

Chemisches Zentralblatt

1945. II. Halbjahr

Nr. 19/20

IV. Quartal

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

R. W. Pohl, *Nebenbegriffe und Gasgesetz*. Vf. definiert das Wort Nebenbegriffe, die im Gegensatz zu n. physikal. Begriffen nicht unabhängig von speziellen Einheiten sind, sondern an bestimmte Einheiten, wie z. B. an Gramm, Liter usw. gebunden sind. Es werden zunächst die Definitionsgleichungen einiger im Schrifttum weit verbreiteter Nebenbegriffe zusammengestellt. Dann wird die merkwürdige Tatsache besprochen, daß ein so fundamentales Gesetz, wie das Gasgesetz, ohne erkennbaren Nutzen fast stets mit Hilfe zweier Nebenbegriffe formuliert wird. (Z. Physik 121. 543—45. 1943. Göttingen, Univ., I. Physikal. Inst.) HAUFFE

Gregory H. Wannier, *Einige Bemerkungen über die Statistik binärer Systeme*. Kurze Kritik an einer Arbeit von FUCHS (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 179, [1942.] 340; C. 1942. II. 1877) über das obige Thema. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 181. 409—11. 28/7. 1943. Iowa, State Univ.) GOTTFRIED

Klaus Fuchs, *Über die Statistik binärer Systeme*. Erwiderung auf die vorst. referierte Arbeit. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 181. 411—15. 28/7. 1943. Birmingham, Univ.) GOTTFRIED

A. Janek, *Zur Statistik der Wertigkeiten*. Vf. versucht auf Grund statist. Aufstellung der Wertigkeiten der Elemente des period. Syst. eine allg. Gesetzmäßigkeit zu finden, auf Grund deren bisher nicht bekannte Verbb. erwartet werden können. (Z. anorg. Chem. 252. 354—56. Nov. 1944. Riga, Lettland, Univ., Chem. Labor.) LEHMANN

W. Finke, *Bemerkungen zu G. Haenzel: „Die Polygonfläche und das periodische System der Elemente“*. Nach einer Darst. des Vf. muß die Verteilung der Eigenwerte auf der Polygonfläche nach neueren Zahlenangaben eine Änderung erfahren. An Hand einer zeichner. Darst. würde sich für die dreidimensionale Mannigfaltigkeit n_1, n_2 u. n_3 ein gewöhnliches kartes. oder gemischt kartes.-polares Syst. besser eignen als die Polygonfläche mit insgesamt 13 Transversalen. (Z. Physik 121. 586—87. 1943. Bremen.) HAUFFE

C. G. Bedreag, *Die Systematik der Elektronenhülle der Elemente*. STARKE (Naturwiss. 30. [1942.] 256; Z. anorg. allg. Chem. 251. [1943.] 251; C. 1943. II. 1861) u. Vf. (Ann. sci. Univ. Jassy 28 [I. [1942.]; C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 215. [1942.] 537; C. 1943. II. 1861) haben die Elemente 93 u. 94 einer neuen Gruppe der Uranide (5 f) zugeordnet, die zwischen der VI-wertigen U-Familie u. der VII-wertigen Familie des Re einzuschalten ist. Eine Tabelle wird aufgestellt, in der die Elemente 1—94, betreffs ihrer Elektronen der äußersten Schalen, folgenden 20 Familien zugeordnet sind: 2 s-Familien I—II u. 6 p-Familien III—VIII, die alten Hauptgruppen; 10 d- + s-Familien IX—XVIII, die alten Nebengruppen; 2 f-Familien XIX—XX, die neuen f-Gruppen. (Naturwiss. 31. 490. 8/10. 1943. Jassy, Rumänien, Univ.) ACHILLES

Oskar Glemser, *Die Bindung des Wassers in Zeolithen*. Vf. untersucht nach seiner von ihm entwickelten dielekt. Meth. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, [1938.] 341; C. 1938. II. 2080) die Art der Wasserbindung in den Zeolithen. Untersucht wurden Heulandit, Chabasit, Desmin, Natrolith, Analcim. Die erhaltenen Werte werden mit denen von Oxydhydraten verglichen. Es zeigt sich, daß im Natrolith u. Analcim das W. fest gebunden ist. Heulandit, Chabasit u. Desmin besitzen einen Teil des W. in beweglicher Form, aber der gemessene Effekt liegt um etwa eine Zehnerpotenz niedriger als bei den Oxydhydraten. Die Formeln für Natrolith u. Analcim werden vom Vf. mit $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ festgelegt. Aus den Messungen ergibt sich, daß das zeolith. gebundene W. mehr dem Kristallwasser als dem freibeweglichen W. ähnelt. Eigentümlich ist ihm nicht die freie Beweglichkeit, sondern seine Austauschbarkeit gegen andere Stoffe u. seine Entfernung wie Wiederaufnahme ohne größere Gitterveränderungen. (Z. anorg. Chem. 252. 305—16. Nov. 1944. Aachen, TH, Inst. für anorgan. Chem. u. Elektrochem.) LEHMANN

