolamin, erhalten ist. (**A. P. 2367108**, ausg. 9/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 2892.) Schwechten

△ **Leslie J. Howlett,** *Emulsionsfarbe.* Die Emulsion enthält ein pflanzl. Öl, W., $MgCO_3$ u. ein Pigment. Das Vol. des W. soll dasjenige des Öls nicht übersteigen. Das Verhältnis von $MgCO_3$ zu W. beträgt 1 : 35. (**A. P. 2 362 635**, ausg. 14/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 2891.) Schwechten

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **John L. Keats** und **James E. Booge**, *Titanoxydpigment.* Ein Gemisch aus 60—80% eines gereinigten Anatashydrolysates u. 20—40% eines gereinigten Rutilhydrolysates wird bei 200—350° F (93—177° C) annähernd 1 Stde. lang behandelt. Die Behandlung wird in einem Druckgefäß bei Überatmosphärendruck in einem annähernd 50 g HCl je Liter enthaltenden wss. Mittel durchgeführt. Das Erzeugnis wird filtriert, gewaschen u. getrocknet. Es ist keine hohe Rösttemp. erforderlich. (**A. P. 2 358 167**, ausg. 12/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1552.) RAETZ

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **James E. Booge** und **Leland Stewart**, *TiO_2-Pigment.* Eine wss. Suspension einer gereinigten H_2TiO_3-Fällung, die durch Hydrolyse einer verd. Ti-Salz-Lsg. erhalten ist, wird im Autoklav bei 375—500° unter einem durch die Fl. erzeugten Druck behandelt. Man erhält ein TiO_2-Pigment, das eine gute Deckkraft u. ein hohes Färbevermögen besitzt. Die auf diese Weise erfolgte Herst. des Pigments macht das für gewöhnlich erforderliche Calcinieren unnötig. (**A. P. 2361987**, ausg. 7/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 2892.) SCHWECHTEN

János Balász und **Lajos v. Bartha jr.**, Budapest, *Herstellung von Zinkweiß.* Metall. Zink, Zinkabfälle, Zinklegierungen oder andere Zn-haltige Stoffe werden bis zur Verdampfung des darin enthaltenen Zn erhitzt u. die Zinkdämpfe in einen Drehrohrofen geleitet, wo sie mit Luft, gegebenenfalls unter Zumischung von CO_2, verbrannt werden. Die Trommel des Ofens ist innen mit feuerfestem Material ausgekleidet u. in kon. Kammern unterteilt, an deren Enden sich die verschieden regelbaren Luftzuführungen befinden. (**Portug. P. 22981** vom 10/7. 1944, Auszug veröff. 30/9. 1944. Ung. Prior. 16/6. 1943.) KALIX

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Ladislaus Balassa**, *Überzugsmittel.* Eine Äthylcelluloselsg., die 43,5—50% Ae. enthält, wird mit einem Überzugsmittel gemischt, das aus einem *Pigment*, einem einen Ölharzfilm bildenden Stoff u. einem organ. Lösungsm. besteht. Das Lösungsm. bewirkt Ausflockung der Äthylcellulose, wobei ein Koagulat in einer Menge von 0,1—4% der vorhandenen Feststoffe entsteht. (**A. P. 2 362 876**, ausg. 14/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 2892.) SCHWECHTEN

Knoll A.-G. Chemische Fabriken, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **H. Albers** und **K. T. Gunzert**), *Herstellung trocknender Öle.* Man kondensiert aliphat. Aldehyde mit mindestens 2 C-Atomen mit cycl. Ketonen bei etwa 30—70° in Ggw. sauerer oder alkal. Kondensationsmittel, stellt dann auf einen p_H-Wert von 5—7 ein u. erhitzt dann noch so lange, bis die gewünschte Viscosität der trocknenden Öle erreicht ist. Die Nacherhitzung wird bei etwa 100—300° durchgeführt. (**Schwed. P. 111259** vom 24/5. 1943, ausg. 25/7. 1944. D. Prior. 3/6. 1942.) J. SCHMIDT

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Mischung, enthaltend Celluloseester organischer Säuren, für die Herstellung von Lacken, Folien und dergleichen.* Das Gemisch aus diesen Estern u. Harzen soll als Harzkomponente Alkydharze, die unter Mitanwendung von Lactamen hergestellt wurden, enthalten. Derartige Mischungen ergeben z. B. elast., hochglänzende u. bes. gut haftende Lacke. (**N. P. 68030** vom 10/3. 1943, ausg. 3/7. 1944.) J. SCHMIDT

Lobositzer Akt.-Ges. zur Erzeugung vegetabilischer Öle, Lobositz (Erfinder: **E. O. G. Mosebach, F. Wittenbeck** und **J. Tschinkel**), *Herstellung niedrig viscoser Öle aus trocknenden oder halbtrocknenden Ölen.* Man erhitzt die Ausgangsöle mit S-haltigen Metallkatalysatoren, bes. NiS. Hierbei arbeitet man bei tieferen Tempp., als sie zur Standölbereitung ohne Anwendung von Katalysatoren angewendet werden. Man erhält trocknende Öle, die sich durch schnelles Trocknen, hohes Polymerisationsvermögen u. gute Verarbeitbarkeit zu hochwertigen Filmen auszeichnen. Die veredelten Öle ähneln etwa dem Holzöl. (**Schwed. P. 111195** vom 21/7. 1943, ausg. 18/7. 1944. D. Prior. 22/7. 1942.) J. SCHMIDT

○ **Celanese Corp. of America**, übert. von: **Henry Dreyfus**, London, *Hochmolekulare Linearpolymere* mit Äthergruppen in der Hauptkette u. N-enthaltenden Resten an der Hauptkette durch Erhitzen eines teilweise veresterten Aminoderiv. einer Polyoxyverb. mit 2 freien OH-Gruppen, die durch eine C-haltige Kette u. einen bas. N-haltigen, an der Hauptkette sitzenden Rest verbunden sind, wobei in O-freier Atmosphäre erhitzt wird, bis das Prod. fadenbildende Eigg. aufweist. (**A. P. 2 314 972** vom 30/1. 1940, ausg. 30/3. 1943. E. Prior. 25/1. 1939. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 30/3. 1943.) PANKOW

△ **Dow Chemical Co.**, übert. von: **Joseph C. Frank, James L. Amos** und **Albert F. Straubel**, *Depolymerisierung von Polystyrol.* Polystyrol wird auf 250—600° erhitzt u. dann überhitzter W.-Dampf von mindestens der gleichen Temp. eingeleitet. Der abströmende Dampf nimmt das freigewordene Styrol mit, das dann durch Kondensation

wiedergewonnen wird. (**A. P. 2359 212**, ausg. 26/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1782.) KALIX

○ **Interchemical Corp.**, New York, N.Y., übert. von: **Carl Opp**, Cincinnati, O., V. St. A., *Alkydharz* aus ca. 37,5% Sebacinsäure, 28,6% Bernsteinsäureanhydrid, 19,3% Äthylenglykol u. 14,6% Glycerin als *Plastiziermittel* für *Celluloseacetat, Celluloseacetopropionat* u. dgl. (**A. P. 2357 221** vom 27/7. 1943, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.) PANKOW

△ **Dow Chemical Co.**, übert. von: **Edgar C. Britton** und **Walter L. Le Fevre**, *Herstellung von Vinylharzen.* Eine aromat. Vinylverb. wird in einem wss. Medium mit dem p_H-Wert 1,5—3 emulgiert. Der Emulsion wird dann ein wasserlösl. Peroxyd zugesetzt u. die Polymerisation durch Erhitzung herbeigeführt. (**A. P. 2359196**, ausg. 26/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1782.) KALIX

○ **Pittsburgh Plate Glass Co.**, übert. von: **Eugene W. Moffett** und **Roy E. Smith**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Harzartiges Mischpolymerisat* aus *Vinylchlorid* u. 2—50% (der Mischung) *Allyl-* oder *Methallylchlorid.* (**A. P. 2 356 871** vom 5/4. 1940, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.) PANKOW

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Polymerisieren von Vinylsulfamid* der Formel CH_2: $CH \cdot SO_2 \cdot N{<}^{R}_{X}$, worin R Aryl u. X den Rest einer aliphat. Carbonsäure bedeutet, mit anderen polymerisierbaren Stoffen. Man polymerisiert *Vinylsulfacetanilid* (I) mit *Acrylnitril* (II) nach dem Emulsionsverf., I u. *Styrol* durch Erwärmen oder *Vinylsulfacet-p-toluidid* oder *Vinylsulfpropionsäureanilid* mit II nach dem Emulsionsverfahren. (**It. P. 396 220** vom 12/2. 1942. **Zusatz zu It. P. 393 683; C. 1943. II. 1926.**) PANKOW

○ **Pierre Cuvier**, Paris, Frankreich, *Herstellung von Phenolharnstoff-Formaldehydharzen.* Man kondensiert Phenol u. HCHO teilweise in Ggw. eines alkal. Katalysators, gibt eine neutralisierte Harnstoff-HCHO-Mischung zu u. setzt die Kondensation der Mischung in Ggw. eines Metallkatalysators der Zn-, Mg-, Pb-, V- oder Mn-Gruppe fort. Transparente wasserfeste Harze. (**A. P. 2 315 087** vom 12/3. 1941, ausg. 30/3. 1943. F. Prior. 7/3. 1940. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 30/3. 1943.) PANKOW

△ **Canadian Industries Ltd.**, übert. von: **Glen M. Kuettel**, *Formmasse für Gebisse*, bestehend aus einem Methylmethacrylat-Polymeren u. -Monomeren, einem aliphat. Alkohol mit 10—18 C-Atomen, einer Wachsseife in einer Menge von 1,5—7,5% des Schwermetalls u. einem Mineralöl oder einem mineral. oder pflanzl. Wachs in einer Menge, die der Summe der Gewichte des Monomeren u. des Polymeren entspricht. (**Can. P. 426515**, ausg. 3/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 2908.) SCHWECHTEN

F. T. B. Bonell, Stockholm, *Herstellung geformter Gegenstände aus plastischen Massen.* Plast. Massen, bes. gelatinierte Nitrocellulose, werden in Strangform verpreßt, in Stücke zerschnitten in Säcke gefüllt u. dann mit Luft behandelt, bis sie die gewünschte Härte erreicht haben. Vorteilhaft geht man von einer unzureichend gelatinierten Nitrocellulose aus u. führt die Luftbehandlung derart, z. B. 15—20 Stdn., bei solcher Temp. u. solcher Luftgeschwindigkeit durch, daß bei diesem Trocknen eine weitere Gelatinierung erfolgt. (**Schwed. P. 111 715** vom 27/11. 1940, ausg. 5/9. 1944.) J. SCHMIDT

○ **Herbert S. Polin**, New York, N.Y., V. St. A., *Herstellung plastischer Massen.* Man behandelt grüne *Kaffeebohnen*, um deren Fasern als Füllmaterial geeignet zu machen, entfernt Öle, *Kaffein* u. Tannine aus der Bohne, trennt Öle u. Kaffein zur Gewinnung des letzteren, gibt die Tannine u. einen Teil der Öle unter Mischen mit den übrigen Bestandteilen der Bohne zurück, um ein Bindemittel zu erhalten, u. preßt die M. in der Hitze, bis ein formbares Prod. entstanden ist. (**A. P. 2 315 005** vom 12/1. 1940, ausg. 30/3. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 30/3. 1943.) PANKOW

○ **Pittsburgh Plate Glass Co.**, Allegheny County, Pa., übert. von: **Roy E. Smith**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Pulvern plastischer Massen.* Man löst zähe thermoplast. Harze (I) in einem Lösungsm. (II), gibt einen mit II mischbaren Nichtlöser zu, bis gerade Gelbldg., aber noch keine Ausfällung der I beginnt, kühlt ab, worauf Gelbldg. erfolgt, bewirkt Synärese des Gels, wobei man das Gel durch Bewegen zerbricht, so daß eine fein verteilte Dispersion der I entsteht; nun gibt man bei der tiefen Temp. zu II weiteren Nichtlöser, um eine nicht agglomerierende Dispersion von I zu erhalten, entfernt II u. Nichtlöser u. erhält ein trockenes, überwiegend durch ein 200-Maschen-Sieb gehendes Pulver. (**A. P. 2 356 896** vom 22/3. 1940, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.) PANKOW

○ **Zachary T. Walter,** Los Angeles, Calif., V. St. A., *Formen plastischer Massen* (I). Die Formoberfläche wird mit einem Gewebe überzogen, das mit einer M. imprägniert ist, die an der Formoberfläche u. an I haftet u. in einem Lösungsm. (II) lösl. ist, das I nicht löst. Die Haftung des Gewebes an I muß größer sein als die beim Härten von I auftretenden zusammenziehenden Kräfte. In der Form selbst sind Öffnungen, durch die II an das Gewebe herankommen kann. (**A. P. 2 356 902** vom 19/6. 1943, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.)

PANKOW

H. O. V. Bergström, G. B. Heijmer und **K. G. Trobeck,** Stockholm, *Herstellung von Preßmassen.* Man mischt vegetabil. Stoffe, bes. Holzmehl, mit B-Teer (bes. Holzteer) u. Celluloseester oder -äther, trocknet die M. u. verpreßt in der Wärme. Die fertige Preßmasse kann noch zwecks Erhöhung der Wasserfestigkeit bei 100—250° nacherhitzt werden. (**Schwed. P. 111 866** vom 1/12. 1942, ausg. 19/9. 1944.) J. SCHMIDT

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

E. M. Blair und **T. F. Ford,** *Castilla als ein Kautschuk der westlichen Hemisphäre.* Anbau von Guayule in Californien, Cryptostegia auf Haiti, des Chiltebaumes in Mexiko, Mangabeira u. der Manicobabäume in Südbrasilien u. Caucho blanco (Sapium Sp.) in Ecuador u. Columbien. Sie haben als Kautschuklieferanten enttäuscht oder versagt. Castilla (alte Schreibweise „Castilloa") in Mexiko, Zentral- u. dem nördlichen Südamerika liefert einen ähnlichen Ertrag wie Hevea, erfordert aber weniger Arbeitskraft, zeigt größeren Widerstand gegen Krankheit u. größere Stabilität des Latex (mehrere Wochen) als Hevea. Der Latex (I) findet sich in Gefäßen der inneren Rinde u. fließt beim Zapfschnitt 20 Min. bis 3 Stdn., wobei er bis zu einem Abstand von 3 Fuß abgezogen wird. Dieser Teil wird aber erst in 3—4 Monaten nachgefüllt, so daß ein Baum 3—4 Mal im Jahr gezapft werden kann. I fließt wie W. aus Zapfschnitt (Typus Mexiko) oder langsam u. hängt wie dicker Creme im Schnitt (Typus Ecuador); ersterer ist leichter zu gewinnen. Ausbeuten schwanken je nach Baum u. Plantage von 1,5—6 Pfund/Jahr. I ist cremefarben bis leicht braun, dunkelt rasch beim Stehen. D.1,000—1,016; sauer gegen Lackmus; p_H 4,5—6; Teilchen etwas größer als Heveateilchen, wandern bei Elektrolyse zur Kathode. Aufrahmen beim Verdünnen mit W., evtl. Zusatz eines Aufrahmmittels wie Na-Alginat. Koagulieren durch Aufrahmen („Waschen" genannt) bei schmutzigem I; Sheets werden aber bald weich u. klebrig, u. Acetonextrakt nimmt zu. Kautschukgeh. des I steigt mit Alter des Baumes (17,3% im ersten Jahr bis 39,5% im 17. Jahr), Harzgeh. fällt (von 42,33% im 2. Jahr auf 7,21% im 8. Jahr); Gesamtfeststoffgeh. in Mexiko 31 bis 40%, in Ekuador bis zu 41—45%, entsprechend Trockenkautschukgeh. 22—29% bzw. 30—36%. Nichtkautschukbestandteile meist wasserlösl., unbekannter Natur, darunter ein Alterungsschutzmittel. Man koaguliert mit Jalapharz, heißer Talgseife oder Stearinsäureseifenlsg. oder mit kalter Aerosol OT-Lsg. (sulfonierter Ester einer Dicarbonsäure). Jalap kann als Dispersion angewandt werden, indem man alkohol. Lsg. in W. gießt oder Jalapharz enthaltende Seife in W. löst; z. B. mischt man 10 (Teile) Harz innig mit 100 geschmolzener Talgseife u. gibt, wenn nötig, ein wenig W. zu; wird als 1%ig. heiße wss. Lsg. verwandt. Zur Koagulation braucht man ca. 0,1 g Harz oder 2 g Seife oder 0,4 g Aerosol OT auf 100 g Trockenkautschuk im I. Konz. der Seifenlsg. 5%, der Aerosol OT-Lsg. 1%. Viele andere Harze einschließlich Kolophonium u. seinen Derivv. ebenso wie Säuren allein koagulieren I nicht; nicht alle Seifen sind gleich wirksam; Seife u. etwas Säure ist auch wirksam. Der größte Teil der Seife bleibt als Fettsäure im Kautschuk. Alaun wirkt koagulierend, verlangsamt aber die Vulkanisationsgeschwindigkeit. Pflanzenextrakte wie Batatilla u. Calonyction aculeatum (Moonvine) sind zum Koagulieren brauchbar; größere Mengen erweichen den Kautschuk. Unverd. I wird nach dem Seihen mit der Koagulationsmittel-Lsg. rasch gemischt, in Kasten gegossen u. absitzen gelassen. Das lose Koagulat wird unter leichtem Druck oder Schütteln rasch fest, kann gewaschen, gewalzt u. im Rauch oder besser an der Luft getrocknet werden. Man kann I auch auf Platten, Ziegeln, Betonfußböden oder Matten trocknen (Petatemeth.), waschen u. trocknen, wobei ein Kautschuk mit guten Alterungseigg., besten Festigkeiten u. schnellster Vulkanisation entsteht. Castillakautschuk ist weicher als Hevea; bei gleicher Mischung liegt seine Spannungs-Dehnungs-Kurve beträchtlich unter der von Hevea. Aus einer Vergleichstabelle seien folgende Werte genannt: 100 mit Aerosol OT koagulierter Castilla-I, 6 ZnO, 4 Stearinsäure, 0,5 Captax, 3,5 S, 141° Vulkanisation; optimale Vulkanisationszeit 45 Min.; Zugfestigkeit 3500 Pfund/Quadratzoll, äußerste Dehnung 870%; Vergleichszahl für Hevea Smoked Sheet: 30, 3730 u. 780 (Zugfestigkeit u. Dehnung gemessen nach A. S. T. M.-

Meth. D 412—41). — Die oberflächenaktiven Koaguliermittel sind auch für Hevea- u. a. Latex versprechend. Aerosol OT koaguliert auch Hevealatex, ist aber bei Cryptostegia whip-Latex wirkungslos. Nacconol NR (Na-Alkylarylsulfonat) ist dagegen guter Koagulator für Cryptostegia-, aber nicht für Castilla- u. Hevealatex. — 16 Literaturnachweise. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 760—66. Aug. 1945. Washington, D. C., V. St. A.) PANKOW

T. R. Dawson und **E. A. M. Thomson**, *Reinigung von Kautschuk, unter besonderer Berücksichtigung der elektrischen Isolierung.* Ausführliche krit. Literaturübersicht mit 161 Zitaten. (Res. Assoc. Brit. Rubber Manufacturers, Intelligence Divis., J. Rubber Res., Summary current Lit. 12. 99—111. Okt. 1943.) WINIKER

R. J. Tudor, *Die Verarbeitung von künstlichem Kautschuk Type GR-S.* Krit. Überblick an Hand (vorzugsweise deutscher) Veröffentlichungen über *Buna S.* (India Rubber J. 107. 571—74. 601—05. 25/11. 1944. Silveston, India Rubber Gutta Percha and Telegraph Works Co.) W. WOLFF

L. M. White, E. S. Ebers, G. E. Shriver und **S. Breck**, *Gel als bestimmende Eigenschaft in der GR-S-Technologie. Neopren GR-S* enthält einen benzolunlösl. Anteil von extrem hohem Mol.-Gew., der während der Polymerisation oder bei der Plastizierung u. Mischung entstanden sein kann. In dem trockenen Polymeren wird die Gel-Bldg. bei Tempp. über 250° F (121° C) merklich; geringe O_2-Mengen katalysieren die Gel-Bldg., während O_2 auch gleichzeitig einen Abbau verursacht, dessen Umfang der O_2-Konz. proportional ist; große O_2-Mengen setzen den Umfang der Gel-Bldg. herab. Man bestimmt das Gel nach EWART u. TINGEY durch kontinuierliche Extraktion von 0,2 g Neopren mit Bzl. bei 80° C, nach BAKER u. MULLEN durch stat. Extraktion bei Raumtemperatur. Letztere Meth. gestattet die Messung des Gleichgewichts-Quellindex des Gels, d. i. des Verhältnisses des Gewichts des gequollenen Gels zu dem Gewicht des trockenen Gels. Der Quellindex steht in Beziehung zu den Unbeweglichkeitspunkten (Querbindungen, Knäuelbldg.) zwischen u. in den Ketten; hohe Quellindexwerte zeigen geringe D. (loses Gel) u. umgekehrt an. Eine das Gel weiter zerlegende Meth. bewirkt, daß das Gel während der normalen Fabrikation durch Scherwrkg. dispergierbar wird. Im Labor. erreicht man dies durch eine Behandlung von 10 Kaltwalzendurchgängen (Durchgang durch Walzen mit 0,010 Zoll Abstand). Man nennt ein Gel, das hiernach dispergiert ist, A-Gel, solches, das unlösl. ist, B-Gel. Letzteres kommt kaum in GR-S vor, in dem das Gesamtgel (A + B) einen Quellindex über 70 hat, während bei einem Quellindex unter 50 hauptsächlich B-Gel, im Zwischenraum beide vorhanden sind. Es wird angenommen, daß B-Gel als ein A-Gel mit besonderer D. der Unbeweglichkeitspunkte anzusehen ist, denn je höher der A-Gelgeh., desto eher beginnt die Entw. von B-Gel. Der Quellindex wächst mit der Durchgangszahl. Nur B-Gel hat merkbare Wrkg. auf die Verarbeitungseigg. u. Produktqualität. Wächst der B-Gelgeh., so wird das Mischen schwieriger, u. die Qualität des Endvulkanisats nimmt ab, bes. erniedrigter Zug, erhöhter Modul, verringerter „cutgrowth"-Widerstand. Wo maximale Qualität erwünscht ist, sollen Verarbeitungsbedingungen, die die Bldg. von B-Gel begünstigen, vermieden werden, umgekehrt unterstützen merkbare Beträge an B-Gel das Kalandern u. Spritzen durch Herabsetzung der Schrumpfung u. Rauheit. Füllstoffe können in den B-Gelanteil nicht eingemischt werden. Wärmeplastizierung von GR-S bei 320° F (160° C) in Ggw. u. Abwesenheit von Ruß zeigt, daß Ruß die Neigung zur Gelbldg. herabsetzt. Bei kurzen Wärmebehandlungen, wie sie bei manchen Prozessen üblich sind, hat der Effekt keine Bedeutung. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 770—75. Aug. 1945. Passaic, N. J., V. St. A.) PANKOW