Georg-Maria Schwab und Johann Philinus, *Über Abbaureaktionen des Pyrits*. Die Abbaurkk. des Pyrits werden kinet. untersucht, wobei Vf. unter Abbaurkk. die therm. Zers., die Red. durch H_2 u. die Oxydation an der Luft (Abröstung) verstehen.

In der Versuchsanordnung wurde eine Heizwaage (Abb.) benutzt, die die laufende Verfolgung der Gewichtsänderung erhitzter Substanzproben im Gasstrom erlaubte. Als Ausgangsmaterial diente ein gut kryst. Pyrit, der sich als chem. rein erwies, neben nur 2,8% Gangart aus Ca- u. Mg-Carbonat u. -Silicat. Für die therm. Zers. wurde CO_2 als inertes Trägergas benutzt u. die Gewichtsabnahme zeitlich verfolgt. Die Ergebnisse sind in Zeitkurven der therm. Spaltung graph. wiedergegeben, wobei als Abscisse die Zeit u. als Ordinate der Bruchteil aufgetragen ist, der sich aus dem Gewichtsverlust des anfänglichen Pyrits berechnet, der nach $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + 1/n(\text{S}_n)$ zers. ist. Die Rk. geht bei 600° schon mit ansehnlicher Geschwindigkeit vor sich u. nähert sich bei 650° bereits innerhalb einer Stde. der Vollendung. Zunächst verläuft die therm. Zers. als homogene Rk. im Pyritgitter, bis bei etwa 20% Umsatz Schwefeleisen als selbständige Phase ausgeschieden wird. Hiermit ist unterhalb 615° eine autokatalyt. Nachbeschleunigung verbunden. Die Rk. erfordert eine Aktivierungswärme von 30 kcal oder mehr u. verläuft nur an ausgezeichneten Stellen. — Für die Red. mit Wasserstoff wurde die gleiche Versuchsanordnung benutzt, nur daß statt CO_2 H_2 angewandt wurde. Der theoret. Gewichtsverlust für die Rk. $\text{FeS}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{H}_2\text{S}$ sollte 26,7% u. unter Berücksichtigung der anwesenden Gangart 26,0% betragen. Vff. erreichten einen konstanten Endwert von 24%, was beweist, daß bis 550° nur die angegebene Rk. abläuft. Die Red. durch H_2 verläuft einfach proportional der noch vorhandenen FeS_2 -Menge, gleichgültig, ob diese sich durch Verdünnung im homogenen oder durch Phasenschwund im heterogenen Gebiet vermindert. Sie erfordert eine Aktivierungsenergie von 30 kcal u. verläuft an allen Oberflächenionen, die bei dieser Energie von H-Molekeln getroffen werden. Katalyse durch Phasengrenzen tritt dementsprechend nicht auf. — Bei der Oxydation an der Luft (Röstung) treten gleichzeitig mehrere Reaktionsprodd. aus mehreren Rkk. auf. Durch geeignete Versuchsbedingungen — isothermer Ablauf zwischen 400 u. 500° , reichliche Luftzufuhr, große Oberflächenentw. — ließ sich der Reaktionsmechanismus durch die zwei Gleichungen wiedergeben: $\text{FeS}_2 + 11/4\text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2$; $\text{FeS}_2 + 7/2\text{O}_2 \rightarrow 1/2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 1/2\text{SO}_2$. Die Prüfung des Zersetzungs Vorganges zeigte, daß die beiden Rkk. tatsächlich den Hauptteil des Umsatzes umfassen u. auch der Auswertung der Vers. mit der Heizwaage zugrunde gelegt werden durften. Die Röstung des Pyrits führt größtenteils zu Fe_2O_3 , bei tieferen Temp. entsteht bis zu 10% des Umsatzes $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Die Geschwindigkeit hängt nicht von der Temp. ab; geschwindigkeitsbestimmend ist lediglich die temperaturunabhängige Diffusion des gasförmigen Sauerstoffs durch die Poren des entstehenden Oxydkörpers zum Sulfidkern. Das als Nebenprod., wohl durch Kontaktsynth. von SO_3 , entstehende Sulfat verstopft, bes. bei niederen Temp., die Poren allmählich. — Die Röstung des Schwefeleisens, die zu FeO u. FeSO_4 führt, verläuft ganz in der gleichen Weise wie die des Pyrits. — Vff. weisen darauf hin, daß die Aktivierungswärmen der drei Pyritkk. sich symbat ihrer Endothermie abstufen. (Z. anorg. Chem. 253, 71—89. April 1945. Piräus, Griechenland, Inst. für Chemie u. Landwirtschaft „Nikolaos Kanelopoulos“, Abtlg. für anorgan., physikal. u. katalyt. Chem.) MENZEL

O. Schmitz-Dumont und Erika Schmitz, Einfluß des Kationen- und Anionenradius auf die Bildung von Anlagerungskomplexen, untersucht an den Systemen Alkalimetavanadat-Alkalihalogenid. Vff. weisen an Hand einer eingehenden energet. Betrachtung über die Bldg. von Anlagerungskomplexen gemäß den Gleichungen: $a\text{MX} + \text{ZY}_n \rightarrow \text{M}_a[\text{ZY}_n\text{X}_a]$, $\text{MX} + \text{M}_a[\text{ZY}_n\text{X}_a] \rightarrow \text{M}_{a+1}[\text{ZY}_n\text{X}_{a+1}]$, $a\text{MX} + \text{M}_b[\text{ZY}_n] \rightarrow \text{M}_{a+b}[\text{ZY}_n\text{X}_b]$ nach, daß die Bildungsenergie wesentlich vom Radius des Kations M abhängt. Sie wächst in der Regel mit steigendem Kationenradius, wobei zu erwarten ist, daß die Bildungsenergie nach Überschreiten eines Maximums wieder absinkt. Die Theorie wird an Hand von Unterr. über folgende Systeme zu beweisen versucht: LiF/LiVO_3 sowohl wie NaF/NaVO_3 bilden einfache eutekt. Systeme. Vff. nehmen an, daß die Gitterenergien von LiF u. NaF für eine energiegewinnende Anlagerung zu groß sind. Das Syst. KF/KVO_3 zeigt die Existenz einer inkongruent schmelzenden Verb., der die Zus. $2\text{KF}\cdot\text{KVO}_3$ zugeschrieben wird. Bei den Systemen RbF/RbVO_3 u. CsF/CsVO_3 werden Verb. erhalten, deren ausgeprägtes Maximum bei den Zus. $2\text{RbF}\cdot\text{RbVO}_3$ u. $2\text{CsF}\cdot\text{CsVO}_3$ liegt. Die Systeme KF/KVO_3 , RbF/RbVO_3 u. CsF/CsVO_3 wurden röntgenograph. untersucht (Cu-Strahlung). Vff. beschreiben die untersuchten Rkk. mit dem allgemeinen Reaktionsschema: $a\text{MX} + \text{M}_b[\text{ZY}_n] \rightarrow \text{M}_{a+b}[\text{ZY}_n\text{X}_a]$ mit $a = 2$ u. $b = 1$ u. nehmen an, daß die gefundenen Verb. als Komplexsalze der allg. Formel $\text{M}_3[\text{VO}_3\text{X}_2]$ aufzufassen sind, wobei in diesem Falle die F^- -Ionen dem Vanadinion als Zentralion koordiniert seien. Auf Grund einer energet. Diskussion der Versuchsergebnisse kommen sie zu dem Schluß, daß die Anlagerung von F^- -Ionen an Metavanadationen ein energieverbrauchender Vorgang ist, was durch die Annahme polymerer $[\text{VO}_3]_x^-$ -Ionen im Kristallgitter verständlich wird. Damit eine Anlagerungs-