L. M. White, E. S. Ebers und **G. E. Shriver**, *Objektive Laboratoriumsprüfmethoden für die Verarbeitbarkeit von Elastomeren (Neopren GR-S und Perbunan).* Man bestimmt 1. die *Füllstoffversteifung* V′—V, 2. die *Mischungsviscosität* V″, 3. die *Längenschrumpfung* 100 $(L_0-L_s)/L_0$ u. 4. die *Oberflächenrauheit.* Man bestimmt zunächst die Viscosität des Polymeren V, z. B. mit dem MOONEY-Tischplastometer (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 6. [1934.] 147), gibt dann in 10 Min. Füllstoff (50 Gew.-Teile EPL-Ruß pro 100 Elastomeres) zu, walzt 10 Min. nach, bestimmt die Viscosität des Füllstoffmasterbatch V′, gibt hierauf in 5 Min. Weichmacher u. Vulkanisiermittel zu u. bestimmt die Mischungsviscosität V″. V u. V′ werden prakt. bei der Durchschnittsmischtemp. gemessen, V″ bei der besonderen Verarbeitungstemp. (Spritzen, Walzen, Formen). Das Mischen erfolgte auf einem 6·12 Zoll-Kaltwalzwerk. Da synthet. Elastomere im allg. mit einer bestimmten Viscosität hergestellt werden (z. B. 45—55 MOONEY-Viscosität für GR-S), hat V meist einen bestimmten Wert für ein bestimmtes Elastomeres. V′—V wird als Füllstoffversteifung bezeichnet; hohe Werte deuten auf schlechte Mischwerte, niedrige auf gutes Mischen. Abweichungen der Werte unter sonst gleichen Umständen bis 10%. V″—V geht mit den V′—V-Werten

überein, zeigt aber geringere Empfindlichkeit u. gibt Wertabweichungen bis 29%. Der *Brech* (break down) *koeff.* ist das Verhältnis der Viscositätsabnahme während einer bestimmten Walzzeit zur ursprünglichen Viscosität; er gibt wohl die Mol.-Gew.-Verringerung an, aber nichts über die Leichtigkeit der Füllstoffeinmischung. Abweichungen bis 50%. *Bandbildungszeit* ist die Walzzeit, innerhalb der Rohelastomeres ein lochfreies Band bildet. Da diese Prüfmeth. von der subjektiven Meinung des Beobachters über den Endpunkt der Bandbldg. abhängt, beträgt die Abweichung der Versuchsergebnisse mehr als 50%. Um Längenschrumpfung u. Rauheit zu messen, wird die Mischung bei 0,030—0,040 Zoll Walzweite auf der Mittelwalze eines 2-Walzenkalanders mit gleicher Walzengeschwindigkeit zu einem Band gewalzt, während die Walztemp. innerhalb 2—3° F (1,1—1,7° C) auf einem bestimmten Wert (160° F [71° C]) gehalten wird. Die Probe wird durch ein Zahnrad, das auf der Probe läuft, auf der Rückseite der Mittelwalze nahe dem Walzenspalt auf passende Länge markiert. Zu jeder Seite des Zahnrades sind in 5 cm Abstand mitlaufende Messer angebracht, die die markierte Platte auf 10 cm Breite schneiden. Nachdem die M. konstante Temp. erreicht hat, werden 6 markierte Abschnitte aus dem markierten Band einzeln oder in Gruppen zu 2 oder 3 herausgeschnitten. Man läßt sie bei Raumtemp. 16 Stdn. frei schrumpfen, eventuell hoch schmelzende krystallisierbare Stoffe wie Balata in einem auf Walztemp. gehaltenen Wasserbad. In der oben für die Längsschrumpfung angegebenen Formel bedeutet L_o die nicht geschrumpfte Länge (also 25 cm) u. L_s die Durchschnittslänge zwischen den Zahnradmarken der völlig geschrumpften Probe in Zentimeter. Abweichung 2%. Die Rauheit der Oberwalzenseite der gleichen Probe bestimmt man mit dem MOONEY-Rauheitsmesser (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. Aug. 1945). Wie bei der Füllstoffversteifung weisen hohe Werte für Längenschrumpfung, Rauheit u. V″ (Abweichung für V″ bis 4%) auf schlechte Verarbeitungseigg. hin. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **37**. 767—69. Aug. 1945. Passaic, N. J., V. St. A.) PANKOW

△ **Wingfoot Corp.,** übert. von: **Albert I. Gracia,** *Behandeln von Guayulekautschuk.* Der Kautschuk wird in einer verd. Ätzalkalilsg. auf etwa 150° erhitzt u. dann einer Behandlung mit einem Lösungsm. unterworfen, um restliche harzartige Bestandteile zu extrahieren. (**Can. P. 427 261**, ausg. 1/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 2904.) SCHWECHTEN

△ **Wingfoot Corp.,** übert. von: **Bernard F. McGovern,** *Behandeln von Schläuchen vor dem Vulkanisieren.* In einer besonderen Vorr. werden die Schläuche mit Dampf behandelt, so daß ein gleichmäßiger Feuchtigkeitsfilm auf ihnen niedergeschlagen wird. Die Schläuche werden darauf mit einem trockenen schmierenden Material eingestäubt. Durch diese Behandlung wird das Entfernen der Schläuche aus den Vulkanisationsformen erleichtert. (**A. P. 2 362 653**, ausg. 14/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 2904.) SCHWECHTEN

○ **B. F. Goodrich Co.,** New York, N. Y., übert. von: **Paul C. Jones** und **Roger A. Mathes,** Akron, O., V. St. A., *Vulkanisieren von Kautschuk* in Ggw. eines gemischten Zn-Salzes eines *2-Mercaptothiazolins* u. einer Monocarbonsäure, die außer der COOH-Gruppe keine funktionelle Gruppe enthält. (**A. P. 2 356 933** vom 8/2. 1939, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.) PANKOW

△ **B. F. Goodrich Co.,** übert. von **Paul C. Jones,** *Zusätze bei der Kautschukvulkanisation.* Die Vulkanisation erfolgt in Ggw. eines 2-Mercaptothiazolins (I) u. entweder eines Metallsalzes einer Monocarbonsäure oder einer Monocarbonsäure u. eines Metalloxydes in stöchiometr. Verhältnis zur freien Säure. Man verwendet dazu bes. gesätt. Fettsäuren mit 5 oder mehr C-Atomen, z. B. Laurin- u. Stearinsäure, dazu „aktivierende" Metalloxyde. Für I können eintreten: *2-Mercapto-, 2-Mercapto-4-methyl-, 2-Mercapto-5-methyl-, 2-Mercapto-4.4-dimethyl-, 2-Mercapto-4.5-dimethyl-, 2-Mercapto-5.5-dimethyl-, 2-Mercapto-4-äthyl-, 2-Mercapto-4-butyl-, 2-Mercapto-4-methyl-5-butyl-, 2-Mercapto-4-phenyl-, 2-Mercapto-4-benzyl-, 2-Mercapto-4-(2-oxyäthyl)-, 2-Mercapto-4-chlormethyl-, 2-Mercapto-4-oxy-, 2-Mercapto-4-methoxy-, 2-Mercapto-5-amino-* u. ähnliche Thiazoline. (**A. P. 2 358 717**, ausg. 19/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1779.) KALIX

○ **United States Rubber Co.,** New York, N. Y., übert. von: **Edwin J. Hart,** Cedar Grove, N. J., V. St. A., *Mittel gegen Biegungsrisse an Kautschukvulkanisaten,* bestehend aus *Methyl-3-alkyl-4-phenol-1,* dessen Alkylgruppe 1—5 C enthalten kann u. das in 6-Stellung auch durch Alkyl substituiert sein kann. (**A. P. 2 356 929** vom 7/11. 1941, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.) PANKOW

△ **E. I. du Pont de Nemours Co.,** übert. von: **Albert Hershberger,** *Verstärkte Kautschukfabrikate.* Die Haftfestigkeit von Kautschuk auf Verstärkungsgeweben wird erheblich verbessert, wenn zwischen beide Materialien ein nicht harzartiges, nichtpolymerisiertes

Reaktionsprod. aus Tannin u. Aminen eingelagert u. dann vulkanisiert wird. (**A. P. 2 360 946**, ausg. 24/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1779.) Kalix

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von synthetischem Kautschuk.* Man unterwirft 2-Methylenbutanol-1-on-3 einer Mischpolymerisation mit Butadienen, gegebenenfalls zusammen mit Vinylverbindungen. Die so erhaltenen Kunstkautschukarten zeichnen sich im vulkanisierten Zustand durch besondere Beständigkeit gegen aromat. u. aliphat. KW-stoffe aus. (**N. P. 68 102** vom 11/2. 1943, ausg. 17/7. 1944. D. Prior. 9/5. 1941.) J. Schmidt

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **D. Delfs, A. Blömer** und **K. Desamari**), *Herstellung von Chlorierungsprodukten von kautschukähnlichen Polymerisaten von Butadien.* Man führt die an sich bekannte Chlorierung der Butadienpolymerisate in Lsg. mittels Cl_2 in Ggw. von säurebindenden Stoffen, die vorteilhaft gegen Ende der Chlorierung zugesetzt werden, durch. Hierdurch erhält man Prodd. mit bes. hohem Cl-Geh., die sich durch bes. gute Mischbarkeit mit trocknenden Ölen auszeichnen. (**Schwed. P. 111 787** vom 24/9. 1942, ausg. 12/9. 1944.) J. Schmidt

△ **B. F. Goodrich Co.**, übert. von: **Geo L. Browning**, *Zusätze bei der Polymerisation von 1.3-Butadien.* Es werden den zu polymerisierenden Gemischen 0,1—5% monomere unsymm. Dialkylpolysulfide zugegeben. Brauchbar hierfür sind z. B. *Di-sek.-butyldisulfid, Di-2-methylbutyldisulfid, Di-3-methylpentyldisulfid, Di-2-äthylhexyldisulfid*, ebenso Tri- u. Tetrasulfide. Durch die Zugabe wird nicht nur die Elastizität, sondern auch die Löslichkeit in Bzl. erhöht. Die genannten Sulfide wirken im gleichen Sinne bei der Polymerisation von *2.3-Dimethyl-1.3-butadien, Isopren, 2-Chlorbutadien, Piperylen, Styrol, Vinylnaphthalin, Acrylnitril* u. *Methylmethacrylat.* (**A. P. 2 366 313**, ausg. 2/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1778.) Kalix

△ **B. F. Goodrich Co.**, übert. von: **Charles F. Fryling**, *Zusätze bei der Polymerisation von 1.3-Butadien.* Die Ausbeute bei der Polymerisation von 1.3-Butadien wird durch Zusatz freier höherer Fettsäuren im Überschuß gegenüber den freien OH-Gruppen erheblich verbessert. Die verwendete Säure muß 10—20 C-Atome enthalten; bes. geeignet sind *Myristin-, Palmitin-, Stearin-* u. *Ölsäure*, oder Gemische davon, wie sie bei der Verseifung natürlicher Fette u. Öle entstehen. Bes. günstig ist die Wrkg., wenn ein Teil der Säure mit Alkalihydroxyd neutralisiert wird. Man setzt z. B. 100 Teilen einer monomeren Butadienemulsion 150—300 Teile einer Lsg. zu, die 1—3% Säure enthält, wovon 70—95% mit Alcalihydroxyd neutralisiert sind. Das Verf. ist auch bei der Polymerisation von Akrylnitril, Methacrylnitril, Styrol, Vinylnaphthalin usw. wirksam. (**A. P. 2 366 325**, ausg. 2/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1778.) Kalix

△ **B. F. Goodrich Co.**, übert. von: **Charles F. Fryling**, *Zusätze bei der Polymerisation von 1.3-Butadien.* Das im A. P. 2 366 325 beschriebene Polymerisationsverf. (s. vorst. Ref.) wird weiter dadurch verbessert, daß man der Emulsion 0,1% oder weniger vom Gewicht des Monomeren an Verbb. zusetzt, die die allg. Formel $NO_2—R_1—S_x—R_2—NO_2$ haben. Hierin stellen R_1 u. R_2 Arylengruppen u. x eine kleine Zahl >1 dar. Als Beispiele werden genannt: *Bis-(o-nitrophenyl)-disulfid, Bis-(m-nitrophenyl)-disulfid, Bis-(p-nitrophenyl)-disulfid, Bis-(p-nitrophenyl)-trisulfid, Bis-(p-nitrophenyl)-tetrasulfid, Bis-(4-nitro-1-naphthyl)-disulfid, Bis-(2-nitro-p-tolyl)-disulfid, p-Nitrophenyl-(2-nitro-p-tolyl)-disulfid, p-Nitrophenyl-o-nitrophenyldisulfid, p-Nitrophenylphenyldisulfid, p-Nitrophenyltolyldisulfid, Bis-(p-nitroaryl)-disulfid.* (**A. P. 2 366 326**, ausg. 2/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1779.) Kalix

△ **B. F. Goodrich Co.**, übert. von: **Charles F. Fryling**, *Zusätze bei der Polymerisation von 1.3-Butadien.* Die Löslichkeit u. Verarbeitbarkeit der Polymerisationsprodd. von 1.3-Butadien wird erheblich verbessert, wenn man dem Polymerisationsgemisch weniger als 1 Mol.-% (berechnet auf die monomere Phase) eines Dialkyldixanthogens, z. B. *Diisopropyldixanthogen, Vinylacetylen*, oder Trimere oder Tetamere davon zusetzt. — Mit gleichem Erfolge wirkt ein Zusatz von 0,1—5% (berechnet auf die Menge des monomeren Butadiens) von *Dimethyl-, Diäthyl-, Diisopropyl-, Bis-(methoxymethyl)-dixanthogen* oder Diazoaminoarylverbb. wie z. B. *Diazoaminobenzol, o-, m-*, u. *p-Diazoaminotoluol.* (**A. PP. 2 366 327** u. **2 366 328**, ausg. 2/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1779.) Kalix

△ **B. F. Goodrich Co.**, übert. von: **Claude H. Alexander** und **Harold Tucker**, *Katalysatoren für die Vinylhalogenidpolymerisation.* Die Polymerisationszeit von Vinylhalogeniden wird durch Anwendung von Diacylperoxyden, die sich von Monocarbonsäuren mit 4—10 C-Atomen ableiten, erheblich verkürzt. Bes. wirksam sind: *Dibutyryl-, Dicaproyl-, Dicaprylyl-* u. *Dipelargonylperoxyd.* Die zuzusetzende Menge beträgt 0,25—1% des anwesenden Vinylhalogenids, bei Anwendung von Dicaprylylperoxyd

sind höchstens 0,2% nötig. (**A. P. 2 366 306**, ausg. 2/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1782.) KALIX

△ **B. F. Goodrich Co.**, übert. von: **Donald V. Sarbach** und **Benjamin S. Garvey**, *Weichmacher für synthetischen Kautschuk.* Für Copolymere von 1.3-Butadien u. andere Verbb., die mindestens eine CH_2: C <-Gruppe enthalten, verwendet man Diester von Polyalkylenglykolen u. aliphat. Monocarbonsäuren mit 3—8 C-Atomen. Es können ferner Ester der Aconitsäure mit einwertigen Alkoholen von 2—8 C-Atomen angewandt werden, ebenso Benzylalkohol u. dessen Alkyläther, in welchen das Alkylradikal weniger als 10 C-Atome enthält. Für 1.3-Butadien-Acrylonitril-Copolymere erwies sich *Terpinylmethyläther* als bes. geeignet, ebenso *Isophoron*. (**A. PP. 2 360 865, 2 360 895, 2 360 896, 2 360 897, 2 360 898.** Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1778.) KALIX

△ **Shell Development Co.**, übert. von: **Theodore W. Evans**, *Weichmacher für synthetischen Kautschuk.* Es werden halogenierte Alkyläther mit gleichen oder verschied. Alkylgruppen verwendet. Die letzteren besitzen 3—8 C-Atome u. mindestens 2 Halogenatome, von denen aber keines an ein α-C-Atom gebunden sein darf. Brauchbar sind z. B. *Tetrachlor-, Pentachlor-, Hexachlor-, Oktachlordipropyl-, Bis-(dichlorisopropyl)-, Tetrabrombutyl-, Tetrachlordiamyl-* u. *Dichlorbromdipropyläther.* Die zuzugebende Menge beträgt 10—30% des Kautschuks. Sie verbessert nicht nur die Elastizität, sondern verringert auch erheblich die Entzündlichkeit. Diese Äther werden bes. für Polymere verwendet, die mit Hilfe von anorgan. Persalzen, organ. Peroxyden, mit BF_3 u. Na hergestellt wurden. (**A. P. 2 358 694**, ausg. 19/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1778.) KALIX

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Frank H. Sedgwick, *Kosmetisches Potpourrie* I. Mitt. *Aknelotions, feste Parfüms, Puderbasen, Farbverteilung.* Zur Aknebekämpfung werden neben S u. a. Resorcin, Euresol, β-Naphthol usw. verwendet. Moderne Aknelotions lassen sich in 3 Typen einteilen: 1. Zinkcarbonatlsgg., 2. Lösungsm. enthaltende Präpp. u. 3. Triäthanolaminlösungen. Vf. gibt folgende Rezepte: 1. 12,5 ccm Glycerin, 80 ccm W., 3 g Borax, 1,5 g Salicylsäure, 3 g ZnO. 2. 50 g A. (90%ig.), 50 g Schwefeläther oder Äthyloxyd, 0,1 g Rhodinol aus Geranium, 0,02 g Methylcinnamat, 0,1 g Phenyläthylalkohol. Zuviel Methylcinnamat kann zu Hautreizungen führen. 3. 0,1 g Menthol, 2,5 g Ti-Treeöl, 60 g A., 24,7 g Propylenglykol, 5,0 g Na-Hexametaphosphat, 7,7 g sulfoniertes Olivenöl, 250 g W., 50 g Carrawaywasser, 100 g Hamamelisextrakt. Ti-Treeöl ist ein vorzügliches ungiftiges, nicht reizendes Antisepticum. Na-Hexametaphosphat (Calgon) entfernt die Reste der auf der Haut zurückgebliebenen Ca-Seife. Carrawaywasser besitzt tonisierende Wrkg., bei Verwendung von Gesichtswässern mit Bergamotte sollte Bergamotte terpenfrei genommen werden. Vf. bringt für eine feste Puderbasis folgendes Rezept: Mineralöl 50 Teile, Petroleumgelee 50, Paraffin 20, Ozokerit 30, TiO_2 10, ZnO 20, Kaolin 20, Talkum 20 u. für ein festes Parfüm: A. (95%ig.) 1000 ccm, Stearinsäure 90 g, NaOH (10%ig.) 110 ccm, W. 100 ccm, Glycerin 120 ccm, Menthol, synthet. 12 g, Eau-de-Cologne 15 g, Salicylsäure u. Phenolphthalein. Zu dem auf 70° erwärmten A. werden Stearinsäure u. Glycerin hinzugefügt, anschließend NaOH bis zur Neutralisation. Dann wird Salicylsäure bis zur Entfärbung des Phenolphthaleins, u. weiter Menthol usw. zugefügt. (Soap, Perfum. Cosmet. **13**. 544—46. 550. Juli 1940.) BÖSS

Frank H. Sedgwick, *Kosmetisches Potpourrie.* II. Mitt. *Jod, Lippenstifte, Daphneparfüm, Konservierungsmittel für Kosmetika, Haarlacke.* (I. vgl. vorst. Ref.) Jod wird äußerlich in Seifen, Badesalzen u. Zahnpasten angewendet. Vf. gibt Rezepte für Jodseife (g): KJ 15, Natriumhyposulfit 0,15, KOH 0,15, Rosenwasser 100, dickfl. Seife 180, A. (95%ig.) 900, Citronenöl 4; für Badesalz (g): KJ 2, KBr 4, KCl 25, $MgCl_2$ 6, $MgSO_4$ 6, $CaCl_2$ 3, Na_2SO_4 12, NaCl 36; für Zahnpaste (%): Natriumricinoleat 8,25, Lecithin 0,13, Glycerin 9,5, KJ 0,35, antisept. Öle 7,25, Stearin-Gummibasis 74,52; u. für Daphneparfüm. — Bei Präpp. auf Gelatine- oder Caseinbasis wird die Zugabe von 0,05—0,2% Campher zur Konservierung, als Glycerinersatz bei äußerlicher Anwendung Äthylen- oder Diäthylenglykol empfohlen. (Soap, Perfum. Cosmet. **13**. 622—23. 626. 629. 632. Juli 1940.) BÖSS

△ **Lyndhurst Chemical Corp.**, übert. von: **Homer B. van Joy** und **John B. Rust**, *Parfümgrundstoffe.* Durch Rkk. zwischen ungesätt. α.β-Carbonylverbb., wie z. B. Methacrolein, u. Dienen mit konjugierten Doppelbindungen, wie z. B. *4-Methyl-1.3-pentadien* oder *Cyclopentadien*, u. Weiterbehandlung des Reaktionsprod. mit Verbb., die reaktionsfähige Methylengruppen besitzen, wie z. B. Aceton, Äthylmethylketon, Isobutylmethyl-

keton u. ä., erhält man brauchbare Grundstoffe für *Parfüms*. (**A. P. 2 373 568**, ausg. 10/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945]. 3886.) KALIX

△ **Fries Bros. Inc.**, übert. von: **Fritz E. Stockelbach**, *Schutzmittel gegen Sonnenbrand*. Es wurde gefunden, daß *1-Methyl-3.3-dimethyl-5-cyclohexylsalicylat* eine stärker UV absorbierende Verb. als das bisher in Sonnenbrandsalben u. ä. Präpp. meist verwendete Menthylsalicylat ist. Die Verb. hat einen Kp. von 161—165° u. eine D. von 1,045 bis 1,048 bei 25°. Der freie Alkohol (F. 42°) wird durch katalyt. Hydrierung von Isophoron dargestellt. (**A. P. 2 369 084**, ausg. 6/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3886.) KALIX

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

Gustave Reich, *Melasserückstände*. Der Wert der Melasserückstände hängt von dem Geh. an organ. Verbb., meist nichtzuckerartigen, u. den anorgan. Verbb., wie KCl, K_2SO_4, ab. Die konz. Rückstände werden ausgebreitet oder in Trommeln getrocknet. Die Konzentrierung erfolgt in Mehrfachverdampfern. Saurer Melasserückstand kann wirtschaftlich auf 33—35° Bé u. der alkal. Rückstand auf 42—44° Bé angereichert werden. Falls der Rückstand nicht extrahiert worden ist, enthält er noch die Vitamine, wie Riboflavin, Niacin u, Pantothensäure. Der Rückstand wird in Retorten bei 356° nicht übersteigenden Tempp. verkokt. Der Koks ist ein hartes, bröckliges, nichthygroskop. Produkt. Der mit Alkali behandelte Rückstand ergibt bei der Verkokung ein weiches u. der saure Rückstand ein hartes Produkt. Bei Behandlung des Rückstandes mit Kalk wird ein dichter Koks erhalten. Alkalimetalle ergeben einen porösen Koks. Bis zu 328° ist der Verlust an organ. N bei der Verkokung gering. Die erhaltene Kokskohle wird zunächst ausgelaugt, dann getrocknet u., falls sie als Zusatz zu Hühnerfuttermittel dienen soll, sehr fein vermahlen. Nur das Feinste wird mit dem Futtermittel vermischt, u. zwar in solchen Mengen, daß keine Verfärbung des Futtermittels eintritt. Die beim Auslaugen gewonnene Pottaschelsg. wird mit $(NH_4)_2SO_4$ versetzt, so daß alles K_2O in K_2SO_4 übergeführt wird. Die Abtrennung des K_2SO_4 von dem NH_4Cl erfolgt dann mittels verd. Alkohols. Diese Trennung ist sehr scharf. Neben der Verwendung als Hühnerfuttermittel kommt die Tieftemperaturkohle als Ersatz für Holzkohle in Betracht. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **37**. 534—38. Juni 1945.) HAUSWALD

S. Judd Lewis, *Spektrofluorescenz unter besonderer Berücksichtigung der Prüfung von Zuckern*. Wird eine fluorescierende Substanz mit einem kontinuierlichen Spektr. belichtet, so gibt die Kurve für die Intensität des diffus zerstreuten Lichtes in Abhängigkeit von der Wellenlänge einen Hinweis für den chem. Bau der betreffenden Substanz. Das Verf. ist für feste u. gelöste Stoffe anwendbar, doch ist bei Küvetten aus geschmolzenem Quarz eine Eigenfluorescenz störend. Als Testsubstanz für die Reinheitsprüfung von Zuckerarten hat sich *Mannit* bewährt. Neben den Kurven für die Fluorescenzintensität von Mannit, Glucose, Fructose, Galaktose u. Rohrzucker werden auch die Einfll. steigender Mengen eines zweiten als Verunreinigung beigemischten Zuckers dargestellt. (J. Soc. chem. Ind. **63**. 157—60. Mai 1944.) HENTSCHEL

△ **Great Western Sugar Co.**, übert. von: **Henry W. Dahlberg**, *Reinigung von Zuckerlösungen*. Von Zuckerlsgg. mit alkal. Rk. wird ein Teil abgezweigt u. mit einem H-Austauscher versetzt, z. B. *Nalcit A* oder *Catex*, u. zwar bei einer Temp., bei der noch keine Inversion eintritt, z. B. 15—25°. Dieser Anteil wird dann mit Aktivkohle gereinigt u. mit einem noch alkal. Anteil gemischt. Hierbei werden die Mengenverhältnisse so gewählt, daß die Acidität des sauren Anteils zum größten Teil neutralisiert wird. (**A. P. 2 359 902**, ausg. 10/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3955.) KALIX

△ **Leonard Wickenden**, *Reinigung von Zuckersirup*. Der Sirup wird zuerst mit Tierkohle behandelt u. dann mit einem Gemisch aus Aktivkohle u. Petroleumkoks von einer Korngröße, die ein 10—100-Maschen-Sieb passiert hat. Dieses Reinigungsverf. kann in den üblichen Apparaturen ausgeführt werden. (**A. P. 2372996**, ausg. 3/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3956.) KALIX

△ **Corn Products Refining Co.**, übert. von: **Albert T. Harding**, *Krystallisierung von Dextrose*. Auf eine Schicht von Dextrosekrystallen, die als Krystallkeime dienen, wird eine Lsg. von Stärkehydrolysaten versprüht. Man erhält dann bei kontinuierlicher Trocknung durch Warmluft kleine gleichmäßige Dextrosekrystalle, deren Form u. Größe man durch Änderung der Trockentemp. u. der Krystallkeime variieren kann. Bei diesem Verf. entsteht sehr wenig Dextrosestaub. Die so erzeugten Dextrosekrystalle sind bes. gut bei der Herst. kohlensäurehaltiger Getränke verwendbar. (**A. P. 2 369 231**, ausg. 13/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3956.) KALIX

△ **Stein, Hall & Co.**, übert. von: **George V. Caesar**, *Herstellung von Stärkeacetat.* Stärke irgendwelcher Art wird in einer Fl. suspendiert, die H_3PO_4 enthält u. in diesem Zustande nach einem der üblichen Acetylierungsverf. behandelt. (**A. P. 2 365 173**, ausg. 19/12. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3956.) KALIX

△ **American Maize Produkts Co.**, übert. von: **Ben F. Buchanan**, *Herstellung klarer Lösungen von Stärkesirup.* Zur Gewinnung von Lsgg. von Stärkesirup aus festen Stärkeprodd. verwendet man beim Ansetzen zunächst kaltes W. mit einer Temp. bis zu 20°, höchstens 40°. Das pulverförmige Stärkeprod. muß dann unter ständigem Rühren in ganz kleinen Anteilen zugesetzt werden. Nur so ist es möglich, homogene Stärkesiruplsgg. zu erhalten. (**A. P. 2 370 123**, ausg. 27/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3956.) KALIX

XV. Gärungsindustrie.

—, *Gewerblicher Alkohol aus Ernten.* Die Möglichkeiten der Gewinnung von Alkohol aus Getreide, Kartoffeln u. Rüben sowie der azeotrop. Entwässerung werden besprochen. (Chem. Age **51**. 609—10. 30/12. 1944.) JACOB

Lu Cheng Hao und **John A. Jump**, *Mikrobenamylasepräparate als Umwandlungsmittel für die alkoholische Gärung.* Die Aktivität einer Anzahl solcher Präpp. u. von *Schimmelpilzamylasen* als Umwandlungsmittel bei der alkohol. Gärung werden bestimmt. 3 Proben von Bakteriendiastasepräpp. wurden als Ersatz für Malz in Maismaische angewandt. Erfolgreiche Verflüssigung. Eine Anzahl Schimmelpilzamylasepräpp. in roher (I), in Extrakt- (II) u. in gefällter (III) Form werden zur Stärkeverzuckerung in Maismaische angewandt. Um gleich befriedigende Alkoholausbeuten aus gleichen Maismengen zu erhalten, mußte die Gewichtsmenge von Schimmelamylasepräp. u. Malz in folgendem Verhältnis angewandt werden: Malz: I 8 : 5, Malz: II 8 : 4 bis 8 : 6, Malz: III 8 : 0,4 bis 8 : 1,2. A.-Ausbeute bei Schimmelamylasepräp. 89—94% der auf Basis Stärke im Mais berechneten theoret. Ausbeute. Hieraus kann geschlossen werden, daß fast alle geprüften handelsmäßigen Schimmelamylasepräpp. gute Umwandlungsmittel bei der alkohol. Gärung sind. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **37**. 521—25. Juni 1945. Louisville, Ky., V. St. A., Joseph E. Seagram & Sons, Inc.) PANKOW

△ **Francisco Alzola**, *Vorrichtung und Verfahren für kontinuierliche Gärungen* von Fll. oder Feststoffen, die Kohlenhydrate enthalten u. bei der alkohol. Melassegärung. Das Verf. betrifft Mehrstufengärung, wobei frische Maische u. Gärerreger in der ersten Stufe mit Maische zusammenkommen, die kontinuierlich oder portionsweise zugesetzt wird, worauf die teilweise vergorene Maische zu der nächsten Stufe fließt usw., bis zur Beendigung der Gärung. (**A. P. 2371208**, ausg. 13/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3115.) PANKOW

○ **U. S. Industrial Alkohol Co.**, New York, N.Y., übert. von: **Frank M. Hildebrandt**, Baltimore, Md., V. St. A., *Behandeln von Melassegärlösungen*, die wesentliche Mengen von festen Stoffen (I) enthalten, die sich an die Oberfläche von Apparaten u. Leitungen setzen u. lokale Überhitzungen verursachen. Man gibt die Lsgg. in ein Gefäß mit einer wärmeübertragenden Fl. mit einem die im Verf. benötigte Temp. übersteigenden Kp., die mit den Lsgg. nicht reagiert, entfernt flüchtige Stoffe aus der Lsg. u. mischt I mit der Fl. in dem Gefäß, um die physikal. Eigg. von I zu nicht agglomerierender, nicht haftender fein verteilter M. zu ändern, u. hält die Fl. auf über 190°, entfernt das geänderte I mit einem Teil der wärmeübertragenden Fl. aus dem Gefäß, trennt hiervon I ab u. verwendet es als Düngemittel. — *Herstellung von Gärungsglycerin aus Melasse.* Das Verf. ähnelt dem vorstehenden. Man gibt Kalk zu der Glycerin, organ. Säuren u. I enthaltenden Melassegärlsg., um einen wesentlichen Teil der organ. Säuren zu binden u. die Bldg. von Estern zu vermindern, gibt wie vorst. in Gefäß mit der wärmeübertragenden Fl., entfernt das Glycerin aus der kalkhaltigen Lsg. u. führt I wie vorst. in Düngemittel über. (**A. PP. 2315422** u. **2315423** vom 14/2. 1941, ausg. 30/3. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 30/3. 1943.) PANKOW

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **George W. Batchelder** und **Ralph F. Peterson**, *Zur Gewinnung von Glycerin* (I) *aus Gärresten* gibt man ein flüchtiges, mindestens teilweise mit W. mischbares Lösungsm. zu, das kein oder geringes Lösungsvermögen für die Feststoffe in den Gärresten haben soll. Gewicht von W. + zugesetztem Lösungsm. ca. 2—5faches des Gewichts der Feststoffe. Absetzenlassen der Mischung in 2 Schichten, Abtrennen der Oberschicht u. Abscheidung von I daraus. (**A. P. 2363494**, ausg. 28/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3116.) PANKOW

△ **Standard Brands, Inc.**, übert. von: **A. S. Schultz, Lawrence Atkin** und **C. N. Frey**, *Ausbeutevergrößerung bei Backhefe* durch Anwendung eines synthet. Nährbodens aus Kohlenhydrat u. Salz zusammen mit Inosit, β-Alanin, einem Aminopyrimidin oder einem Thiazol. Man läßt 1 Tag bei 30° gelüftete Sac. cerevisiae-Hefe in 30 ccm eines aus 2 g Dextrose + Nährsalze bestehenden Mediums, das 0,001 g Inosit u. 0,00005 g β-Alanin u. im Vergleichsvers. zusätzlich je 10 γ *2-Methyl-5-äthoxymethyl-6-aminothiazol* enthält, gären; 3facher Hefeertrag im Vergleichsversuch. Bldg. von Thiamin aus Pyrimidinen u. Thiazolen unter dem Einfl. der Hefe wird kurz erörtert. Erhöhter Vitamin-B_1-Geh. der Hefe beim Wachsen auf Melasse beim Zusatz oben genannter Verbindungen. (**A. P. 2 354 281**, ausg. 25/7. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3118.) PANKOW

△ **American Dairies, Inc.**, übert. von: **R. Graham jr.** und **Clark W. McCarty**, *Getränk aus Hülsenfrüchten* durch Dörren der Blätter z. B. von Klee oder Luzerne, Mahlen, Einweichen in W., Gären (7 Stdn. bei 65—70° F [18—21° C]) u. Trocknen (Erhitzen auf 280° F [138° C]). Aktive Gärmittel sind die Pflanzenenzyme u. die Bakterienflora der Blätter. Der gewünschte Geschmack kann durch die Gärdauer kontrolliert werden, die durch Erwärmen abgebrochen werden kann. (**A. P. 2 369 041**, ausg. 6/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3116.) PANKOW

△ **American Dairies, Inc.**, übert. von: **R. Graham jr.** und **Clark W. McCarty**, *Schmackhaftes Getränk aus Gräsern*, wie Getreidegräsern, Mais, Zuckerrohr u. Weidegras durch teilweises Trocknen, Zerkleinern, Einweichen in W., Naturgärung (z. B. optimale Bedingung für Hafer 60—70° F [15—21° C], 7 Stdn.), Trocknen (im Ofen, 280° F [138° C]), Mahlen, Einweichen des Mahlgutes in W. oder Kochen mit W., wobei ein bernsteinfarbenes Getränk entsteht. (**A. P. 2 369 042**, ausg. 6/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3117.) PANKOW

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Gerhard Mueller, *Farbe und Backfähigkeit der Type 1350.* Da die Weizenmehle der Type 1350 aus verschied. Mühlen sehr unterschiedlich ausfallen, werden die Möglichkeiten der Farb- u. Backfähigkeitsverbesserung der Type 1350 besprochen. (Dtsch. Müllerei **1945**. 12—13. 15/2.) HAEVECKER

—, *Neuere Arbeiten über Weizen.* Es wird ein Sammelref. ohne genaue Literaturzitate zu dem Thema: „Bewertung von Weizensorten durch Backverss. u. auf andere Art" gegeben. In den einzelnen Kapiteln werden besprochen: Backeigg., Wrkg. des Reifegrades, des Feuchtigkeitsgeh., Schimmelbefall, Düngung, Einfl. der Umgebung, Thiamingeh. u. Weizentrocknung. (Food **13**. 293—95. Nov. 1944.) HAEVECKER

T. Eden *Untersuchungen über den Ertrag von Tee.* V. Mitt. *Weitere Düngungsversuche mit besonderer Berücksichtigung des Stickstoffs.* Kali gab keine regelmäßige Zunahme des Ertrages, Phosphat zeigte eine mäßige Wrkg. bis zu einer Gabe von 30 lbs. P_2O_5 je acre, Stickstoff gab Ertragssteigerungen bis zu Gaben von 80 lbs. N per acre. Die Wrkg. der Stickstoffdüngung nimmt mit der Entw. des Teestrauches zu. Kali zeigte nach einigen Jahren eine günstige Wrkg. auf das Holzwachstum, die günstige Wrkg. der P_2O_5 machte sich sofort bemerkbar. (Emp. J. exp. Agric. **12**. 177—90. Okt. 1944. Tea Res. Inst. of Ceylon.) JACOB

W. Zorn, R. Gruhn und **A. Lachmann**, *Schwankungen des Milchfettgehaltes beim Weideauftrieb.* In einer Leistungsherde wurde der Einfl. einer besonderen Weidevorbereitungsfütterung, des ersten Weideaustriebs, einer versuchsgemäßen Wiederaufstallung u. des darauf folgenden erneuten Auftriebs, des Koppelumtriebs u. schließlich der Veränderungen in der Haltung u. anderen Einfll. der Umwelt auf die jeweilige Höhe u. das weitere Verh. des Fett-%-Geh. in den einzelnen Gemelken nachgegangen. Es ergab sich, daß zunächst sowohl Steigerungen wie Senkungen auftreten können, wobei auch die Höhe dieser Erscheinungen völlig unterschiedlich u. individuell ganz verschied. ausfällt. Auch für den weiteren Verlauf des Fettgeh. in den ersten Weidetagen lassen sich allg. gültige Aussagen nicht in der Richtung abgeben, daß nach mehreren Tagen der Organismus nunmehr im Einklang mit seiner Umwelt stünde u. daher der Fettgeh. seinen Normpunkt erreicht hätte. Jeder Umtrieb bringt neue u. auch individuell wieder verschied. Einwirkungen, u. eine große Anzahl von Tieren der gleichen Herde hat in aufeinanderfolgenden Jahren völlig entgegengesetzt reagiert, so daß das, was für das eine Jahr als gültig anzusehen war, für das andere Jahr keineswegs zutraf. (Forschungsdienst **17**. 590—601. Dez. 1944. Breslau, Inst. für Tierzucht u. Milchwirtschaft u. Kraftborn, Vers.- u. Forschungsanstalt für Tierzucht.) JACOB

O. Sommer, A. Schwarzendahl und **H. Bergmann,** *Über den Einfluß der Fütterung von Heu aus Rauchschadengebieten auf wichtige Leistungen der Ziege.* Bei Fütterung von Ziegen mit Heu, das aus Rauchschadengebieten Sachsens stammte u. einen Geh. von 445 mg As_2O_3 je kg Trockensubstanz aufwies, wurde die Freßlust der Tiere stark herabgesetzt. Das Körpergewicht nahm trotz fortschreitender Trächtigkeit laufend ab. Die Milchleistung wurde um bis zu 60% herabgesetzt, die Fruchtbarkeit stark vermindert. Alle Tiere zeigten Haarsträube, Harthäutigkeit, Durchfall, mehrere verendeten unter den Zeichen einer chron. As-Vergiftung. Bes. auffällig war der Anstieg des As-Geh. der Haare, der sich zur aufgenommenen Futtermenge proportional verhält. (Z. Tierernähr. Futtermittelkunde 8. 269—86. 1944. Göttingen, Univ., Inst. für Tierzucht u. Milchwirtschaft.) GEHRKE

Hans Grumbach, *Tierschäden durch Arsen in den Hüttenrauchgebieten Sachsens.* Mit den Rauchgasen gelangen beträchtliche Mengen As-haltigen Flugstaubes ins Freie, die sich auf den Futterpflanzen niederschlagen u. bei den damit gefütterten Tieren zu As-Vergiftungen führen. In den Organen verendeter oder notgeschlachteter, so gefütterter Tiere konnte As in nennenswerten Mengen nachgewiesen werden. Die Frage nach der tödlichen Dosis bei der chron. As-Vergiftung muß offen bleiben, ebenso die nach der Gewöhnung u. Resistenz der Tiere gegen den As-Flugstaub. (Z. Tierernähr. Futtermittelkunde 8. 255—68. 1944. Dresden, Pflanzenschutzamt.) GEHRKE

W. Schramm, *Die Eicheln in der Schweinemast.* Die Eicheln verdanken ihren Futterwert vorwiegend ihrem hohen Geh. an stickstoffreien Extraktstoffen, enthalten aber wenig Eiweiß. Infolge des Geh. an Bitterstoffen u. Gerbsäure empfiehlt es sich, nicht zu hohe Mengen zu verfüttern. (Mitt. Landwirtsch. 60. 13. 5/1. 1945. Rostock, Landw. Versuchsstat.) JACOB

W. Lepper, *Zur Wasserbestimmung in Mehl, in Raps, Getreide und anderen Samen.* Bei der 130°-Trockenschrankmeth. wurden keine Konstanzwerte erreicht. Trotz schwacher Verfärbung u. Geruchsbldg. scheinen die Substanzverluste, die beim W.-Geh. zugerechnet werden, nur gering zu sein. Für Mehl u. mehlartige Substanzen ist Trocknen von 5 g bei 130° über 1 Stde. als ausreichend anzusehen. Trocknen von 10 g Raps 1,5 Stdn. bei 130° gibt dem wahren W.-Wert sehr naheliegende Ergebnisse. Für die W.-Best. im Getreide wird vorgeschlagen, die Schrotmühle so einzustellen, daß Roggen gerade noch ein grobes Schrot ergibt. (Z. Tierernähr. Futtermittelkunde 7. 146—56. 1943. Augustenberg, Baden, Staatl. Landwirtschaftl. Vers.- u. Forschungsanst.) HAEVECKER

C. Rulon Jeppesen, E. John Eastmond und Hope G. Logan, *Spektrographische Bestimmung von Blei in Pektinmaterial.* Zur Best. des Pb-Geh. von Pektin empfiehlt Vf. die spektrograph. Methode. Das zu untersuchende Material, 5—100 g je nach der Herkunft der Probe, wird in einem Muffelofen bei 500° verascht. Die Aschenprobe wird mit der 4fachen Menge ihres Gewichts einer synthet. Asche gemischt, die 5% bas. Mg-Carbonat, 25% $CaCO_3$, 25% Na_2CO_3, 30% SiO_2, 5% $FeSO_4$, 10% Al_2O_3 u. Bi_2O_3 als Standard enthält. Bi wurde als Standard gewählt, da die Pb-Linie 2833 Å u. die Bi-Linie 2898 Å ähnlich auf wechselnde Anregungsbedingungen reagieren. Die relative Intensität der Pb-Linie im Vgl. zu der Bi-Linie ist ein Maß für die Pb-Konz. (J. opt. Soc. America 34. 313—18. Juni 1944. Western Regional Res. Labor., Albany, Calif.) FRETZDORFF

△ **Atlas Powder Co.** und **Ney W. Underwood jr.,** übert. von: **Robert E. Sadtler,** *Anreicherung von Lebensmitteln mit Mineralstoffen* durch Zusatz von Cu-, Mn- oder Fe-Salzen der *Anacardsäure* u. der *Tetrahydroanacardsäure* in einer Menge von 0,004—2,0%. Die Salze sind geschmack- u. geruchlos, nichthygroskop. u. reagieren nicht mit Tanninen unter Bldg. von gefärbten Salzen. Deshalb verfärben sich auch die Lebensmittel nicht. Die genannten Salze werden in Pulverform oder als koll. Suspension aufgebracht. (**A. P. 2371189,** ausg. 13/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3091.) M. F. MÜLLER

△ **C. M. Armstrong Inc.,** übert. von: **Richard J. Block** und **Arthur P. Hellwig,** *Wachstumsförderndes Nährmittel,* bestehend aus *Kuhmilch,* der *Cystin, Tryptophan, Arginin, Isoleucin* u. *Glycin* zugesetzt wird. Die Aminosäuren können verwendet werden in Form von Proteinen, z. B. *Eialbumin* an Stelle von Cystin, *Gelatine* an Stelle von Arginin u. Glycin u. *Blutfibrin* an Stelle von Tryptophan u. Isoleucin. Die Gelatine u. das Fibrin werden zuvor lösl. gemacht durch Pepsin. Dazu wird das Eialbumin gegeben u. dann der Milch zugesetzt. Das Prod. kann auch in Pulverform verwendet werden. (**A. P. 2374407,** ausg. 24/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3091.) M. F. MÜLLER

△ **Standard Brands, Inc.**, übert. von: **Jacob Freilich** und **Charles N. Frey**, *Herstellung von Backware ohne Hefe.* Mehl, W. u. andere Zusatzstoffe werden 6 Min. lang gemischt, wobei ein Teig entsteht. Die Menge des W. wird so groß gewählt, daß in Ggw. von CO_2 unter 20—60 Pfund Druck bei 60—90° F (15—32° C) etwa 54—66% CO_2 absorbiert werden. Unmittelbar danach wird der Teig abgebacken. (**A. P. 2326134**, ausg. 10/8. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3091.) M. F. MÜLLER

○ **Alien Property Custodian**, übert. von: **Friedrich von Viditz**, *Verfahren zur Herstellung von Backware durch Gärung von Hefeteig.* Das neue Verf. zur Herst. von Backware besteht darin, daß man der üblichen Hefe u. Weizenmehlteig einen wss. Buchweizenauszug zusetzt, der 3—10% trockenem Buchweizenmehl entspricht. (**A. P. 2352046**, ausg. 20/6. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/6. 1944.) RAETZ

○ **Alien Property Custodian**, übert. von: **Aage Gernow**, *Verfahren zum Schützen von Gemüse, Früchten und ähnlichen pflanzlichen Nahrungsmitteln durch Trocknen und Pressen.* Zum Schützen von Gemüse, Früchten u. ähnlichen Nahrungsmitteln, die in frischem Zustande weniger als 20% Trockenzubstanz enthalten, werden die zu schützenden Stoffe bis zu einem Trockensubstanzgeh. von 70—90% getrocknet u. dann mit einem Flächendruck von 200—300 kg je qcm zu Preßlingen verformt, wobei der Trockensubstanzgeh. einem Höchstwert bei dem angewandten Druck zur Erzielung einer hohen D. im Preßling angepaßt wird, welcher Höchstwert innerhalb der Grenzen jenes Bereiches allmählich zunimmt, in dem der angewandte Druck von 200 auf 1000 kg ansteigt. (**A. P. 2351950**, ausg. 20/6. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20.6. 1944.) RAETZ

Adolf Križ, Beraun, und **Willy Eckhard**, Prag, *Herstellung von Fleischextrakt.* Das feinzerteilte Fleisch wird mit einer wss. Fermentlsg. bedeckt, die Kohlenhydrate enthält, u. dann der Einw. von Bakterien unterworfen, die Milchsäure, Essigsäure oder Saccharose erzeugen, wobei man die Lsg. auf der für die Fermentation optimalen Temp. hält. Dann wird die Fl. von den festen Rückständen getrennt. Während der Umsetzung wird dauernd mechan. gerührt oder Luft eingeblasen, außerdem können bakterienfreie Kohlenhydrate, proteolyt. Enzyme u. Katalysatoren wie $ZnCl_2$ zur Veresterung der Säuren zugefügt werden. Die Fl. wird in saurem Zustande etwas konz., mit W. verd., neutralisiert u. im Vakuum weiter eingedampft. Die festen Rückstände können noch mehrere Male der beschriebenen fermentativen Behandlung unterworfen werden. (**Portug. P. 22967** vom 4/7. 1944, Auszug veröff. 30/9. 1944.) KALIX

Domingo Maria Godinho, Lissabon, *Konservieren von Eiern.* Die Eier werden gewaschen, in eine Caseinlsg. eingetaucht u. in noch feuchtem Zustande mit einer 40%ig. Formaldehydlsg. besprüht. (**Portug. P. 23005** vom 22/7. 1944, Auszug veröff. 30/9. 1944.) KALIX

△ **Nicholas L. Simmons**, übert. von: **Lloyd A. Hall**, *Gewinnung von angereichertem Molkenkonzentrat.* Ein Protein wird mit einer Fl. hydrolysiert, in welcher die Feststoffe von Sauermilchmolken suspendiert sind. Der Säuregrad der Suspension beträgt wenigstens 1%, berechnet als Milchsäure. (**A. P. 2363730**, ausg. 28/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3092.) M. F. MÜLLER

△ **Ernest D. Fear, Irving E. Fear** und **Helendoris Murphy**, *Homogenisieren von Milchprodukten.* Die Milch wird pasteurisiert, neutralisiert durch Zusatz von CaO oder MgO u. dann homogenisiert. Im Endprod. wird bei Verwendung von Süßmilch der Säuregrad auf 0,10—0,13 Nafis-Test u. von Buttermilch u. gekühlten Prodd. auf 0,65—0,85 gehalten. (**A. P. 2374427**, ausg. 24/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3091.) M. F. MÜLLER

Schering Akt.-Ges., Berlin (Erfinder: **Hans Richter**, Teltow), *Silierung von Grünfutter in Erdgruben* durch Verwendung von Papier- oder Pappenbahnen zur Einhüllung, die während oder nach ihrer Herst. mit Verbb. imprägniert sind, welche durch saure Einw. Formaldehyd abzuspalten vermögen, bes. mit Formaldehydkondensationsprodd., wie Hexamethylentetramin u. dgl. Das Grünfutter wird in den Erdgruben wasserdicht eingehüllt, wobei durch allmähliches u. allseitiges Abgeben von Formaldehyd eine gesunde Gärung gewährleistet wird. (**D. R. P. 748510**, Kl. 53 g vom 15/5. 1940, ausg. 4/11. 1944.) KARST

Wilhelm Fux, Wien, *Herstellung vitaminhaltiger haltbarer Futterkalkprodukte.* Man vermischt die gekörnten Futterkalkprodd. mit einem körnigen Prod., das man erhält durch Imprägnieren von neutralen porösen Stoffen mit einer Vitaminlsg., bes. mit einer Öllsg. von Vitamin D, u. anschließendes Überziehen mit Gelatine oder einem anderen wasserlösl. Stoff. Weiter kann man das Zusatzgranulat durch Eintauchen in geschmolzenes Fett gegen Feuchtigkeitseinflüsse schützen. (**N. P. 68207** vom 30/11. 1941, ausg. 14/8. 1944.) J. SCHMIDT

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

M. K. Schwitzer, *Moderne Richtungen in der Fettspaltung. Entwicklung kontinuierlicher Prozesse.* Bericht über die Grundlagen der Fettspaltung u. über einige Arbeitsprozesse mit besonderer Berücksichtigung neuerer kontinuierlicher Verfahren. (Chem. Age 50. 601—06. 24/6. 1944.) O. Bauer

R. K. Larmour, H. R. Sallans und **B. M. Craig,** *Hygroskopisches Gleichgewicht von Sonnenblumensamen, Flachssamen und Sojabohnen.* Durch Verss. wird festgestellt, welche Mengen W. von Sonnenblumensamen, Flachssamen u. Sojabohnen bei verschied. relativer Luftfeuchtigkeit (I) festgehalten werden. Die I wird nicht mit H_2SO_4 verschied. Stärke, sondern mit gesättigten Lsgg. verschied. Salze erzeugt. Die Hygroskopizität der ganzen Sonnenblumensamen ist prakt. dieselbe wie die von Flachs, die von geschälten Sonnenblumensamen ist etwas geringer. Die Kurve für Sojabohnen verläuft ziemlich verschied. von den beiden anderen. Die Unterschiede lassen sich weder durch den Ölgeh., noch durch den Aschengeh. erklären. Es dürfte hierfür weniger die Menge, als vielmehr die Natur der verschied. vorhandenen Komponenten verantwortlich sein. Auch die Art, wie das Öl in den Samen verteilt ist, dürfte einen größeren Einfl. haben als seine absolute Menge. (Canad. J. Res., Sect. F 22. 1—8. Jan. 1944. Saskatchewan, Univ. und Associate Committee on Grain Res.) O. Bauer

R. K. Larmour, H. R. Sallans und **B. M. Craig,** *Respiration von ganzen und geschälten Sonnenblumensamen und von Flachssamen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die CO_2-Entw. in lagernden Samen nimmt mit dem Beginn einer Schimmelbldg. erheblich zu, u. zwar schon bevor dieser Schimmel mit dem unbewaffneten Auge wahrnehmbar ist. Erhöhter W.-Geh. begünstigt natürlich die Schimmelbildung. Als geeignete Grenzwerte für den W.-Geh. werden festgelegt (unter Abzug von 1,5% nach dem Vorschlag von Larmour, Clayton u. Wrenshall, Canad. J. Res. 12. [1935.] 627): für Flachssamen 10,5%, für ganze Sonnenblumensamen (I) 9,5%, für geschälte I 6%. Da beim Schälen von I die Kerne leicht beschädigt werden, bieten sie so dem Schimmel günstigere Bedingungen. Es erscheint demnach zweckmäßig, die I ungeschält zu verschiffen u. zu lagern. (Canad. J. Res., Sect. F 22. 9—18. Jan. 1944. Saskatchewan, Univ. und Associate Committee on Grain Res.) O. Bauer

Archibald Rayner, *Eine ungewöhnliche Art der Fettzersetzung.* Bei der Lagerung einer wss. Speiseölemulsion trat eine starke Gasentw. (hauptsächlich CO_2) u. geringe Zunahme des Geh. an freier Fettsäure, jedoch ohne Bldg. von Peroxyden, auf; verursacht wurde diese anormale Zers. durch nicht näher identifizierte Mikroorganismen. (Chem. Trade J. chem. Engr. 115. 526. 17/11. 1944.). Hentschel

W. Gordon Rose, A. F. Freeman und **R. S. McKinney,** *Lösungsmittelextraktion von Holzöl.* Durch Lösungsmittelextraktion kann eine größere Menge Holzöl aus den gemahlenen Kernen gewonnen werden als durch Pressen allein. Auch aus den Preßkuchen kann ein Öl mit ähnlichen Eigg. wie das gepreßte mit Lösungsmitteln extrahiert werden. Beschreibung einer Laboratoriumsapp. u. der gewonnenen Öle. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. 612—14. Mai 1942. Washington, D. C., U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Agricultural Chemistry and Engineering.) O. Bauer

J. A. Anderson, W. O. S. Meredith, W. J. Eva und **A. C. Heise,** *Ölsaaten in westkanadischen Getreidesieben.* Es werden Unterss. angestellt über die Siebrückstände von Getreide u. Flachs, ihre Zus., die Beziehungen zwischen Scheffelgewicht und Samen- bzw. Ölgehalt. Von den Ölsamen waren am reichlichsten der wilde Senf u. a. Senfarten, sowie stinkweed vertreten. (Canad. J. Res., Sect. F 22. 19—27. Jan. 1944. Winnipeg, Man., Board of Grain Commissioners for Canada, Grain Res. Labor. u. Dominion Dep. of Agriculture, Plant Product Div., Seed Labor.) O. Bauer

Viollier, *Zur Frage des Fettverderbs.* Die Peroxydzahl (I) kann als zuverlässiger Wertmesser für die Qualität eines Speisefettes oder eines Speiseöles angesehen werden. Mit ihrer Hilfe können Oxydationsvorgänge früher als mit irgend welchen anderen zur Zeit bekannten Methoden festgestellt werden. Als Ranziditätsgrenze wird ein Wert für I (ausgedrückt in ccm n/500 $Na_2S_2O_3$ für 1 g Fett oder Öl) von 5 angenommen. Die I geht nicht parallel mit dem Säuregrad, da letzterer bei der Autoxydation keine Rolle spielt, sondern durch Lipolyse erhöht wird. Um die Haltbarkeit von Fetten noch besser feststellen zu können, bestimmt Vf. noch die *Umsatzbereitschaft* durch Kontrolle der Schnelligkeit des Anwachsens der I innerhalb eines bestimmten Zeitraumes. Dazu werden 10 g geschmolzenes Fett in eine Petrischale eingewogen u. in den Brutschrank gestellt. Der große Vorteil der I liegt darin, daß eine beginnende

Autoxydation schon frühzeitig erkannt werden kann, so daß noch Maßnahmen getroffen werden können, um das Lager vor dem Verderben zu schützen oder zu retten. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **34**. 318—26. 1943. Basel.) O. Bauer

Kurt Lindner, *Industrie-Reinigungsmittel.* Industriereiniger finden Anwendung in der metallverarbeitenden Industrie, bei der Reinigung von Maschinen, Pressen, Schablonen usw., in der Nahrungs- u. Getränkeindustrie u. für Industrietextilien. Hauptsächlich werden alkal. Reiniger, Emulsionspräpp. u. Lösungsmittel verwendet. Hauptsächlichste Rohstoffe sind Ätzalkalien, Alkalicarbonate, $NaHCO_3$, NH_3, Ammonsalze, Silicate u. Phosphate zusammen mit capillarakt. sowie schutzkoll. Substanzen. Buntmetalle dürfen höchstens einem p_H von 10—11 ausgesetzt werden, bei Al, Zn, Pb u. deren Legierungen soll sich das p_H auf 8—9 beschränken. (Fette u. Seifen **51**. 311—14. Aug. 1944.) Böss

G. S. Fisher, *Bestimmung von γ-Tocopherol in pflanzlichen Ölen.* Die bei der Oxydation von γ-Tocopherol mit HNO_3 in Ggw. von Essigsäure auftretende Rotfärbung, die nach etwa 30 Sek. ihr Maximum erreicht, wird zur photometr. Best. von γ-Tocopherol in Baumwollsamenöl, Erdnußöl, Getreideöl, Sojabohnenöl, Walnußöl u. Reiskleieöl benutzt. Die Meth. ist auch bei Ggw. von α-Tocopherol anwendbar, da dieses unter den angegebenen Bedingungen keine Rotfärbung zeigt. Dagegen läßt sich das Verf. bei Anwesenheit von β-Tocopherol, das sich ähnlich wie γ-Tocopherol verhält, nicht durchführen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **17**. 224—27. 20/4. 1945. New Orleans, Southern Regional Res. Labor.) Nouvel

---

African Sisal & Produce Co., Ltd., Bulstrode, England, *Gewinnung von wachsähnlichen Stoffen aus Sisal und ähnlichen Pflanzen.* Die getrockneten Pflanzenteile werden mehrere Stdn. lang mit organ. Lösungsmitteln bei Tempp. dicht unter ihrem Kp. unter Rückflußkühlung behandelt. Die Lsg. wird dann von den Rückständen abfiltriert u. eingedampft, wobei man je nach dem verwendeten Lösungsm., Bzn., PAe., Aceton, Trichloräthylen, weichere oder härtere, hellere oder dunklere Wachsarten erhält. (**Portug. P. 22 974** vom 6/7. 1944, Auszug veröff. 30/9. 1944.) Kalix

○ **Standard Oil Development Co.,** Delaware, übert. von: **Per K. Frolich,** Westfield, N. J., V. St. A., *Wachsverbesserungsmittel,* bestehend aus dem Kondensationsprod. einer aliphat. Verb. mit einer Kette von wenigstens 10 C-Atomen mit einer Naphthensäure. (**A. P. 2 322 012** vom 29/8. 1941, ausg. 15/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 15/6. 1943.) M. F. Müller

△ **Procter & Gamble Co.,** übert. von: **Harold G. Houlton,** *Riegelseife.* Eine Seife, die unlösl. Erdalkalisalze von Fettsäuren zu dispergieren imstande ist, wird aus Na- u. K-Salzen geeigneter Fettsäuren hergestellt. Höchstens 20% der Fettsäuren werden aus trop. Nußölen, z. B. aus Cocosnuß-, Palmkern-, Babassu- oder Cohunöl, gewonnen. Mindestens 50% der gesamten Seifenfettsäuren in der Fettformel werden durch trop. Nußöl ersetzt, u. die Gesamtmenge der Fettsäuren wird an K gebunden. (**A. P. 2 358 976,** ausg. 26/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1555.) Raetz

Henkel & Cie, G. m. b. H., Düsseldorf-Holthausen (Erfinder: **R. Köhler**), *Härtebeständige Waschmittel,* gek. durch einen Zusatz von 5—10% wasserlösl. Salzen von hochmol. Polyuronsäuren. Die Polyuronsäuren kommen in Pflanzenschleimen, bes. in Leinfruchtschleim, Salepschleim vor; wichtigste Quelle hierfür sind jedoch Meeresalgen. (**Schwed. P. 111 757** vom 16/12. 1942, ausg. 12/9. 1944. D. Prior. 30/3. 1942.) J. Schmidt

○ **Alien Property Custodian,** übert. von: **Ernst Schubert,** Jonsdorf bei Zittau, und **Heinz Pierer,** Zittau, *Wasch- und Reinigungsmittel,* bestehend aus gleichen Teilen *Seife* u. wasserlösl. *Alkalilignin.* Das Mittel bildet bei seiner Verwendung in hartem W. keine unlösl. Kalkseifen. (**A. P. 2 352 021** vom 24/10. 1941, ausg. 20/6. 1944. Schwed. Prior. 16/11. 1940. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/6. 1944.) Schwechten

○ **Procter & Gamble Co.,** übert. von: **Richard C. Wood,** Cincinnati, O., V. St. A., *Seifenfreies Reinigungsmittel in Stangenform,* bestehend aus einem festen wasserlösl. Salz eines sulfonierten Fettalkohols mit mehr als 8 C-Atomen im Alkylrest. Z. B. wird ein Prod. hergestellt, das nicht mehr als 33% eines Salzes eines sulfonierten mehrwertigen Alkohols, der mit einer Fettsäure von wenigstens 12 C-Atomen partiell verestert ist, u. 5—40% anorgan. Chloride, wie NaCl u. KCl, enthält. (**A. P. 2 356 903** vom 5/2. 1941, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.) M. F. Müller

△ **Joseph A. Hopkins,** *Reinigungsmittel für künstliche Gebisse,* bestehend aus 48 (g) gefälltem $CaCO_3$, 8 SnO_2, 3 *Weinsäure,* 54 einer 3%ig. Lsg. von *Alkylsulfoacetat* (I),

24 $NaHCO_3$ u. 2 *Wintergrünöl*. Das als Reinigungsmittel dienende I kann durch 7 einer 8%ig. *Seifenlsg.* oder durch 18 *Na-Alkylsulfat* ersetzt werden. (A. P. 2 362 487, ausg. 14/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 2851.) SCHWECHTEN

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

J. W. Illingworth, *Über die wärmenden Eigenschaften der Textilfasern*. Es werden die verschied. Ursachen, die das Warmhalten durch Gewebe bedingen, untersucht. (Text. Recorder **61**. Nr. 732. 56—59; Nr. 733. 55—60; Nr. 736. 67—70. Juli 1944.) FRANZ

H. Morstatt, *Beiträge zur Wirtschaftsgeschichte tropischer Kulturpflanzen und ihrer Krankheiten*. III. Mitt. *Die amerikanische Baumwolle*. (II. vgl. Koloniale Rundschau **34**. [1943.] 14 u. 79.) Kurzer Abriß, in dem bes. die Bedeutung des Kapselkäfers u. seiner Bekämpfung für die Entw. der amerikan. Baumwollkultur gewürdigt wird. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II **106**. 471—74. 10/11. 1944. Biolog. Reichsanst., Abtlg. für kolonialen Pflanzenschutz.) JUNKMANN

F. J. Champion, *Die technologische Entwicklung des Holzes*. Durch die Arbeiten des Forest Prod. Labor. war die Herst. *wasserfester Sperrholzleime* ermöglicht, die für den Bau dauerhafter Einheitsbaracken geeignet waren. Durch Verwendung neuartiger Gelenkbinder aus Fe u. Holz konnten größere Holzkonstruktionen errichtet werden als bisher. Geleimte Hallenbögen u. Schiffskiele ersparen Eisen u. Holz. Durch neuartige *Luftschlauchpreßverff.* gelingt eine einfache Herst. geformter Gegenstände aus Holz. — Weiterhin werden neue Prodd. durch *Plastifizierung des* die Cellulosefasern verbindenden *Lignins* durch Ausbildung zusätzlicher Bindungen zwischen Cellulose u. Lignin geschaffen, wodurch das Holz bzgl. Arbeiten unter Feuchtigkeitseinfl., Bakterienbefall u. Festigkeitseigg. verbessert wird. *Impreg*: Behandlung von Sperrholzfurnier mit wss. Lsg. harzbildender Stoffe, Trocknung, Härtung; anschließend Leimung u. Verarbeitung in der Heizpresse zu Sperrholz. Durch Verwendung gefärbter Imprägnierungen wird Anstrich gespart. — *Compreg*: Wie Impreg, jedoch Härtung unter Druck, wodurch das Vol. um $^2/_3$ verringert wird, unter gleichzeitiger Verleimung. Herst. von geformten Artikeln, z. B. Propeller, Masten, Gitter usw. — *Hydroxylin*: Sägemehl wird mit schwacher Säure oder Anilin hydrolysiert unter Umwandlung eines Teils der Cellulose in Zucker, die durch Waschen entfernt werden. Das so an Lignin angereicherte Prod. wird mit Weichmachern versetzt u. ergibt beim Pressen eine schwarze, harte M., die u. a. für Akkukästen geeignet ist. — *Papreg* ist ein kunstharzgebundenes Preßpapier, das sich von bekannten Prodd. dieser Art durch mechan. Werte auszeichnet, die es als Ersatz für Al im Flugzeugbau geeignet erscheinen lassen. — *Uralloy* wird durch Tränken von grünem Holz (bes. Eiche) mit einer Lsg. von *Harnstoff* u. anschließendes Erhitzen auf ca. 100° hergestellt; es muß bei dieser Temp. geformt u. gebogen werden. Fügt man der Harnstofflsg. eine verharzende Komponente bei, so erhält man eine leicht härtbare Type. — Durch Hydrierung von *Lignin* in wss. Lsg. werden *Methanol*, *Propanol*, verschied. Derivv. des *Isopropylcyclohexans*, dickfl. *Öle* u. ein bernsteinfarbiges *Harz* erhalten. (Brit. Plast. mould. Prod. Trader **16**. 534—40. Dez. 1944. Agricult. Dep., Forest Prod. Labor., V. St. A.) W. WOLFF

J. W. Tamblyn, D. R. Morey und **R. H. Wagner**, *Beziehungen zwischen Viscosität und Molekulargewicht bei Celluloseacetatbutyrat*. Die Beziehungen zwischen dem Mol.-Gew. von ziemlich homogenen *Celluloseacetatbutyrat*(I)-Fraktionen u. der Viscositätsfunktion $\ln \eta r/c$ (in Aceton u. Essigsäure bestimmt) werden für folgende Fälle angegeben: 1. Grenzwert für $c \to 0$, als Grundviscosität bekannt. 2. Wert von $c = 0{,}25$ g pro 100 ccm. Die Festsetzung einer Beziehung mit letzterer Viscositätsform gestattet die Best. des Viscositätdurchschnitts-Mol.-Gew., ohne zu einer Extrapolierung auf eine Nullkonz. greifen zu müssen. Bei heterogenem (also unfraktioniertem) I, das durch Erwärmen, in der Kugelmühle oder durch UV abgebaut wurde, stehen die $\ln \eta r/c$-Werte u. die Zahldurchschnitts-Mol.-Geww. (aus dem osmot. Druck) ebenfalls durch Gleichungen in Beziehung, die den bei den Fraktionen erhaltenen gleichen. So kann man den besser verwertbaren Zahlendurchschnitt eines heterogenen I durch eine einzige Viscositätsmessung erhalten. Es wird gezeigt, daß die Einsetzung einer einfachen Beziehung zwischen diesen Größen für irgendein Polymeres von der Kinetik des Polymerisations- oder Abbauprozesses u. seiner Wrkg. auf die Verteilungskurven abhängt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **37**. 573—77. Juni 1945. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.) PANKOW

—, *Geschichte neuer Textilfasern*. IX. Mitt. *Vinyon*. (VIII. vgl. C. **1944**. I. 502.) Nach einer Einleitung über die Polymerisation von Vinylverbb. wird die Herst. von

Mischpolymerisaten aus Vinylacetat u. Vinylchlorid unter Verwendung von Benzoylsuperoxyd als Katalysator erörtert. Vinyon erhält man durch Polymerisieren eines Gemisches von 12 Teilen Vinylacetat u. 88 Teilen Vinylchlorid bis zu einem Mol.-Gew. von 16 000. Es werden die Eigg. des Prod. angegeben. (Silk and Rayon 18. 36—40. Jan. 1944.) FRANZ

—, *Ein neues elastisches Material.* Beschreibung der Eigg. eines neuen elast. Textilprod. (*Resilitex*), das als Ersatz für Gummi geeignet ist. Angaben über die chem. Zus. werden nicht gemacht (vgl. auch C. 1945. I. 607). (Aircraft Product. 5. 110. März 1943.) WINIKER

△ **Ciba Products Corp.**, übert. von: **Gustav Widmer** und **Willi Fisch**, *Schlichten von Textilstoffen.* — Als Schlichtmittel für Textilstoffe sind Kondensationsprodd. aus *Aminotriazinen* (I) und Formaldehyd geeignet, die bei verhältnismäßig niedrigen Tempp., z. B. bei 80—100° F (27—38° C), u. mäßigem Druck härtbar sind. I können *2.4.6-Triamino-1.3.5-triazin* (*Melamin*) oder dessen deaminierte Prodd., z. B. *Melam*, ferner *2-Chlor-4.6-diamino-1.3.5-triazin* (*Chlormelamin*) oder *2-Oxy-4.6-diamino-1.3.5-triazin* (*Ammelin*) sein. Das Grundiererzeugnis kann in seinen verschied. Kondensationsstufen, von unbegrenzter Löslichkeit bis zur Unlöslichkeit in W., Verwendung finden. Die Kondensation kann auch mit einer Imprägnierung in einem Bade aus I, Formaldehyd, einem sauren Kondensationsmittel u. irgendeinem anderen gewünschten Zusatzstoff verbunden werden. Mit den neuen Erzeugnissen können Textilstoffe aus natürlicher, ungefällter oder veresterter Cellulose, auch aus Wolle, Seide od. dgl. behandelt werden. Mit Hilfe dieser Erzeugnisse können auch Steifmachungs- oder Füllmassen, z. B. arab. Gummi, Traganth, Kaolin, Talk od. dgl., u. ebenso auch Weichmachungsmittel, z. B. Monostearoyl-p-phenylendiamintrimethylammoniumsulfat, auf bzw. in den Textilstoffen befestigt werden. (**A. P. 2 350 139**, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1550.) RAETZ

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Donald D. Coffman** und **John C. Sauer**, *Mittel zum Wasserabstoßendmachen von Geweben.* Man verwendet hierfür *Disulfonamide*, die quartäre NH_4-Gruppen enthalten. Unsubstituierte oder disubstituierte Disulfonamide werden durch Umsetzen eines Disulfonylchlorids mit einem prim. Amin oder NH_3 erhalten, worauf das Disulfonamid mit Paraformaldehyd u. einer wasserfreien Halogenwasserstoffsäure umgesetzt wird. Die Rk. erfolgt durch Einleiten der Halogenwasserstoffsäure in eine Lsg. des Disulfonamids u. Paraformaldehyds in einem inerten Lösungsm., z. B. Bzl., unter konstantem Rühren bei 50—60°. Das während der Rk. gebildete W. wird von der Bzl.-Schicht abgetrennt. Das Bzl. wird unter vermindertem Druck entfernt, wobei gleichzeitig auch die Entfernung von in Bzl. gelöster Halogenwasserstoffsäure bewirkt wird. Das Reaktionsprod. stellt ein Halogenmethylderiv. dar, das bei 15—45° mit einem tert. Amin kondensiert wird. Die Kondensation wird in Ggw. oder Abwesenheit eines Lösungsm. durchgeführt. Bei Verwendung von Pyridin als tert. Amin wird dieses im Überschuß genommen, der dann bei vermindertem Druck entfernt wird. Nach diesem Verf. werden Verbb. von der Art des *Äthan-1.2-bis-(N-octadecylsulfonamidomethylpyridiniumchlorid)* u. der Zus. $Cl—Z—CH_2—N(C_{18}H_{37})\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot N(C_{18}H_{37})\cdot CH_2\cdot Z\cdot Cl$ erhalten, wobei Z ein Pyridiniumrest ist, der über das N-Atom mit dem Rest des Mol. verbunden ist. (**A. P. 2 362 886**, ausg. 14/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 2888.) SCHWECHTEN

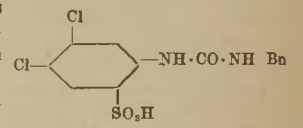
△ **Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Wm. R. McLain**, *Rauhhaariges künstliches Garn.* Strähne aus künstlichen fortlaufenden Fasern werden in der Weise zu Stapelfasern geschnitten, daß man sie durch einen Lichtbogen von hoher Spannung führt. Das erhaltene Prod. glich völlig einem gesponnenen Garn. (**A. P. 2 362 572**, ausg. 14/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 2887.) SCHWECHTEN

△ **Armour & Co.**, übert. von: **Victor Conquest** und **Havard L. Keil**, *Gewinnung der Haare von Häuten.* Die Häute werden in W. bei einem p_H von 1,0—2,5 der Wrkg. pept. Enzyme unterworfen, die von der tier. Magenwand stammen. Diese Behandlung erfolgt so lange, bis wenigstens ein Teil der Häute gelöst ist. Das Gemisch wird neutralisiert u. dann erhitzt, um ungelöste Haut zu lösen. Schließlich werden die Haare abfiltriert. (**A. P. 2 362 540**, ausg. 14/11. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 2900.) SCHWECHTEN

△ **Armour & Co.**, übert. von: **Victor Conquest** und **Havard L. Keil**, *Enthaarung von Häuten.* Die Häute werden mit einer wss. Lsg. von *Papain* behandelt, die so weit erwärmt wird, daß eine Enzymolyse der Hautsubstanz eintritt. Wenn diese weit genug fortgeschritten ist, werden die Häute mit Dampf unter Druck behandelt, bis sie sich vollständig aufgelöst haben. Dann werden die Haare aus der Lsg. entfernt. (**A. P. 2 363 646**, ausg. 28/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3174.) KALIX

Auguste-Marie Lucien (genannt **Adouth**), Grawitz, Frankreich, *Entfettung von Wolle und Wollfellen unter Verwendung von Methylalkohol.* Gewinnung von Wollfett u. Wiedernutzbarmachung des Lösungsmittels. Als Lösungsm. dient Methylalkohol, es werden Wollschweiß, Lanolin u. Unschlitt gewonnen. Man gewinnt das gesamte Extraktionsmittel dadurch zurück, daß man in den mit Wolle beladenen Behälter nach Ablassen des mit Wollfett usw. angereicherten Alkohols die letzten Lösungsreste mittels W. von unten nach oben führt, wo man sie bequem ablassen u. durch ein besonderes Rohr der Hauptlösungsmenge zuführen kann. (**F. P. 887 824** vom 9/6. 1941, ausg. 24/11. 1943.) Probst

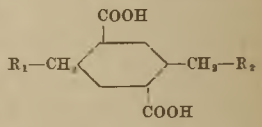
△ **I. R. Geigy A.-G.**, übert. von: **Henry Martin, Hans H. Zaeslin, Rudolf Hirt** und **Alfred Staub**, *Motten abweisendes Mittel*, bestehend aus dem *Na-Salz* von *Halogenacylaminosulfonsäuren* der aromat. Reihe von der allgemeinen nebenst. Formel, worin Bn ein halogensubstituierter Rest der Benzolreihe ist. (**A. P. 2 363 074**, ausg. 21/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3099—3100.) M. F. Müller



Papierfabrik Spechthausen A.-G., Spechthausen b. Eberswalde, *Herstellung von starkem langfasrigem Papier, besonders von Geld- oder Wertpapier.* Man verwendet einerseits eine langfasrige schmierige Papiermasse u. als Träger für das Wasserzeichen eine nur mager gemahlene Papiermasse von etwa gleicher Faserlänge. Beide MM. werden feucht auf der Papiermaschine vereinigt. (**Dän. P. 62 450** vom 13/3. 1942, ausg. 10/7. 1944 u. **N. P. 68 135** vom 14/3. 1942, ausg. 24/7. 1944. Beide D. Prior. 22/1. 1940.) J. Schmidt

Papierfabriken Pötschmühle-Steyrermühl A.-G., Wettern b. Krummau, *Leimen von Papier.* Man versetzt die Fasermasse mit Harzmilch, läßt Ultraschall darauf einwirken u. fügt gleichzeitig oder unmittelbar anschließend Al-Sulfat zu. (**N. P. 68 170** vom 10/9. 1942, ausg. 31/7. 1944.) J. Schmidt

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **A. Sieglitz, O. Horn** und **W. Spieker**), *Leimen von Papier, Pappe, Faserplatten oder dergleichen* aus Sulfitcellulose, Natroncellulose, Braunschleifmasse, Weißschliff, Makulatur, Holzfaser, dad. gek., daß man Säuren der nebenst. Formel, in der R_1 u. R_2 aromat., gegebenenfalls teilweise hydrierte Reste bezeichnen oder ihre lösl. Salze, gegebenenfalls zusammen mit wasserlösl. Celluloseäthern verwendet. Geeignet sind z. B. Di-(tetrahydroacenaphthyl)-xylylen-o-di-carbonsäure (I), Di-(octahydroanthryl)-xylylen-o-dicarbonsäure (als Na-Salz) u. Di-(p-cymyl)-xylylen-o-dicarbonsäure (F. 285—290°). I wird gewonnen durch Kondensation von Pyromellitsäureanhydrid mit Tetrahydroacenaphthen in Bzl.-Lsg. u. in Ggw. von $AlCl_3$ u. anschließende Hydrierung der entstehenden Di-(tetrahydroacenaphthyl)-xyloyl-o-dicarbonsäure, F. 290 bis 292° unter Zersetzung. (**Schwed. P. 111 425** vom 31/5. 1943, ausg. 8/8. 1944. D. Prior. 17/6. 1942.) J. Schmidt



△ **Stein, Hall & Co.**, übert. von: **Herbert F. Gardner**, *Stärkeprodukte.* Erhitzt man Stärke in Ggw. eines einwertigen Alkohols u. einer Säure so, daß sie nicht verkleistert, so entsteht ein dextrinähnliches Prod. mit hoher Klebkraft. Nach diesem Prinzip werden z. B. 2000 lbs. Maisstärke zusammen mit 9 Gallonen W., 3 Gallonen Methanol u. 450 ccm HCl von 18° Bé 6—7 Stdn. auf 400° F (204° C) erhitzt. Es kann auch so verfahren werden, daß man 2000 lbs. Maisstärke mit einer Lsg. von 1,16% Methanol u. 0,0335% HCl von 18° Bé besprüht u. dann erhitzt (die % sind auf das Stärkegewicht bezogen). Die Reaktionsprodd. bilden weiche Pasten, die nicht zum Verkleistern neigen u. in der *Papier-* u. *graph. Industrie* gut verwendbar sind. (**A. P. 2 374 676**, ausg. 1/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3956.) Kalix

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M., *Bleichen und Veredlen von Cellulose.* Eine gegebenenfalls vorgechlorte Cellulose wird mit Alkalilsgg. nach einer Konz. auf eine Massedichte von über 10%, vorteilhaft auf etwa 18%, unter gleichzeitiger Bleiche u. Veredlung behandelt. Hierzu dienen Persalzlsgg. von solchem Alkaligeh., d. h. von etwa 1—25% H_2O_2 u. 2,5—3% NaOH, daß der Geh. an α-Cellulose auf über 90%, z. B. auf 92—93%, erhöht wird. — Man kann hierbei dem Bade allmählich die erforderliche Menge Perverbb. zusetzen u. auch eine Bleiche mit Hypochlorit anschließen. (**Schwed. P. 111 309** vom 30/7. 1940, ausg. 25/7. 1944. D. Prior. 24/8. 1939.) J. Schmidt

Berkefeldfilter-Ges., Celler Filterwerke G. m. b. H. und **Mitteldeutsche Spinnhütte**, Celle i. Hann., *Filtrieren von Cellulosehydratlösungen.* Es werden Filterkerzen, -platten oder -membranen aus gebranntem Kieselgur, Porzellan, Tonerde, gesintertem Glas-

staub, akt. Kohle oder porösem Kunstharz verwendet. (**Portug. P. 23 002** vom 21/7. 1944, Auszug veröff. 30/9. 1944. D. Prior. 15/4. 1944.) KALIX

○ **Celanese Corp. of America,** Delaware, übert. von: **Henry Dreyfus,** London, *Herstellung von schwefelhaltigen Cellulosederivaten. Organ. Säureester* oder *Äther* der *Cellulose,* die eine Äthylenbindung enthalten, werden mit einem Bisulfit erhitzt. (**A. P. 2 321 069** vom 17/7. 1941, ausg. 2/3. 1943. E. Prior. 19/4. 1940. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 2/3. 1943.) M. F. MÜLLER

Courtaulds Ltd., England, *Herstellung von Kunstseidenfasern aus Viscose.* Man spinnt Viscose in ein schwefelsaures Koagulationsbad, das wenigstens ein Metallsalz enthält, in Ggw. eines wasserlösl., nicht ionisierbaren organ. Stoffes, der eine langkettige hydrophobe Gruppe von mehr als 8 C-Atomen u. eine die Wasserlöslichkeit bedingende Gruppe enthält. Man verwendet bes. Verbb., die durch Kondensation von Äthylenoxyd mit Säuren oder aliphat. Alkoholen von höherem Mol.-Gew. erhalten werden. Z.B. $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{12}OH$; $C_{18}H_{35}(OC_2H_4)_{22}OH$; Deriv. des Oleylalkohols u. des Äthylenoxyds; $C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{22}OH$; Deriv. des Cetylalkohols u. des Äthylenoxyds. Auch Verbb. aus einer Fettsäure u. einem Polyglycerin, wie Stearylpolyglycerin u. Laurylpentaglycerin, sind geeignet. (**F. P. 887 760** vom 16/6. 1941, ausg. 23/11. 1943. E. Priorr. 11/5. u. 18/6. 1940.) PROBST

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Hamburg, *Herstellung von Fasern oder Filmen aus Viscose.* Zwecks Herst. von Viscoseseide mit geringem Quellvermögen u. geringer Alkalilöslichkeit verspinnt man die Viscose in Ggw. von Formaldehydverbb., die unter den Bedingungen des Verspinnens Formaldehyd abspalten. Geeignet sind z. B. Reaktionsprodd. zwischen Formaldehyd u. Alkoholen, sulfonierten Fettalkoholen, Bisulfit, Hydrosulfit, Sulfit, Hydrazin oder Semicarbazid. Unter sonst gleichen Bedingungen sinkt durch den Zusatz der Formaldehydverbb. die Alkalilöslichkeit der Kunstseide gemäß dem Ausführungsbeispiel von 10,5% auf 3,5%. (**N. P. 68 227** vom 20/4. 1942, ausg. 21/8. 1944.) J. SCHMIDT

— (Erfinder: **Richard Bartunek,** Teltow), *Herstellung von künstlichen Gebilden, wie Kunstseide und Zellwolle, aus Viscose mit verbesserten textilen Eigenschaften.* Das Verf. ist dad. gek., 1. daß man einen n., nicht bes. veredelten Zellstoff, z. B. Buchenholzzellstoff, in Flockenform mit einer 10%ig. Alkalilauge anteigt bzw. mit ihr tränkt, sodann die Lauge durch Zusatz höher konz., z. B. 25%ig., 30%ig. oder 40%ig. Alkalilauge auf Mercerisierstärke bringt, darauf den Überschuß der Alkalilauge abpreßt oder abschleudert u. die so erhaltene Alkalicellulose in der üblichen Weise in Viscose überführt u. diese darauf unter Verwendung an sich bekannter Bäder verspinnt; — 2. daß man der zur Verwendung kommenden 10%ig. Alkalilauge 1 g/l Natriumhexametaphosphat zusetzt. (**D. R. P. 749 266** Kl. 29b vom 9/4. 1941, ausg. 21/11. 1944.) PROBST

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Hirschberg, Riesengebirge, *Herstellung gekräuselter Zellwolle aus Viscose.* Man spinnt eine Viscose, die eine HOTTENROTH-Reife über 14° besitzt, in ein saures Koagulationsbad u. streckt das aus dem Koagulationsbad kommende Fadenbündel in einem über 60° heißen Entsäuerungsbad, worauf das Bündel entspannt oder in Vliesform gebracht wird. Man kann das Fadenkabel auch der zusätzlichen Streckung unterwerfen, nachdem es das Koagulationsbad durchlaufen hat u. bevor es in das heiße Entsäuerungsbad eintritt. Unmittelbar nach Überführung des Fadenkabels in Vliesform oder auch während dieses Vorganges kann man das Kabel mittels einer heißen Entschwefelungslauge behandeln. Das Koagulationsbad kann mehr als 125 g H_2SO_4 pro Liter besitzen, die Viscose eine Reife von mehr als 30°, oder 115 g H_2SO_4 pro Liter u. eine Reife unterhalb 30° HOTTENROTH. Auch kann das Koagulationsbad einen erhöhten Salzgeh. haben. (**F. P. 889 913** vom 16/9. 1942, ausg. 24/1. 1944.) PROBST

Dante Roncaglia, Italien, *Herstellung von Kunstseidenfasern mit wollähnlichem Aussehen und wollähnlichen Eigenschaften aus Viscose und Casein.* Man fügt zu Viscose vor ihrer vollständigen Reife eine Ammoniumsulfatlsg., die Casein enthält, welches vorher dadurch in Pastenform übergeführt worden ist, daß man es aus seiner alkal. Lsg. mittels Säuren gefällt hat. So behandelte Viscose wird schließlich durch übliche Düsen versponnen. Die in der gereiften Viscose enthaltene Caseinmenge beträgt ca. 15—40%. Die Überführung des Caseins in Pastenform geht so vor sich, daß man das Casein in einem alkal. Lösungsm. löst, die erhaltene Caseinlsg. filtriert, hierauf durch saure Reagenzien fällt u. schließlich die gefällte M. preßt u. mechan. behandelt, um die Paste, die man so erhält, in einem alkal. Lösungsm. zu lösen. Diese verd. Paste fügt man zu einer 10—25%ig. Ammoniumsulfatlsg., die vorher heiß gemacht worden ist. Vor dem Verspinnen kann man der spinnfertigen, Casein enthaltenden Viscose eine geringe Menge Glycerin oder andere, die Fasern weichmachende Stoffe zusetzen. (**F. P. 890 892** vom 12/2. 1943, ausg. 21/2. 1944. It. Prior. 19/11. 1941.) PROBST

△ **Glidden Co.**, übert. von: **Oskar Huppert**, *Proteinderivate als Grundstoffe für synthetische Fasern.* Proteine, ihre Hydrolysate oder α-Aminosäuren werden mit CS_2 bei einem p_H-Wert, der denjenigen von $Ca(OH)_2$-Lsgg. nicht übertrifft, behandelt. Das sulfurierte Hydrolysat wird dann zu Disulfiden oxydiert. Diese läßt man mit NH_4-Salzen, NH_3 oder prim. oder sek. Aminen reagieren. Die Reaktionsprodd. sind, bes. wenn Sojaeiweiß verwendet wurde, als Ausgangsstoffe für die Herst. synthet. Fasern u. Filme geeignet. (**A. P. 2 358 807**, ausg. 26/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1784.)
KALIX

Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H., Berlin, *Herstellung von künstlichen Fäden und Fasern aus Eiweißstoffen.* Die Formaldehydhärtung des geformten Gebildes findet bei einer mittleren Wasserstoffionenkonz. statt. Man arbeitet z. B. bei einem p_H-Wert, der zwischen dem Neutralpunkt u. dem isoelektr. Punkt des verwendeten Eiweißstoffes liegt. Die Härtung findet in Ggw. von Mineralsalzen statt, die eine gerbende Wrkg. ausüben, z. B. Mg-, Zn-, Mn-, Fe-, Cr-, Al-, W-, Mo- u. Sn-Salze, vorzugsweise verwendet man in W. lösl. Salze aus organ. Säuren u. den angegebenen Kationen. Man spinnt z. B. eine alkal. Caseinlsg. in ein schwefelsaures oder salzsaures Spinnbad, das an Na_2SO_4 oder NaCl gesätt. ist, führt die gebildeten Fäden durch mehrere aufeinanderfolgende Bäder, die an NaCl gesätt. sind u. die gegebenenfalls Aluminiumsulfat, -chlorid, Zinkchlorid oder -sulfat enthalten. Die Fäden werden schließlich bei 20—30° in einem Bad fertig gemacht, das 4% Zn-Acetat u. 4% Formaldehyd enthält u. das außerdem an Natriumacetat gesätt. ist. Die Temp. wird bes. auf 40° gebracht, die Fasern werden 5 Stdn. in diesem Bad behandelt, dann gewaschen u. getrocknet. (**F. P. 890 686** vom 2/2. 1943, ausg. 15/2.1944. D. Prior. 16/2. 1942.)
PROBST

Thüringische Zellwolle Akt.-Ges., Schwarza a. S., und **Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H.**, Berlin, *Veredlung von stickstoffhaltigen, geformten Gebilden*, wie z. B. Fäden, Fasern, Bändchen, Filmen u. Häutchen aus Eiweißstoffen, ihren Zersetzungsprodd. oder aus anderen Amino- u. Iminogruppen enthaltenden, stickstoffhaltigen Verbindungen. Man behandelt die Gebilde mit Urethanen u. Diurethanen. Man kann diese Stoffe auch direkt zum Aufbau von spinnfähigen Polymeren verwenden. Sie werden allein oder zusammen mit Isocyanaten, Harnstoffchloriden, Senfölen, Rhodaniden usw. einwirken gelassen. Die Einw. erfolgt in Ggw. eines Lösungsmittels oder im geschmolzenen Zustand, gegebenenfalls unter Beigabe eines geeigneten Katalysators, z. B. Ameisensäure, Salzsäure; die letztere unter Umständen in Form von Salzen mit schwachen Basen. Man bringt z. B. Fäden bzw. Fasern aus Labcasein in W. zum Quellen u. hierauf, nach Entfernung des W.-Überschusses, in ein heißes Bad, das 7,5% Undecylurethan gelöst enthält. Andere Bäder sind z. B. eine 5%ig. Tetramethylendiurethanlsg. oder ein 2,5% Heptadecylurethan u. 2,5% Diäthylenätherdisenföl enthaltendes wss.-alkohol. Bad. (**F. P. 888 673** vom 30/11. 1942, ausg. 20/12. 1943. D. Prior. 2/12. 1941.)
PROBST

Fritz Drechsel, Deutschland, *Veredlung von Fasergut.* Man bringt auf die Faser eine Lsg., die zumindest ebensoviel NH_3 wie lufttrockne Cellulose enthält, worauf man aus der aufgebrachten Lsg. das NH_3 durch Erhitzung zur Verdampfung bringt. Man erhält einen geschmeidigen Überzug aus Cellulose. (**F. P. 887 479** vom 3/11. 1942, ausg. 15/11. 1943. D. Prior. 27/10. 1941.)
PROBST

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Polyamiden.* Man setzt einen Überschuß von Aminen mit 2 prim. Aminogruppen mit Estern von Dicarbosäuren mit mindestens 3 C-Atomen zwischen den beiden Carbonsäureestergruppen um u. setzt gegen Ende der Rk. noch divalente Oxalsäureesterverbb., bes. Oxamidester, zu. Die Umsetzung wird vorzugsweise in Ggw. von Glykolen durchgeführt. Z. B. wird Pimelinsäurediisopropylester mit Pentamethylendiamin bei 250° im Autoklaver 3 Stdn. kondensiert. Nach Entfernung des Aminüberschusses wird dann bei 210° mit Pentamethylenoxalat 3 Stdn. weiterkondensiert. Das erhaltene Mischpolymerisat kann aus der Schmelze versponnen werden. (**Dän. P. 62 410** vom 27/4. 1943, ausg. 3/7. 1944. D. Prior. 28/4. 1942.)
J. SCHMIDT

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von linearen Polyamiden.* Dithiocarbonsäuren der allg. Formel HSOC-R-COSH, in der R einen divalenten indifferenten organ. Rest mit mindestens 3 C-Atomen bedeutet, werden mit Aminoverbb. mit 2 H-tragenden, vorzugsweise prim. Aminogruppen erhitzt, bis die H_2S-Entw. aufhört. Man kann auch lineare Polyamide, die noch H-tragende Aminogruppen enthalten, mit den Dithiocarbonsäuren umsetzen. Z. B. wird Dithioazelainsäure mit Pentamethylendiamin bei 120° bis steigend auf 190° umgesetzt. Das Prod. ist zu Fäden verspinnbar. (**Dän. P. 62 441** vom 14/4. 1943, ausg. 10/7. 1944. D. Prior. 4/5. 1942.)
J. SCHMIDT

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von polymeren Isothioharnstoffäthern.* Lineare Polythioharnstoffe werden mit reaktionsfähigen Alkylierungsmitteln, bes. polyvalenten Alkylierungsmitteln, wie Methyljodid, Äthylbromid, Dodecylbromid, Propargylchlorid, Chloressigsäure, deren Methylester, Äthylenchlorhydrin, 1.4-Dichlorbuten, umgesetzt. Die neuen Prodd. zeichnen sich durch bes. starke Affinität zu Farbstoffen, Gerbstoffen und Textilhilfsmitteln mit sauren Gruppen aus. Bes. vorteilhaft geht man von Polythioharnstoffen aus, die in Alkoholen oder deren Gemischen mit Halogen-KW-stoffen lösl. sind, u. die auch vorteilhaft in ihren C-Ketten durch Heteroatome oder solche Gruppen wie —O—, —S—, —SO_2—, —SO_2NH_2— oder —NR— unterbrochen sind. (**Dän. P. 62 384** vom 3/3. 1943, ausg. 26/6. 1944. D. Prior. 4/3. 1942.) J. SCHMIDT

△ **Bell Telephone Laboratories, Inc.**, übert. von: **Carl J. Frosch**, *Kaltverspinnbare Polyester.* Die Polyester werden durch Verestern eines Glykoles mit zwei Hydroxylgruppen, die durch ein geradkettiges aliphat. Polymethylenradikal miteinander verbunden sind, u. einer Dicarbonsäure, z. B. Bernsteinsäure, erhalten. Die Veresterung wird in Ggw. von 0,025—1,000 Mol-% Glycerin durchgeführt u. fortgesetzt, bis die erforderliche Viscosität erreicht worden ist. (**A. P. 2 363 581**, ausg. 28/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3010.) RAETZ

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Albert J. Mehler jr.**, *Spinnverfahren für synthetische Fasern.* Die Spinnlsg., die 30—40 Gew.-% feste Phase in einem leichtflüchtigen Lösungsm. enthält, wird auf 20—60° gebracht u. mit einer Austrittsgeschwindigkeit von 262—686 m/Min. durch eine Spinndüse geschickt. Den austretenden Strang läßt man mindestens 61 cm tief in einer die Verdampfung des Lösungsm. befördernden Atmosphäre frei fallen. (**A. P. 2 366 278**, ausg. 2/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. 1945.] 1760.) KALIX

△ **E. I. du Pont deNemours & Co.**, übert. von: **Thomas F. Banigan** und **Roy E. Hartman**, *Bänder aus umgefällter Cellulose.* Ein Viscoseschlauch wird fortlaufend durch eine Matrize gepreßt u. dann durch ein Koagulierbad geführt. Nach dem Verlassen des letzteren wird der Schlauch durch einen Luftstrom aufgeblasen u. dann der Länge nach aufgeschnitten. Das so entstandene Band wird nun durch ein Nachbehandlungsbad gezogen. (**A. P. 2 358 376**, ausg. 19/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1549.) RAETZ

△ **Camille Dreyfus**, übert. von: **Bjorn Anderson** und **Ernest Schweitzer**, *Verstärkte Celluloseacetattafeln.* In eine Schicht aus 100 Teilen Celluloseacetat u. 70—85 Teilen Weichmacher wird ein Drahtgeflecht eingelagert. Dann wird auf das Ganze noch eine Schicht aufgewalzt, die aus 100 Teilen Celluloseacetat u. 25—45 Teilen Dimethoxyäthylphthalat besteht. Die Kombination soll kugelsicher sein. (**Can. P. 425 755**, ausg. 20/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1782.) KALIX

○ **Marbon Corp.**, übert. von: **Erich Gebauer-Fuelnegg**, Evanston, Ill., und **Louis K. Eilers** und **Eugene W. Moffett**, Gary, Ind., V. St. A., *Transparente Platte*, die biegsam u. wasserfest ist, aus einer Grundplatte aus nicht faserigem, transparentem *Cellulose*material, das mit einer feuchtigkeitsfesten Mischung aus Wachs u. einem thermoplast. harzartigen *Kautschuk*deriv. vom *Plioform*typ überzogen ist. (**A. P. 2 357 100** vom 14/4. 1933, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.) PANKOW

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

John Roberts, *Bemerkungen zur Kohleneinteilung.* Krit. Besprechung der A. T. S. M.-Einteilung. (Coke smokeless — Fuel Age 6. 229—30. Dez. 1944.) SCHUSTER

Richard Forstmann und **Paul Schulz**, *Das Auftreten von Grubengas und seine Bekämpfung.* Ergebnisse von Schlagwetterunterss. im Betrieb u. an Bohrlöchern in der Kohle u. im Gestein. Aufstellung von Regeln über den Gasaustritt aus der Kohle, umfassend den Gasgeh., den Gasdruck, die Gasdurchlässigkeit, die austretende Gasmenge u. die Gasaufnahmefähigkeit. Wichtig ist vor allem die Tatsache, daß die Kohle bei Druckentlastung stärker ausgast. Bekämpfung der Grubengase mit besonderer Berücksichtigung von Maßnahmen, die das Eindringen von Grubengas in die Baue verhindern sollen. (Glückauf 80. 131—38. 1/4. 1944. Essen.) SCHUSTER

Gerd Blecher, *Der Einfluß des Wassergehaltes der Kokskohle auf die Verkokung.* Hoher u. schwankender W.-Geh. der Kokskohle beeinflussen ungünstig das Schüttgewicht, das Treibverh. u. den spezif. Wärmebedarf. Die Schwankungen des W.-Geh. sollen nicht größer als ±0,5% sein, bei absol. W.-Gehh. der Kokskohle von 8—10%, wobei Unterschiede durch die Beschaffenheit u. Körnung der Kokskohle bedingt sein

können. Die aufgestellten Forderungen lassen sich nur erreichen, wenn Korngröße u. Kornverteilung der Kokskohle möglichst konstant gehalten werden. Die Erniedrigung des W.-Geh. u. seiner Schwankungen auf die obigen Werte erbrachte im prakt. Betrieb eine Steigerung des Durchsatzes u. des Gasüberschusses der Kokereien. Auch die übrigen Anlagen dürften in günstigem Sinn beeinflußt werden. (Glückauf 80. 125—31. 1/4. 1944. Essen.) SCHUSTER

F. Frank, *Torfkoks.* Möglichkeiten der Herst. von metallurg. Koks u. Stadtgas aus Torf. Übersicht der bisher bekannt gewordenen Torfverkokungsverfahren. Verkokung in kontinuierlichen Vertikalretorten. (Coke smokeless — Fuel Age 6. 231—32. Dez. 1944.) SCHUSTER

Adolf Thau, *Die Entwicklung der Einrichtungen zur Entteerung von Kohlengasen,* 1. Teil. *Teerscheider ohne mechanischen Antrieb.* Mechan. Teerabscheidung: Stoßscheider, Teerscheider mit vier u. acht Glocken, Teerscheider ohne Aufsatz, Teerscheider mit vier Glocken ohne Tauchaufsatz, Teerscheider mit liegender, drehbarer Zylinderglocke. Teerabscheidung durch Reibung: Zyklon, Ringzellenteerscheider ohne u. mit Einbauten, Teerscheider mit Gasfilm u. mit Glaswollefilter. Teerwäscher: Heißteerwäscher, Teerstrahlscheider. Schrifttum. (Progressus [Berlin] 9. 201—12. 1944. Berlin.) SCHUSTER

B. S. Greensfelder und **H. H. Voge,** *Katalytisches Spalten reiner Kohlenwasserstoffe; Spalten von Olefinen.* Das Spalten von 7 aliphat. Olefinen (Äthylen, n-Buten, n-Pentene, n-Octene, Diisobutene, Triisobutene, Ceten), 2 Diolefinen (Butadien, Isopren), 2 cycl. Olefinen (Cyclohexen, Cyclopenten) u. 2 aromat. Olefinen (Styrol, Inden) über einem SiO_2-ZrO_2-Al_2O_3-Katalysator bei 350—500° ist untersucht. Die hauptsächlichsten Umwandlungen der aliphat. Monoolefine sind Isomerisieren, Spalten, Sättigung u. Bldg. von höhersd. Prodd. u. von Koks. Diolefine u. aromat. Olefine werden weitgehend abgesätt. u. in höhersd. Stoffe u. Koks übergeführt. Katalyt. u. therm. Spalten der Olefine bei 400—500° werden verglichen. Die katalyt. Rkk., die 1000—10 000 mal so schnell verlaufen, liefern größere Spaltprodd., führen zu einer wesentlich stärkeren Isomerisierung u. ergeben stärker gesätt. Produkte. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 983—88. Okt. 1945.) SCHWECHTEN

Carl B. Linn und **Aristid V. Grosse,** *Alkylieren von Isoparaffinen mit Olefinen in Gegenwart von Fluorwasserstoff.* HF wirkt katalyt. bei der Einw. von Olefinen auf Isoparaffine unter Bldg. gesätt. Prodd., die aus fl. Paraffinen — als Alkylat bezeichnet — mit stark verzweigten Ketten bestehen. Diese KW-stoffe sind sowohl in Ggw. als auch in Abwesenheit von Tetraäthylblei sehr wirksame *Antiklopfmittel* u. werden daher Flugzeugbenzinen in Mengen von 25—40% zugesetzt. Die besondere Eignung des HF für seine Verwendung als Katalysator beruht auf seinen physikal. Eigg. (F. —83°, Kp. 19,4°), seiner hohen Beständigkeit bei hohen Tempp. u. Drucken u. unter oxydierenden u. reduzierenden Bedingungen. Unter günstigsten Arbeitsbedingungen beträgt der Geh. des Reaktionsprod. an organ. gebundenem F gewöhnlich weniger als 0,01%. Durch Behandlung mit Kalk, Bauxit oder NaOH bei wenig erhöhter Temp. oder durch Waschen mit H_2SO_4 kann das F entfernt werden. Soll das F bei erhöhtem Geh. des Alkylats an diesem wiedergewonnen werden, so wird das Alkylat bei etwa 100° über einen Katalysator, z. B. Ca- oder Al-Fluorid, geleitet, der die organ. F-Verb. unter Freimachen von HF zersetzt, der dann abgetrennt u. zurückerhalten wird. Aus den durch Nebenrkk. bei der Alkylierung entstehenden hochsd. Stoffen kann der HF durch Dest. wiedergewonnen werden. Es folgen Angaben über die Wrkgg. der Temp., der Kontaktdauer, des Verhältnisses von Isoparaffin zu Olefin, der Katalysatorkonz. u. des Verhältnisses von HF zu KW-stoff [gute Ergebnisse mit 1 (Teil) Säure auf 1 KW-stoff]. Weiterhin wird über die Ergebnisse der kontinuierlichen u. diskontinuierlichen Alkylierung der Isoparaffine Isobutan u. Isopentan mit den Olefinen Propen, Isobutylen, 1-Buten u. 2-Buten sowie über die Herst. eines Alkylates aus einem Butan-Butengemisch berichtet. Die Umsetzung im Sinne der Gleichung $C_mH_{2m+2} + C_nH_{2n} \rightarrow C_{m+n}H_{2(m+n)+2}$ kann in Abhängigkeit von den Arbeitsbedingungen in einem Umfang bis zu 80% u. darüber durchgeführt werden. Dieses Ergebnis wird durch das Arbeiten bei mäßiger Reaktionstemp. — bei 60° sinkt die Ausbeute — u. durch Anwendung eines Verhältnisses von Isoparaffin zu Olefin begünstigt, das über 1,5 liegt. Das erhaltene Alkylat ist vollkommen gesätt. u. sd. im Bereich der Benzine. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 924—29. Okt. 1945.) SCHWECHTEN

H. M. Thorne, Walter Murphy und **John S. Ball,** *Bestimmung von Aromaten in Leichtölen des Petroleums.* Im Gasolin, das keine Olefine oder Diolefine enthalten soll, wird der Geh. an Aromaten durch Messung der D. u. des Refraktionsindex für die Hg-g-Linie

(4358 Å) u. die Na-D-Linie (5893 Å) bei 20° ermittelt. Man berechnet daraus die spezif. Dispersion (S_s) der Probe nach der Formel $S_s = \frac{n_g^{20} - n_D^{20}}{d_4^{20}} \cdot 10^4$ u. daraus den %-Geh. an Aromaten (W) in der Mischung nach der Formel $W = \frac{S_s - 122{,}4}{Sa - 122{,}4} \cdot 100 + C$. Hierin ist Sa die spezif. Dispersion der zu bestimmenden aromat. Verb. (Bzl. = 248,4; Toluol = 241,4; Äthylbenzol = 228,1; o-Xylol = 234,8; m-Xylol = 237,1; p-Xylol = 238,2 u. Isopropylbenzol = 215,8). Die Zahl 122,4 ergibt sich als Mittel des spezif. Dispersionen von Paraffinen u. Naphthenen. C bedeutet eine Korrektion gemäß der Formel $C = k\,(W - 0{,}01\,W^2)$, in der W der scheinbare %-Geh. an Aromaten u. k eine Konstante (Bzl. = 0,0833; Toluol = 0,0404; Äthylbenzol = 0,0391; o-Xylol = 0,0489; m-Xylol = 0,0448; p-Xylol = 0,0266 u. Isopropylbenzol = 0,0274) ist. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **17**. 481—86. 22/8. 1945. Laramie, Bureau of Mines, Petroleum and Oil-Shale Experiment Stat.) Nouvel

Harry Levin, Karl Uhrig und **F. M. Roberts**, *Bestimmung von Wasser in Kohlenwasserstoffgasen* Die Meth. besteht darin, daß die feuchten Gase mit tiefgekühltem Aceton in Berührung gebracht werden. Dieses hält das W. zurück, das nach dem Verf. von Smith u. Bryant (C. **1936**. I. 816) in Ggw. von Pyridin mit Acetylchlorid in Essigsäure übergeführt wird. Letztere wird titrimetr. bestimmt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **17**. 212—15. 20/4. 1945. Beacon, Texas Co.) Nouvel

---

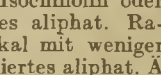
○ **Pennsylvania Research Corp.**, übert. von: **Walter M. Fuchs**, State College, Pa., V. St. A., *Kohlenstoffhaltiges Erzeugnis.* Kohle, die in milder Form oxydiert worden ist u. in dieser den nichtfusithaltigen Bestandteil als Oxycarbonsäure enthält, wird mit einem Lösungsm. behandelt, bei dem der Sauerstoff heterocycl. gebunden ist. Fast sämtliche nichtfusithaltigen organ. Bestandteile werden hierbei gelöst. Aus der Lsg. werden die ungelösten Fusit- u. Mineralbestandteile abgetrennt. Der nichtfusithaltige organ. Bestandteil wird aus der Lsg. gewonnen u. auf etwa 400—900° erhitzt. (**A. P. 2 312 707** vom 17/1. 1941, ausg. 2/3. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 2/3. 1943.) Hauswald

△ **Koppers Co.**, übert. von: **Freeman Doolittle Lohr** und **Gilbert Vincent McGurl**, *Regulierung des Schüttgewichtes der Koksofenbeschickung.* Das Schüttgewicht für Kohlen mit einem Feuchtigkeitsgeh. von 1—8% wird erhöht, wenn die feinpulverisierte Kohle vor der Beschickung mit Öl vermischt wird. Die Menge des Öles ist geringer als 0,5 Gew.-%. Die Viscosität des Öles beträgt 40—300 Sek. bei 38° (Saybolt Universal). Es können Bunkeröle, Absorptionsöl, Kreosotöl, Wassergasteer, Kohlenteer, Ölemulsionen oder Mischungen dieser Stoffe verwendet werden. (**A. P. 2 378 420**, ausg. 19/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3901.) Hauswald

— (Erfinder: **Herbert Bendahl**, Berlin), *Gaserzeuger* mit Gasabsaugung aus dem Vergasungsschacht oberhalb der Brennstoffschicht. Nach der Erfindung sind zwei oder mehr gleichmäßig auf den Schachtumfang verteilte, mit je einem Vorentstäuber versehene Gasabsaugestellen vorgesehen. (**D. R. P. 748 482** Kl. 24e vom 15/7. 1941, ausg. 3/11. 1944.) Hauswald

—, *Gaserzeuger für Kraftgas mit Abwärtsgasung* u. unterhalb des Glühkernes untereinander angeordneten reihengeschalteten Nachbehandlungsräumen, in dessen ersterem die glühende Asche vorübergehend liegen bleibt u. in dessen zweitem die ausgebrannte Asche sich ablagert. Die Erfindung befaßt sich mit der Verb. dieser Nachbehandlungsräume u. deren sonstigen baulichen Anordnungen. (**D. R. P. 748 747** Kl. 24e vom 16/10. 1938, ausg. 9/11. 1944.) Hauswald

△ **Petrolite Corp., Ltd.**, übert. von: **Melvin de Groote** und **Bernhard Keiser**, *Entmischer für Erdölemulsionen.* Das Brechen der Emulsion erfolgt mittels eines Salzes einer Aminopyridinbase (I). Das Salz wird aus einer alkylierten Naphthalinsulfonsäure, bei der mindestens ein am Naphthalinkern sitzendes Alkylradikal 3—10 C-Atome enthält, erhalten. Das Kation von I entspricht nebenst. Formel. Hierin ist D': N ein Radikal von Pyridin, Chinolin, Isochinolin oder deren C-Methylhomologen; X ist ein zweiwertiges aliphat. Radikal; Y ist ein Acylradikal, ein KW-stoff-Radikal mit weniger als 22 C-Atomen, ein Alkylolradikal, ein hydroxyliertes aliphat. Ätherradikal, ein acyliertes Alkylolradikal oder ein acyliertes, hydroxyliertes aliphat. Ätherradikal; Z ist Wasserstoff oder eins der für Y aufgeführten Radikale. Diese Verb. enthält ein Acylradikal in direkter Verb. mit dem dreiwertigen N u. mindestens ein KW-stoff-Radikal mit 8—32 C-Atomen. Dieses Radikal ist ein integrierender Bestandteil mindestens



von einem der an dem dreiwertigen N gebundenen Radikale. I kann aus einer öllösl. Rohpetroleumsulfonsäure gewonnen werden. — Zum Brechen der Emulsionen werden die Ester verwendet, die durch Rk. einer mehrbas. Carbonsäure mit einem stark oxydierten oxyacetylierten Ricinoleat erhalten werden. (**A. PP. 2 363 504, 2 363 505** u. **2 363 506**, ausg. 28/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3909.) Hauswald

△ **Petrolite Corp., Ltd.,** übert. von: **Melvin de Groote** und **Bernhard Keiser,** *Entmischer für Rohölemulsionen.* (*Quaternäre Pyridinammoniumverbindungen.*) Die Verbb. haben die allg. Formel D′ : N (Halogen)CH_2CH_3CONTT'. Hierin ist T ein KW-stoff-Radikal mit 8—32 C-Atomen, u. T′ ist H oder ein KW-stoff-Radikal mit nicht mehr als 32 C-Atomen. D′ : N ist eine heterocycl. Verb. der Pyridin-Reihe, einschließlich Chinolin u. Isochinolin. Prim. u. sek. Amine mit 8—32 C-Atomen sind Naphthylamin, Methyl- u. Äthylnaphthylamin. Diese Amine läßt man mit Milchsäureestern reagieren, wie Methyl-, Äthyl- oder Propyllactat. Die so erhaltenen substituierten Lactamide (I) läßt man dann mit Pyridinhydrochlorid oder einem Halogensalz der genannten Basen oder deren Mischungen reagieren. I ist vorzugsweise Octadecyllactamid, Cetyllactamid. Die Rk. wird bei einem geringen Überschuß von I bei einer Temp. von 150—160° durchgeführt. Die Verbb. dienen auch zum Brechen in der Doktorbehandlung von Gasolin. (**A. P. 2 348 613**, ausg. 9/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1531.) Hauswald

△ **Pure Oil Co.,** übert. von: **Cary R. Wagner** und **Charles M. Ridgway,** *Umwandlung von Kohlenwasserstoffen.* Der Beschickungsvorrat, Rohpetroleum, Gasöl, rohes u. getopptes rohes Öl, wird durch Wärmestrahlung rasch auf die gewünschte Cracktemp. erhitzt. Die erhitzten Dämpfe strömen durch die Katalysatorzone mit einer geringeren Geschwindigkeit als in der Heizzone. Der Katalysator wird mittels eines Schraubenförderers in waagerechter Richtung durch die Crackzone geleitet, wobei die Geschwindigkeit des Förderers durch die Aktivität des Katalysators bestimmt wird. Die Verbrennungsgase für die Crackzone haben eine Temp. von 588—690°, während die Temp. der zum Erhitzen des Dampfstromes notwendigen Heizgase 800—856° beträgt. (**A. P. 2 350 204**, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1751.) Hauswald

△ **International Catalytic Oil Processes Corp.** und **W. Triggs,** *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen.* Der Katalysator besteht aus einem festen kieselsäurehaltigen Kontaktstoff, der dadurch gewonnen wird, das gepulvertes, in W. unlösl. Metallsilicat, z. B. Hochofenschlacke, mit Säure behandelt wird. Die erhaltene Lsg. wird zwecks Bldg. eines Gels koaguliert. Das Gel wird dann gewaschen u. getrocknet. (**E. P. 556 039**, ausg. 17/9. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1532.) Hauswald

△ **Standard Oil Co. of Indiana,** übert. von: **Nathan Fragen,** *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen.* Als Katalysator wird ein fl. Al-Halogen-KW-stoff-Komplex benutzt, der aus anhydr. $AlCl_3$ oder Al_3Br_3 u. einer im wesentlichen gesätt. KW-stoff-Fraktion (I) mit einer kleinen Menge an Halogensäure hergestellt wird. I ist vorzugsweise reich an Isooctan. Das Vermischen findet bei atmosphär. Druck bei einer Temp. von 120—140° F (49—60° C) statt. Der Komplex wird von dem nicht umgesetzten $AlCl_3$ dekantiert. Dieser Katalysator wird bes. bei Prozessen verwendet, bei denen die gerade Kette in verzweigte Ketten paraffin. KW-Stoffe umgewandelt werden soll. Die Menge des Katalysators variiert zwischen 5—30%. Der Katalysator, der nach längerem Gebrauch sehr viscos wird, muß dann mit Isooctan oder anderen paraffin. KW-stoffen mit mehr als 6 C-Atomen in Ggw. von einer Halogensäure versetzt werden. (**A. P. 2 349 821**, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1532.) Hauswald

△ **Standard Oil Co. of Indiana,** übert. von: **Vanderveer Voorhees,** *Katalytische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen.* Der bei der Umsetzung verwendete staubförmige Katalysator wird aus den Öldämpfen in einer Reihe von Stufen abgetrennt. Die kleinen Teilchen verbleiben suspendiert in den Dämpfen in einer nachfolgenden Stufe. Das Gewichtsverhältnis von Katalysator zu Öl beträgt in der ersten Zone, in der keine Auswahl in bezug auf die Korngröße gemacht wird, 2 : 5. Die geringe Geschwindigkeit in dieser Zone ermöglicht das Absetzen der größeren Teilchen, die von den Dämpfen abgetrennt werden. Der verbleibende feine Katalysator u. die Dämpfe kommen in eine zweite senkrechte Umwandlungszone mit geringer Geschwindigkeit, in der die Temp. noch höher u. die Geschwindigkeit geringer ist. Nach Abtrennen der feinsten Katalysatorteilchen aus den Dämpfen werden diese der üblichen Fraktionierung unterworfen. (**A. P. 2 349 575**, ausg. 23/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1532.) Hauswald

△ **Standard Oil Co. of Indiana,** übert. von: **Arthur L. Conn,** *Katalytische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen.* Die aufwärts strömenden Öldämpfe werden in mehreren Zonen in Kontakt mit dem dispergierten, aus natürlichem oder synthet. Metalloxyd bestehenden Katalysator gebracht, wobei die Berührungszeit so geregelt wird, daß ein Absetzen

des graduierten Katalysators möglich ist. Letzterer wird nach dem Inaktivwerden regeneriert, gesiebt, klassiert u. von neuem verwendet. Die Öldämpfe werden fraktioniert. Die leichtere Fraktion wird entfernt, während die mittlere in den Prozeß zurückkehrt. (**A. P. 2 349 574**, ausg. 23/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1532.) HAUSWALD

△ **Standard Oil Co. of Ind.**, übert. von: **Maurice H. Arveson**, *Katalytische Kohlenwasserstoffumwandlung.* Die ausgebrauchten Katalysatoren werden mittels Luft einem Regenerator zugeleitet, wobei ein verhältnismäßig kühler regenerierter Katalysator zwecks Temp.-Kontrolle beigefügt wird. Die heißen Regenerationsgase gelangen durch einen oder mehrere Zyklonabscheider, um dann in einem Scrubber im Gegenstrom mit dem Öl in innige Berührung zu kommen. Dabei wird das Öl vorerhitzt u. nimmt noch etwa vorhandenen feinstverteilten Katalysator auf. Der in den Abscheidern abgetrennte Katalysator wird der Regenerationszone zugeführt. Das Cracken erfolgt zwischen 430—580° mit einer Katalysatorverweilzeit von etwa 20 Minuten. (**A. P. 2 379 408**, ausg. 3/7. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3920.) HAUSWALD

△ **Phillips Petroleum Co.**, übert. von: **Walter A. Schulze**, *Kohlenwasserstoffumwandlung.* Eine C_4-Fraktion mit 5% Isobutan wird einer Anlage in einer Menge von 15 kg/Stde. zugeführt u. bei einer Temp. von —5° u. einem Druck von 8,5 kg/qcm behandelt. Als Katalysator dient $AlCl_3$ u. wasserfreier Brucit im Verhältnis 1 : 1, mit einer Korngröße unterhalb des 200-Maschen-Siebes. Der Katalysator ist in einer kleinen Menge der Beschickung suspendiert. Der ergänzte Schlamm mit einer Menge von 1125 g frischem festem Katalysator vermischt sich mit der umlaufenden Gesamtkatalysatormenge von 4530 g/Stde. Das Prod. enthält 58% Isobutan. In ähnlicher Weise werden Pentanfraktionen, die Isopentan enthalten, oder Hexanfraktionen mit einer Octanzahl von 45 behandelt. Mehrere Beispiele sind aufgeführt. (**A. P. 2 374 507**, ausg. 24/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3914.) HAUSWALD

△ **Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Charles L. Thomas**, *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in zwei Stufen.* In der ersten Stufe erfolgt die Umsetzung zu einem olefinhaltigen Bzn., während in der zweiten Stufe die Olefine größtenteils red. werden u. damit die Aufnahmefähigkeit für Bleitetraäthyl gesteigert wird. Der frische Katalysator wird der zweiten Stufe zugeführt u. nach einer begrenzten Verwendung in die erste Stufe übergeführt. (**A. P. 2 358 888**, ausg. 26/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1751.) HAUSWALD

△ **Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Charles E. Hemminger**, *Cracken von Kohlenwasserstoffen mit einem strömenden Katalysator.* Ein staubförmiger Katalysator wird in einem Öldampf in Suspension gehalten. Das zu crackende Öl wird dieser Suspension dann zugesetzt u. die Mischung gecrackt. Als Suspensionsträger können aber auch Raffinationsgase oder sogar Gase wie N_2, H_2, CO_2 oder Verbrennungsgase oder Dampf dienen. Das Verf. ist bes. für das katalyt. Cracken von Rückstandsölen anwendbar, die nicht ohne Zers. dest. werden können u. die gewöhnlich nicht katalyt. gecrackt werden. Dieses Rückstandsöl muß vor der Zugabe zu dem Gaskatalysatorstrom vorerhitzt werden. (**A. P. 2 379 711**, ausg. 3/7. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3916.) HAUSWALD

△ **Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Brook I. Smith**, *Cracken von Kohlenwasserstoffen.* Hochsd. Öle werden nach Vorerhitzen durch eine Verdampfungsschlange geleitet, in die überhitzter Dampf, der sich mit dem Öl mischt, eingeführt wird. Das Gemisch von heißem Öl, KW-stoff-Dämpfen u. Dampf gelangt zu einer Trennsäule, in der die Trennung der Dämpfe u. des Dampfes von dem unverdampften Öl erfolgt. Um sämtliche flüchtigen Bestandteile aus dem fl. Öl auszutreiben, wird am unteren Ende der Säule sehr stark überhitzter Dampf eingeleitet. Dampf u. KW-stoff-Dämpfe gelangen dann zur Umwandlungszone, in der bis zum gewünschten Grad gecrackt wird. Die Umwandlungsprodd. werden abgekühlt u. einer zweiten Trennsäule zugeführt, in der die Dämpfe von der Fl. abgetrennt werden. Die die Trennsäule verlassenden Dämpfe werden fraktioniert zur Bldg. eines schweren Kondensates u. leichter KW-stoffe. Die letzteren werden in eine Bzn.-Fraktion u. eine Dampf- u. Gasfraktion zerlegt. Aus diesen Gasen u. Dämpfen wird eine äthylenreiche Fraktion abgetrennt. Teile des Kondensatöles aus der zweiten Trennsäule kehren als Rückfluß in diese Säule zurück. Ein anderer Teil wird zum Vorerhitzen des W. für die Dampferzeugung, dann zum Vorerhitzen der Beschickung u. endlich zum Abkühlen der Umwandlungsprodd. benützt. (**A. P. 2 363 903**, ausg. 28/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3915.) HAUSWADL

△ **Gulf Oil Corp.**, übert. von: **Pavl Ostergaard**, *Cracken von Kohlenwasserstoffölen.* Rohöl wird auf 356—384° vorerhitzt u. in mehrere Fraktionen zerlegt. Die Schweröl-

fraktion wird katalyt. umgesetzt u. die Umwandlungsprodd. fraktioniert in eine Fraktion, die schwerer als Bzn. ist, in eine Bzn-Fraktion u. Rückstandgas. Die erstere wird mit den Gasen in Kontakt gebracht, um die KW-stoffe mit 3 u. 4 C-Atomen zu absorbieren. Das so angereicherte Öl wird therm. gecrackt, u. die Prodd. dieser Behandlung werden ebenfalls fraktioniert zu Bzn., schwereren Ölen als Bzn. u. Rückstandgas. Die Gase der therm. u. katalyt. Crackung werden vereinigt u. unter Druck gekühlt, um die KW-stoffe mit 3 u. 4 C-Atomen zu verflüssigen. Die fl. Fraktion wird mit einer Fraktion der im Kreislauf geführten Mengen vermischt u. diese Mischung in einer getrennten therm. Crackzone umgewandelt. (**A. P. 2 358 183**, ausg. 12/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1752.) HAUSWALD

△ **Pure Oil Co.**, übert. von: **Hillis O. Folkins** und **Carlisle M. Thacker**, *Katalytisches Cracken von Kohlenwasserstoffen.* Propan, Butan oder eine Mischung beider oder höher sd. KW-stoffe werden auf 356—745° vorerhitzt u. mit Hg-Dämpfen in einer Menge von 0,1—10,0 Mol.-% je Beschickung vermischt. Diese Mischung wird dann weiter mit einer ohne Zers. verdampfbaren Fl. vermischt. Diese Fll. sind Alkylhalogenide, wie Äthyljodid, Äthylendibromid, Propyljodid, Butylfluorid, 3-Brompropin u. 3-Jodpropin. Die Menge dieser Verbb. ist die gleiche wie die von Hg. Die Mischung wird auf die bei der therm. Crackung gewöhnlich angewandte Temp. erhitzt. Die Reaktionsprodd. werden dann der Gewinnungsanlage zugeleitet, wo deren Trennung erfolgt. (**A. P. 2 350 159**, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1752.) HAUSWALD

△ **Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Eimer R. Kanhofer**, *Zweistufiges Cracken mit einem strömenden Katalysator.* Eine Kerosin- oder Gasölfraktion wird mit einem olefin. Gasolin vermischt u. bei 337—523° unter Bedingungen gecrackt, daß ein Prod. mit geringer Menge an Olefin erhalten wird. Dieses einmalig gecrackte Prod. wird in zwei Fraktionen zerlegt, in eine niedrig, bis zu 106° sd., u. eine über 106° siedende. Die letztere wird an einem kieselsäurehaltigen u. einem in der ersten Stufe ausgebrauchten Katalysator bei 517—634° gecrackt. Das erhaltene olefin. Gasolin wird mit dem hochsd. Öl in die erste Stufe zurückgeführt. Eine Gasölfraktion wird mit einer olefin. Gasolinfraktion mit einem End-Kp. von 106° vermischt u. die Mischung über einen SiO_2-Al_2O_3-Katalysator bei 462° geleitet. Das hochantiklopfende Bzn. mit geringem Olefingeh. u. einem End-Kp. von 106° wird abgetrennt. Die hochsd. Menge wird in einer 2. Stufe über dem in der 1. Stufe gebrauchten Katalysator bei etwa 490° gecrackt. (**A. P. 2 379 159**, ausg. 26/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3916.) HAUSWALD

△ **Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Gerad C. Connolly**, *Crackkatalysator.* Für das Cracken von KW-stoffen wird ein SiO_2-ZrO_2-Katalysator verwendet, der wie folgt hergestellt wird: Es wird zunächst ein SiO_2-Hydrosol gebildet, das in ein Hydrogel umgewandelt wird. Das Hydrogel wird durch Waschen von Verunreinigungen befreit u. dann mit einer Zr-Salz-Lsg. getränkt, die im Falle ihrer Trocknung ein Prod. mit 15—25% ZrO_2 ergeben würde. Das Zr-Salz wird in Oxyd umgewandelt, dann wird das erhaltene Prod. gewaschen u. getrocknet. Der Katalysator dient zum Cracken der KW-stoffe in der Dampfphase. (**A. P. 2 364 949**, ausg. 12/12. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3918.) HAUSWALD

△ **Attapulgus Clay Co.**, übert. von: **William A. Lande jr.**, *Aktivierter Magnesiumsilicatkatalysator, der zum Spalten oder Polymerisieren von Kohlenwasserstoffen dient.* Ein Alkalimetallsilicat in wss. Lsg. läßt man mit einem Überschuß an wasserlösl. Mg-Salzen reagieren, um ein wasserunlösl. Mg-Silicat zu bilden, das anschließend mit einer wss. Lsg. eines Erdalkalimetallsalzes behandelt wird. Z. B. 204 Teile $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ werden in 3000 Teilen W. gelöst. Eine 2. Lsg. wird aus $Na_2O : SiO_2$ (Verhältnis 1 : 3, 22,41° Bé), u. zwar aus 676 Teilen u. 1000 W. hergestellt. Diese zwei Lsgg. werden miteinander gemischt u. für 30 Min. umgerührt. Der gebildete Nd. von $MgO \cdot 3\,SiO_2$ wird von der Lsg. abfiltriert u. dann in 2000 Gewichtsteilen W. dispergiert u. in einen mit Rührer u. Rückflußkondensator versehenen Reaktionskessel eingeführt. Hierin werden noch 111 $CaCl_2$ u. 1000 W. zugesetzt. Die gesamte Mischung wird für 2 Stdn. auf 212° F (100° C) erhitzt. Hiernach werden das unlösl. $MgO \cdot 3\,SiO_2$ abfiltriert, die wasserlösl. Salze ausgewaschen u. dann an der Luft getrocknet. Das aktivierte Prod. hat 26,1 Gew.-% Wasser. (**A. P. 2 350 282**, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1518.) HAUSWALD

△ **Pure Oil Co.**, übert. von: **Thomas H. Risk**, *Motortreibstoff.* Die Mischung enthält mindestens 25% KW-stoffe, die unter 240° F (115° C) sd. (**I**) u. KW-stoffe, die mindestens zu 25% über 240° F (115° C) sieden. 70% von I sind Olefine u. mindestens 93% von II sind gesätt. KW-stoffe. (**A. P. 2 360 584**, ausg. 17/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1527.) HAUSWALD

△ **Pure Oil Co.**, übert. von: **B. Ross** und **Kenneth Boldt**, *Motortreibstoff.* Die Mischung besteht aus monoolefin., paraffin., naphthen. u. aromat. KW-stoffen mit Kpp., die denen von Gasolin ähnlich sind. In dieser Mischung beträgt die Fraktion, die bis zu annähernd 140° F (60° C) sd., 8—30 Vol% (I) u. die über 235° F (113° C) sd. Fraktion 35—70% (II). Von der Fraktion I sind mindestens 80% Monoolefine, u. von der Fraktion II sind mehr als 50% alkyliertes Bzl., aber weniger als 10% Olefine. Der Rest sind gesätt. KW-stoffe. Die Octanzahl dieser Mischung beträgt mehr als 65. (**A. P. 2 360 585**, ausg. 17/10. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1527.)
Hauswald

△ **Texas Co.**, übert. von: **Le Roy G. Story**, *Motortreibstoff.* Die Alkylierung von Isoparaffinen wird mit Olefinen in Ggw. von H_2 bei 50—1000 lb. vorgenommen. Hierdurch werden die Zerstörung des Katalysators verringert, die Rk. begünstigt u. Nebenrkk. vermieden. (**A. P. 2 373 612**, ausg. 10/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3423.)
Hauswald

△ **Socony-Vacuum Oil Co.**, übert. von: **Thomas T. Noland** und **Edwin M. Nygaard**, *Antiklopfmittel für Dieseltreibstoffe.* Durch Zugabe von 0,1—5,0% einer Nitrolsäure oder eines Pseudonitrols zum Dieseltreibstoff wird eine Erhöhung der Cetanzahl um 4,1—4,5 erzielt. Die Herst. der Propylnitrolsäure u. des Propylpseudonitrols aus 1- u. 2-Nitropropan wird beschrieben. (**A. P. 2 370 183**, ausg. 27/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3424.)
Hauswald

△ **Socony-Vacuum Oil Co.**, übert. von: **Edwin M. Nygaard** und **John H. Mc. Cracken**, *Trialkylphosphine als Antiklopfmittel für Dieseltreibstoff.* Durch Zugabe von 0,1—5% eines Trialkylphosphins zum Brennstoff wird die Cetanzahl verbessert. Die Steigerung beträgt 1,0—4,5. Die Herst. von Triäthyl- u. Tributylphosphin unter Verwendung der Grignardschen Rk. wird beschrieben. (**A. P. 2 368 866**, ausg. 6/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3423.)
Hauswald

△ **Fuel Refining Corp.**, übert. von: **Frans Wethly**, *Behandlung von Teersäure*, die beim Waschen von Bzl. mit H_2SO_4 anfällt. Die Teersäure wird mit etwa 80 Vol.-% W. vermischt, erhitzt u. unter Rühren zwecks Abtreiben des noch vorhandenen Bzl. destilliert. Die verbleibende Schlamm-W.-Mischung läßt man stehen. Die Mischung trennt sich dabei in zwei Schichten. Die untere ist schwach sauer, während die obere Schicht ein leichtes schlammartiges Prod. ist. Die untere Schicht wird abgezogen. Nachdem dann die Schlammtrübe mit schwacher Lauge versetzt worden ist, läßt man absitzen und zieht dann ab. Vorgängig hergestellter Teer wird mit der frisch erzeugten Trübe vermischt. Dabei wird ein übliches teeriges Erzeugnis erhalten, das als Brennstoff verwendet werden kann. (**A. P. 2 370 277**, ausg. 27/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3901.)
Hauswald

△ **Pillips Petroleum Co.**, übert. von: **James A. Reid**, *Schmieröl.* Ein Schmieröl mit SAE 50 wird erhalten durch Vermischen eines ähnlich sd. Neutralöles, das aus dem Rohöl gewonnen wird u. eine Saybolt-Viscosität von 170 Sek. bei 100° F (38° C) besitzt, mit einem etwa ähnlich sd. hydrierten Olefinöl mit einer Saybolt-Viscosität von 180 Sek. bei 210° F (99° C). Der Conradson-C-Rückstand dieser Mischung soll 0,02% nicht übersteigen. (**A. P. 2 360 446**, ausg. 17/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1534.)
Hauswald

Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chaun & Cirey, Paris, *Herstellung von Schmierölen.* Man decarboxyliert Kolophonium durch kurzzeitige Erhitzung (etwa 3 Stdn.) ohne Dest. in Ggw. feinverteilter Metalle, wie Ni, auf etwa 300—350°. (**N. P. 68 224** vom 16/12. 1942, ausg. 21/8. 1944. F. Prior. 23/12. 1941.)
J. Schmidt

○ **Phillips Petroleum Co.**, übert. von: **James A. Reid**, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Viscose Polymere aus Olefinen* von vorher bestimmtem Viscositätsbereich, die sich zur Herst. von *Schmierölen* eignen. Man polymerisiert Olefine in Ggw. eines Metallhalogenids u. unter geeigneten Druck- u. Temperaturverhältnissen (30—215° F [—1,1 bis 102° C]) u. passender Kontaktzeit zu einem relativ viscosen Prod., trennt die KW-stoffe des gewünschten Viscositätsbereiches vom Katalysator ab, ebenso Polymere mit höherer u. niedrigerer als der gewünschten Viscosität u. gibt sie zu monomeren Olefinen zurück, um sie erneut den Polymerisationsbedingungen zu unterwerfen u. Polymeres der gewünschten Viscosität zu erhalten. (**A. P. 2315 080** vom 3/3. 1941, ausg. 30/3. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 30/3. 1943.)
Pankow

△ **Standard Oil Co. of Calif.**, übert. von: **Dorr H. Etzler** und **Bruce B. Farrington**, *Stabilisator für Schmieröle.* Zur Verbesserung der physikal. u. chem. Eigg. des Schmieröles kommen als Zusatzstoffe 3 Gruppen von Verbb. in Betracht. I ist ein Reaktionsprod. von einem mehrwertigen Metallphenolat u. S; II ist ein Metallsalz einer substituierten

Phosphorsäure, u. III ist ein Thioäther. Das Metallradikal von I ist Alkali, Erdalkali, Al, Cr. Die mehrwertigen Radikale, bes. Ca, werden bevorzugt. Das Phenolradikal ist vorzugsweise ein p-substituiertes Monalkylphenol, z. B. die Salze des Diamyl-, Hexyl-Heptyl-, Octyl-, Lauryl- oder Cetylphenolats. Phenolat u. S werden in einem organ. Lösungsm. für 1 Stde. auf 300—320° F (149—160° C) erhitzt. Am Ende des Erhitzens wird die Reaktionsmischung mit Luft geblasen, was solange fortgesetzt wird, bis ein eingetauchter Cu-Streifen nicht länger dunkel wird. II ist ein Al-, Ca-, Ba- oder Cr-Salz einer alkyl-, aryl-, alkaryl-, aralkyl- oder cycl. (nicht Bzl.) substituierten Phosphorsäure, z. B. H_3PO_4. Unter diese Salze fallen Cetyl-, Octadecyl-, Oleyl-, Lauryl-, Naphthyl-, „Spermo"- oder „Spermenyl"-Phosphate der genannten Metalle. III entspricht $R.S.R_1$, worin R u. R_1 dieselbe oder verschied. gerade oder verzweigte KW-stoff-Ketten sind. Die Gesamt-C-Atomzahl beträgt 12 oder mehr. Hierunter fallen folgende Thioäther: Dioctyl-, Octyldecyl-, Octyldodecyl-, Octylcetyl- oder Dodecylmonothioäther. Die Mengen von I, II u. III betragen 0,1—2, 0,05—2 u. 0,05—2. Die Zusatzmittel verhindern das Hängenbleiben von Kolbenringen, Schlammbldg., Metallkorrosion u. verbessern die Filmbldg. u. stabilisieren Farbe u. Viscosität. (A. P. 2 360 302, ausg. 10/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1534.) HAUSWALD

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Arthur L. Fox**, *Stabilisiermittel für Schmieröle.* Der Stabilisator ist ein öllösl. Cu-Mercaptid, das von einem Terpen (I) abgeleitet ist. Dieses kann sein α- oder β-Pinen, Dipenten, Terpinolen, Menthen, α-Terpineol, Camphen, Pineöl, Terpentin, Campheröl u. Terpene, die als Nebenprod. bei der Herst. von synthet. Campher erhalten werden. I wird zusammen mit S erhitzt, um eine Terpen-S-Verb. zu bilden, die in Ggw. eines selbstwirkenden hydrierenden Katalysators unter Druck hydriert wird. Das gebildete Mercaptan läßt man mit einem Cu-Salz zur Bldg. eines Cu-Mercaptides reagieren. Die bevorzugte Verb. ist das aus einer α-Pinen-Öllsg. gewonnene Cu-Mercaptid. Außer den Mercaptiden können gleichzeitig Mercaptane, Sulfide, Disulfide, Thioäther, Xanthate oder Thiophenole verwendet werden. (A. P. 2 349 820, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1534.) HAUSWALD

△ **Texas Co.**, übert. von: **Rush F. McCleary**, *Zusatzmittel für Schmieröle mit reinigender, antioxydierender, antikorrosiver und stabilisierender Wirkung.* Die Mittel sind öllösl. alkylsubstituierte Aryloxy- oder Arylthiooxy-tert.-amine oder deren Metallderivate. Diese Verbb. sind Reaktionsprodd. einer methylolbildenden aromat. Verb. mit CH_2O u. einem sek. Amin. Unter diese Verbb. fallen z. B. Dimethylaminomethyltridecylphenol, das aus Tridecylphenol, Dimethylamin u. CH_2O hergestellt wird, oder das Ba-Dimethylaminomethyloctylphenolat, das durch eine Behandlung von Dimethylaminomethyloctylphenol mit $Ba(OH)_2$ gewonnen wird. Weitere Verbb. sind aufgeführt. Die Zusatzmenge beträgt 0,25—2 Gew.-% u. richtet sich je nach der Art des Öls u. seiner Beanspruchung. (A. P. 2 363 134, ausg. 21/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3925.) HAUSWALD

△ **L. Sonneborn, Inc.**, übert. von: **Jacob Faust**, *Korrosionsinhibitor für Schmieröle.* 30 (Teile) von Na-Mahoganypetrolsulfonat werden in 70 *SAE Pennsylvania*-Schmieröl gelöst u. mit 12 P_2O_5 vermischt. Das schwarze, viscose homogene Prod. ist frei von Sedimenten oder H_2S-Geruch. Das Prod. wird mit W. gewaschen, dem eine kleine Menge NaOH zum Neutralisieren der vorhandenen Säure zugesetzt wird. Nach Absetzen der wss. Schicht wird das Reaktionsprod. auf 100° erhitzt, um die Feuchtigkeit auszutreiben. Eine Menge von 0,05—1,0% des Prod. genügt zur Verhinderung der Korrosion für Cd-Ag- u. Cu-Pb-Lager. Das Öl zum Lösen der Sulfonate ist vorzugsweise nichtolefin. Natur u. hat eine Viscosität von 45—110 SAYBOLT bei 75°. (A. P. 2349 785, ausg. 23/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1756.) HAUSWALD

XXI. Leder. Gerbstoffe.

—, *Vinylharze für Schuhzeug.* Sohlen aus *Polyvinylchlorid* u. *Polyvinylchlorid-acetat-Mischpolymerisaten*, z. T. in Form eines geschichteten Materials aus Kunstharzfolie u. Gewebe, erreichten bei Prüfungen durch das *U. S. Bureau of Standards* eine bis zu 10fache Haltbarkeit von Ledersohlen. *Polyvinylidenchlorid*-Sohlen zeichnen sich durch besondere Biegsamkeit u. Abriebfestigkeit aus. — Beim *Imprägnieren von Sohlenleder* mit Lsgg. von *Vinylharzen*, die mit chlorierten Diphenylen weichgemacht sind, sowie bei der Verwendung *monomerer polymerisierbarer Verbb.*, wie beispielsweise *Styrol*, wird die Haltbarkeit des Leders ebenfalls erheblich verbessert; bes. ist es auf diese Weise möglich, minderwertige Sorten in erstklassiges Sohlenleder zu überführen. — Dicke *Schichtleder* für Industrieschuhzeug erhält man durch Vereinigung von 2 Schichten aus vinylbehandeltem Chrom- oder Semichromleder durch eine

Zwischenschicht aus *Polyvinylacetal-* u. *Polyvinylbutyral*-Gemischen. — Auch *Polythene* (*Polyäthylen*) ist für die Lederimprägnierung geeignet; es kann sogar warm auf Leder aufkalandriert werden. — *Polyisobutylen* wird vorzugsweise gemeinsam mit Paraffin u. Talg angewendet. — Für *Brandsohlen* ist von der FABRIKOID-Abtlg. bei DUPONT ein neues Material auf Grundlage von Cellulose, Lederfasern u. *Kunstkautschukemulsion* als Bindemittel herausgebracht worden. Unter anderen Vorzügen wird besonders die Stichfestigkeit gerühmt. — Es steht zu erwarten, daß die Vinylpolymerisate ihre Stellung in der Lederzurichtung behaupten werden. (Brit. Plast. mould. Prod. Trader **16**. 541—42. Dez. 1944.) W. WOLFF

△ **American Hyalsol Corp.**, übert. von: **Friedrich Schmitt**, *Behandlung empfindlicher Häute.* Es wird ein Gemisch aus *Pankreatin*, einem wasserlösl. Salz eines Schwefelsäureesters von Alkoholen mit 12—14 C-Atomen u. einem Puffersalz verwendet. Für manche Zwecke wird noch ein inerter Bestandteil wie z. B. Holzmehl, zugesetzt. (**A. P. 2 369 256**, ausg. 13/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3958.) KALIX

△ **Wallerstein Co.**, übert. von: **Julius Pfannmüller, Arthur L. Schade** und **Hans Schleich**, *Behandlung empfindlicher Häute.* Ein eiweißhaltiger Nährboden wird mit einer Reinkultur von *Clostridium sporogenes* geimpft u. die Umsetzungsprodd. zur Behandlung von Häuten verwendet. (**A. P. 2 373 410**, ausg. 10/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3958.) KALIX

○ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Paul L. Salzberg**, Wilmington, Del., V. St. A., *Künstliches Leder* aus einer Schicht eines synthet. *Linearpolyamids*, das in festem Zustande bei einer Temp. unterhalb 50° zu einer Bahn verarbeitet wird. Das Polyamid besitzt eine innere Viscosität über 0,4. Die Lederbahn wird einem mechan. Druck ohne wesentliche Änderung der linearen Dimension bei Tempp. über 60°, aber unter dem F. ausgesetzt. (**A. P. 2321047** vom 29/7. 1940, ausg. 2/3. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 2/3. 1943.) M. F. MULLER

XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

N. M. Kronberg, Rydsgard, Schweden, *Herstellung von Leim.* Man löst Holzgummi mittels schwacher organ. Säuren, wie Milchsäure, zu einer klebrigen Masse. Das Holzgummi gewinnt man z. B. durch Behandlung von Laubholz mit verd. kalter Alkalilauge zwecks Lsg. der Pentosane. Die Lsg. wird dann durch Neutralisieren mit HCl oder HNO_3 gefällt. (**Schwed. P. 110 612** vom 24/8. 1942, ausg. 16/5. 1944.) J. SCHMIDT

△ **Hercules Powder Co.**, übert. von: **Raymond F. Schlaanstine**, *Plastifizierungsmittel für Kitte, die zum Kitten von Fliesen für Fußböden dienen.* Man setzt den Kitten ein Gemisch aus 60—95% eines zähmachenden Plastifizierungsmittels u. 5—40% eines fl. Harzesters oder eines fl. hydrierten Harzesters zu. (**A. P. 2 362 934**, ausg. 14/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 2858.) SCHWECHTEN

○ **Allied Chemical & Dye Corp.**, übert. von: **Stuart P. Miller**, Scarsdale, N.Y., V. St. A., *Kitt und Fußbodenbelag* aus 8—17 (Gew.-%) *Pech* (wie man es beim Erhitzen eines KW-stoff-haltigen Mineralstoffes mit Steinkohlenteer, Wassergasteer, ihren Ölen oder Pechen auf über 250° C erhält, bis die Mischung in der Schmelze eine homogene Fl. bildet, das einen Erweichungspunkt [R. & B.] von 60—90° C, bei 0° C eine Penetration nicht unter 1, bei 25° C von 5—40 u. bei 46,1° C nicht mehr als 175 besitzt), 5—30 Mineralfüllstoff, der durch ein 200er Sieb geht, nicht mehr als 15 Asbestfasern u. der Rest aus nicht mehr als 30% Mineralgemenge (**I**), das durch ein 40er Sieb geht u. auf einem 200er Sieb zurückbleibt, nicht mehr als 40% **I**, das durch ein 10er Sieb geht u. auf einem 40er zurückbleibt, nicht mehr als 40% **I**, das durch ein 4er Sieb geht u. auf einem 10er Sieb zurückgehalten wird, u. nicht mehr als 25% **I**, das durch $^1/_2$Zoll-Sieb geht u. auf einem 4er zurückbleibt. (**A. P. 2 356 870** vom 31/12. 1940, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.) PANKOW

Fritz Überle, Berlin, *Klebmittel.* Der Hauptbestandteil des Bindemittels ist eine wss. alkal. Dispersion von Kunstharzen, bes. von solchen auf *Polyvinyl-* u. *Polyacrylsäure*basis mit feinverteilten Füllstoffen wie Tonerde, Kaolin, Stärke, Stärkeabbauprodukten. Auch ein geringer Zusatz von tier. Leim kann angewandt werden. (**Portug. P. 23013** vom 26./7. 1944, Auszug veröff. 30/9. 1944.) KALIX

Semperit Gummiwerke A.-G. (Erfinder: **August Martini**), *Dichtungsstreifen für Fensterrahmen mit Klebschicht.* Die Klebschicht besteht aus geschichteten harzartigen Kunststoffen, wie Kunstharzen, Lackstoffen (Celluloseestern oder -äthern) od. dgl.,

die unmittelbar vor der Verwendung durch Quellmittel, wie W. oder organ. Lösungsmittel, klebrig gemacht sind. Die eigentliche Dichtungsschicht besteht z. B. aus Schwammkautschuk, der als Klebschicht mit einem Kunstharzgemisch, z. B. mit 10 (Teilen) Kolophonium, 10 Wackerschellack u. 30 denaturiertem Spiritus oder einem Gemisch aus 5 (Teilen) Kolophonium, 2 „Igewin 60" u. 20 Bzn., bestrichen ist. Vor Gebrauch wird mit A. oder Bzn. angefeuchtet. (**N. P. 68 031** vom 28/10. 1942, ausg. 3/7. 1944. D. Prior. 24/4. 1942.) J. SCHMIDT

XXIV. Photographie.

C. H. Evans, *Der Einfluß der Temperatur auf die spektrale Empfindlichkeit photographischer Emulsionen.* SHEPPARD, WIGHTMAN u. QUIRK hatten festgestellt, daß bei sehr tiefen Tempp. der Empfindlichkeitsabfall bei panchromat. Emulsionen in gleichem Maße im Gebiet der Eigen- wie der Farbenempfindlichkeit eintrat (vgl. C. **1934.** II. 2027). Dagegen fand UNGAR, daß bei manchen opt. Sensibilisatoren der Empfindlichkeitsverlust im Gebiet der Farbenempfindlichkeit wesentlich größer als im Eigenempfindlichkeitsbereich ist (vgl. C. **1937.** II 2472). Vf. untersucht 7 Emulsionen verschied. spektraler Empfindlichkeit u. verschied. Allgemeinempfindlichkeit u. Körnigkeit hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit im Eigen- u. Farbenempfindlichkeitsgebiet bei den Tempp. +25, —76 u. —185°. Die Befunde von UNGAR werden bestätigt, wonach abhängig vom Sensibilisator u. vielleicht auch der Emulsion, das Verhältnis von Eigen- zu Farbenempfindlichkeit in den verschied. Temperaturgebieten in manchen Fällen gleich bleibt, manchmal aber auch sich bei tiefer Temp. stark zugunsten der Eigen-(Blau)-Empfindlichkeit verschiebt. Die Befunde werden im Hinblick auf die neueren Anschauungen über die Bldg. des latenten Bildes diskutiert. (J. opt. Soc. America **32.** 214—18. April 1942. Rochester, New York, Kodak-Forschungslabor., Mitt. 838.) KURT MEYER

Albert May, *Übersensibilisierung mit Quecksilber und die durch Licht oder Röntgenstrahlen erzeugten latenten Bilder.* Vf. untersucht das Verh. von zwei Röntgenfilmen, Eastman Ultraspeed Blue Brand (US) u. No Screen (NS), bei der Übersensibilisierung mit Hg nach DERSCH u. DÜRR (vgl. C. **1937.** I. 3584). Die Belichtungen erfolgen sowohl mit Licht als auch mit Röntgenstrahlen, die Behandlung mit Hg vor oder nach der Belichtung. Bei der Einw. von Hg vor der Belichtung zeigte nur der US-Film eine wesentliche Empfindlichkeitssteigerung gegenüber Licht, u. zwar abnehmend für zunehmende Schwärzungen. Der Empfindlichkeitsgewinn für Röntgenstrahlen war nur gering, beim US-Film ergab sich dann sogar eine schwache Empfindlichkeitssenkung. Bei der Behandlung mit Hg nach der Belichtung war nur bei dem mit Licht belichteten US-Film, u. zwar nur im Gebiet der stärkeren Schwärzungen, eine Verstärkung des latenten Bildes festzustellen, in den anderen Fällen nur Abschwächungen. (J. opt. Soc. America **32.** 219—23. April 1942. Washington, Catholic Univ. of America.) KURT MEYER

H. J. Tattersall, *Feinkornentwicklung.* Vf. gibt einige Rezepte für thiosulfathaltige Entwickler zur Feinkornentwicklung. (Brit. J. Photogr. **91.** 434. 8/12. 1944.) KURT MEYER

Paul Fripp, *Geregelte Abschwächung.* Zu harte Negative werden erst teilweise in einer salzsauren Permanganatlsg. gebleicht, dann mit einer schwefelsauren Permanganatlsg. das an den Stellen starker Schwärzung noch verbliebene Ag entfernt u., gegebenenfalls nach Klärung mit Sulfit, wieder entwickelt. (Brit. J. Photogr. **91.** 433. 8/12. 1944.) KURT MEYER

A. Marriage, *Bemerkungen über Ätzbleichbäder.* Zur Durchführung der H_2O_2-Ätzung empfiehlt Vf. folgende Lösung: 100 ccm 20%ig. H_2O_2, 10 g $CuCl_2 \cdot 2$ aq, 50 ccm Eisessig u. 1000 ccm Wasser. Es ist angebracht, wenn auch nicht unerläßlich, die Schichten vor der Ätzung zu härten. Dazu genügt bereits die Anwendung eines Härte-Fixierbades. (Brit. J. Photogr. **91.** 142. 21/4. 1944.) KURT MEYER

C. J. van Ledden Hulsebosch, *Brand bei Selbstherstellung eines Blitzpulvergemisches.* Die Mischungen, welche von den Photographen als Blitzpulver gebraucht werden, bestehen im allg. aus Mg- oder Al-Pulver, mit etwaigen oxydierenden Substanzen, mitunter Ceriumnitrat. Es ist gefährlich, solche Pulvermischungen mit W.-Tropfen zu benetzen. Vf. beschreibt einen solchen Fall, wobei eine sehr starke Explosion auftrat. (Arch. Kriminol. **114.** 74. März/April 1944. Amsterdam.) BAERTICH

Wm. Bornemann und **Clifton Tuttle,** *Ein Sensitometer mit Intensitätsskala und der praktischen Photographie angepaßten Belichtungsdaten.* Vff. beschreiben den Aufbau eines neuen Sensitometers mit Intensitätsskala. Die Größe der einzelnen Belichtungs-

stufen entspricht denen des Eastman IIb-Sensitometers. Das Belichtungsmaximum beträgt 100 m-Kerzen-Sek., die Belichtungszeit stets $^1/_{50}$ Sekunde. Die Intensitätsabstufung erfolgt durch ein Blendensyst., das elektromechan. betätigt wird. (J. opt. Soc. America 32. 224—29. Apr. 1942. Rochester, New York, Kodak-Forschungslabor., Mitt. 839.) KURT MEYER

△ **Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Leslie G. S. Brooker** und **Grafton H. Keyes**, *Herstellung von sensibilisierenden Thioketonen.* Nach der folgenden Reaktionsserie werden Thioketone hergestellt, die sowohl als Sensibilisatoren als auch als Zwischenprodd. für Farbstoffe verwendet werden können: $\overline{Q\cdot D\cdot NR(X):C\cdot CHCR'(X')} \rightarrow \overline{Q\cdot D\cdot NR\cdot C:CHC(:S)R'} \rightarrow Q\cdot D\cdot NR\cdot(X):C\cdot CH:CR'(SR)$. Hierbei ist Q = S oder Se, D = Phenylen oder Naphthylen, R = Alkyl, R′ = Alkyl oder Aryl, X ist ein Säureradikal u. X′ ein Halogenatom. Die erste Rk. wird durch Erhitzung des Ausgangsprod. mit einem Metall- oder Ammonsulfid oder mit $Na_2S_2O_3$ herbeigeführt. Man verfährt zur Herst. von *3-Äthyl-2-(2-thiofuroylmethylen)-benzothiazolin* z. B. wie folgt: 27,1 g 3-Äthyl-2-(2-furoylmethylen)-benzothiazolin werden in 100 ccm Bzl. suspendiert, 22,9 g $POCl_3$ zugegeben, 10 Min. bei 20—25° gerührt, mit 100 ccm Ae. verd. u. auf 0° abgekühlt, worauf die Chlorvinylverb. ausfällt. Diese wird abfiltriert, in 50 ccm A. gelöst u. mit einer Lsg. von 24,8 g kryst. $Na_2S_2O_3$ in 25 ccm W. 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Abkühlung fällt das Endprod. aus (16,2 g). Es wird in 100 ccm W. + 50 ccm Methanol gewaschen, an der Luft getrocknet, aus Methanol umkryst. u. hat dann einen F. von 163—165° (Zers.). In ähnlicher Weise werden dargestellt: *3-Äthyl-2-(thiobenzoylmethylen)-benzothiazolin*, F. 194—196°; *1-Methyl-2-(thiopropionylmethylen)-β-naphthothiazolin*, F. 203—206°; *1-Äthyl-2-(thiobenzoylmethylen)-β-naphthothiazolin*, F. 205—207°; *3-Äthyl-2-(thioacetylmethylen)-benzothiazolin*, F. 142—144° (Zers.); *5-Chlor-3-äthyl-2-(thiopropionylmethylen)-benzothiazolin*, F. 156—157° (Zers.). Die Umwandlung in quaternäre Verbb. erfolgt durch einstd. Erhitzen mit 1,9 g Methyl-p-toluolsulfonat auf dem Wasserbade, Zugabe von 20 ccm Methanol u. überschüssiger KJ-Lösung. Das ausfallende Äthyljodid wird filtriert, mit 25 ccm W. + 25 ccm Aceton ausgewaschen u. aus Methanol umkrystallisiert. (**A. P. 2 369 646**, ausg. 20/2. 1946. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3745.) KALIX

△ **Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Leslie G. S. Brooker** und **Grafton H. Keyes**, *Herstellung sensibilisierender Thioketone.* Die Thioketone werden durch eine Rk. zwischen dem entsprechenden Thioamid u. Vinylchlorid gewonnen. Auf diese Weise wird z. B. *3-Methyl-2-(thiopropionylmethylen)-benzothiazolin* mit dem F. 158—159° (Zers.) wie folgt dargestellt: 3,5 g Thioacetamid u. 6,4 g 2-(2-Chlorbutenyl)-benzothiazolmethylchlorid werden in 50 ccm absol. A. gelöst u. 10 Min. am Rückflußkühler erhitzt. Der Nd. wird aus Methanol umkryst.; die Ausbeute beträgt 54%. (**A. P. 2 369 657**, 13/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3746.) KALIX

△ **Kodak Ltd.**, *Diffusionsverhinderung von Sensibilisatoren.* Zwischen der sensibilisierten Halogensilberschicht u. der Nachbarschicht wird eine Halogensilberschicht angebracht, die sehr wenig empfindlich u. sehr feinkörnig ist. Ihre Empfindlichkeit muß auf jeden Fall geringer sein als die der bilderzeugenden Halogensilberschichten. (**E. P. 558 452**, ausg. 5/1. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3743.) KALIX

△ **Alien Property Custodian**, übert. von: **Walther Kühne**, *Lichtempfindliches Material.* Der Schichtbildner besteht aus einem filmbildenden linearen Superpolyamid. Hierin sind lichtempfindliche Stoffe in feinverteiltem Zustande enthalten. (**A. P. 2 365 416**, ausg. 19/12. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3744.) KALIX

△ **Thomas T. Baker & Dacrematt Ltd.**, *Photographische Emulsionen, für Transportzwecke getrocknet.* Die Emulsion wird, solange sie sich noch in gallertartigem Zustande befindet, in feine Streifen geschnitten u. diese getrocknet. Diese können dann verpackt u. versandt werden. Nach dem Wiederaufquellen kann die Emulsion wie üblich weiterverarbeitet werden. (**E. P. 558 667**, ausg. 14/1. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3746.) KALIX

△ **Ilford Ltd.**, übert. von: **Kenneth J. Challis**, *Schutzschicht für Photomaterial.* Zur Herst. der Schicht wird eine Fraktion des gelben *Akaroidharzes* verwendet, die man auf folgende Weise gewinnt: 9 (Teile) Harz werden $2^1/_2$ Stdn. in einer Lsg. von 100 10%ig. NaOH gekocht. Dann läßt man den ungelösten Anteil sedimentieren, filtriert nach $1^1/_2$ Stdn. u. säuert mit HCl an. Der Nd. wird gewaschen, getrocknet u. fein gemahlen. Dann wird er in 100 einer kalten 3%ig. Na_2CO_3-Lsg. suspendiert, am nächsten Tage abfiltriert u. das Filtrat nochmals mit HCl behandelt. Der nun ausfallende Nd.

stellt die für die Schichtherst. verwendbare Fraktion dar. Die damit erzeugten Schichten können auch mit lösl. Farbstoffen oder unlösl. Pigmenten angefärbt werden u. haben keinerlei nachteiligen Einfl. auf Halogensilber. (**A. P. 2 372 935**, ausg. 3/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3746.) Kalix

△ **General Aniline & Film Corp.**, übert. von: **Maximilian K. Reichel**, *Steigerung der Haltbarkeit von Diazotypieschichten.* Die Haltbarkeit von lichtempfindlichen, unentwickelten Diazotypieschichten auf Papier wird erheblich verbessert, wenn man der Sensibilisierungslsg. gesätt. oder ungesätt. γ-Lactone in Mengen bis zu 1% zugibt. (**A. P. 2 374 563**, ausg. 24/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3747.) Kalix

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, *Verbesserungen bei der Naßbehandlung photographischer Schichten.* Die Netzfähigkeit photograph. Schichten auf Papier, Film, Glas oder Metall wird verbessert, wenn man den Behandlungsbädern Kondensationsprodd. zusetzt, die durch gemeinsames Erhitzen von Oxyalkylcyanamiden oder Alkoxycyanamiden oder von deren Polymeren mit Monocarbonsäuren mit mindestens 2 C-Atomen bei 110—160° erhalten werden. Diese Verbb. können auch den lichtempfindlichen Schichten oder einer besonderen Schicht zugesetzt werden u. zeigen dann die gleiche Wirkung. (**E. P. 558 599**, ausg. 12/1. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3748.) Kalix

Universum-Film A.-G. (Erfinder: **Carl-Heinz Becker**), Berlin, *Fortlaufende Entwicklung von Filmen, insbesondere von Tonaufzeichnungen.* Zur Vermeidung von Richtungseffekten jeder Art wird die Lsg. bei der maschinellen Entw. im Gegensatz zur bisherigen Arbeitsweise nicht irgendwie durchgerührt, sondern in bezug auf den Film möglichst wenig bewegt. Zu diesem Zwecke läßt man sie in gleicher Richtung u. mit gleicher Geschwindigkeit wie den Film laufen, so daß keinerlei Relativbewegung zwischen beiden auftritt. Zur Erzeugung einer solchen wirbelfreien stationären (laminaren) Strömung benutzt man zweckmäßig ein Rohr, dessen Durchmesser bedeutend größer als die Filmbreite ist, außerdem werden der Antrieb für die Entwicklungspumpe u. das Filmband miteinander gekoppelt. Bei der erfindungsgemäßen Entw. ist es notwendig, diese in einem einzigen Behälter (Rohr) durchzuführen u. nicht in mehreren Entwicklerbottichen wie bisher üblich. (**D. R. P. 743436** Kl. 57b vom 7/5. 1942, ausg. 4/12. 1944.) Kalix

△ **Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Joseph B. Dickey** und **James G. Mc.Nally**, *Neue Entwicklersubstanzen.* Es wurde gefunden, daß die *Carbalkoxyalkyl-, Acylalkyl-* u. *Carbamidoalkylderivate von o- u. p-Arylendiaminen* mit den üblichen Zusätzen wirksame Schwarzweißentwickler darstellen. Sie werden durch Red. der entsprechenden Azo-, Nitroso- u. Nitroverbb. gewonnen. (**A. P. 2 374 337**, ausg. 24/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3747.) Kalix

△ **General Aniline & Film Corp.**, übert. von: **Verne H. Reckmeier** und **August H. Brunner**, *Konzentrierte Entwicklerlösungen.* Um die Löslichkeit der vielfach als Entwickler verwendeten Aminophenole in Ggw. von Na_2SO_3 zu erhöhen, wurden Aminophenoderivv., u. zwar *o-* u. *p-Methylaminophenolsulfamat*, hergestellt u. dafür ausprobiert. Ihre Löslichkeit, bes. die ihrer SO_2-Additionsprodd., übertrifft die der einfachen Aminophenole erheblich u. macht sie zur Herst. konz. Entwicklerlsgg. (für den Handel) bes. geeignet. (**A. P. 2 374 501**, ausg. 24/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3747.) Kalix

— (Erfinder: **Hans Arens**, Dessau, und **John Eggert**, Leipzig), *Herstellung direkter Positive mit Hilfe des Sabattiereffektes.* Zur Vermeidung der bisher stets auftretenden starken Verschleierung der mit Hilfe des Sabattier-Effektes hergestellten Direktpositive wird zu diesem Verf. eine Sonderemulsion verwendet, die stark solarisiert ist u. nur eine maximale Schwärzung von d = 0,5 besitzt. Der Silbergeh. dieser Emulsion muß aber n. sein. Als Entwickler kann man alle handelsüblichen Mischungen verwenden, es ist jedoch zweckmäßig, zur ersten Entw. einen Feinkorn- oder anderen flach arbeitenden Entwickler zu verwenden, u. zur zweiten Entw. eine kräftig arbeitende Lösung. Das Verf. ist auch für die Herst. von Röntgen- u. Papierbildern geeignet. Die benutzten Emulsionen können sensibilisiert oder unsensibilisiert sein. (**D. R. P. 749 864** Kl. 57b vom 12/2. 1938, ausg. 6/12. 1944.) Kalix