verb. entsteht, muß die Energiebilanz zwischen Alkalifluorid u. Metavanadat bei der Anlagerung positiv sein. Die scheinbare Koordinationszahl 5 in der Komplexformel $M_3[VO_3F_2]$ erklärt sich durch das Vorliegen polymerer Ionen $[VO_3]^{2-}$. Es ist anzunehmen, daß bei dem kryst. Fluoro-oxo-komplexsalz lange Oktaederketten bestehen, in deren Ecken sich jeweils $4O^{2-}$ - u. $2F^-$ -Ionen befinden. — Vff. untersuchen an den Systemen $LiCl/LiVO_3$, KCl/KVO_3 , $NaCl/NaVO_3$, KBr/KVO_3 , $RbCl/RbVO_3$ u. $CsCl/CsVO_3$ den Einfl. des Anionenradius auf die Bldg. von Anlagerungskomplexen. In allen Systemen liegen nur einfache eutekt. Gemische vor, was auf Grund der vorangegangenen energet. Betrachtung, die einen noch größeren Energieaufwand für die Anlagerung eines Cl^- -Ions als für das F^- -Ion forderte, zu erwarten war, zumal die hierbei nicht berücksichtigten auftretenden Polarisationsarbeiten nicht ins Gewicht fallen. Vff. bestimmten bei folgenden Verbb. neu: F : $RbVO_3$ 566°, $CsVO_3$ 645°, $Rb_3VO_3F_2$ 655°, $Cs_3VO_3F_2$ 668°; Zersetzungspunkt $K_3VO_3F_2$ 524°; Umwandlungspunkte: $RbVO_3$ 504°, $CsVO_3$ 397°, $Rb_3VO_3F_2$ 582°, $Cs_3VO_3F_2$ 550°. Eutekt. Temp.: $KVO_3/K_3VO_3F_2$ 469° (27 Mol-% KF), $RbVO_3/Rb_3VO_3F_2$ 482° (22,0 Mol-% RbF), $RbF/Rb_3VO_3F_2$ 652° (71,5 Mol-% RbF), $CsVO_3/Cs_3VO_3F_2$ 501° (24,5 Mol-% CsF), $CsF/Cs_3VO_3F_2$ 621° (83 Mol-% CsF), $LiF/LiVO_3$ 530° (23,0 Mol-% LiF), $NaF/NaVO_3$ 599° (14,0 Mol-% NaF), $LiCl/LiVO_3$ 520° (47,0 Mol-% LiCl), $NaCl/NaVO_3$ 589° (24 Mol-% NaCl), KCl/KVO_3 494° (15,0 Mol-% KCl), KBr/KVO_3 491° (20,0 Mol-% KBr), $RbCl/RbVO_3$ 482° (26 Mol-% RbCl), $CsCl/CsVO_3$ 522° (30 Mol-% CsCl). (Z. anorg. Chem. 252. 329—53. Nov. 1944. Bonn, Univ., Chem. Inst., Anorgan. Abtlg.)

LEHMANN

W. T. Wilde und W. J. Rees, *Das ternäre System $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3$* . Das Syst. wurde zur Aufklärung von Diskrepanzen der Angaben in der Literatur u. der Gleichgewichte therm., mkr. u. röntgenograph. untersucht. Die zu prüfenden Gemische wurden ohne Tiegel in das Rohr eines Kohlerohrofens eingebracht, da geeignete Tiegelmateriale nicht gefunden werden konnten (Mo u. W reagierten mit den Oxyden bzw. der Ofenatmosphäre). Um Red. zu vermeiden, wurde ein starker Luftstrom eingeblasen. Die Best. der FF. wurde auf opt.-pyrometr. Wege u. nach der Abschreckmeth. versucht (die Fehlerquellen dieser Verff. werden ausführlich diskutiert), die Vff. entschieden sich schließlich für die Abschreckmethode. Für die Gitterkonstanten der Komponenten erhielten Vff. die folgenden Werte. MgO : $a_0 = 4,1995 \pm 0,0005$. Al_2O_3 : $a_h = 4,7491_5$; $c_h = 12,964_6$. Cr_2O_3 : $a_h = 4,9500 \pm 0,0001$; $c_h = 13,570 \pm 0,0005$. Der F . von Cr_2O_3 wurde zu 2060° ermittelt. — Die Schmelzvers. mit den $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ -Gemischen führten zu folgenden Ergebnissen: Das bin. Syst. $Al_2O_3-Cr_2O_3$ zeigt vollständige Löslichkeit im festen Zustande ohne komplizierende Faktoren. Die genauen Grenzen der Solidus- u. Liquidusphasen müssen noch bestimmt werden, doch sprechen keine Anzeichen für den von BUNTING angegebenen abnorm hohen F . von 2135° für Cr_2O_3 . Es wird gezeigt, daß der gewöhnlich beobachtete F . bei 2060—2080° nicht auf die Bldg. eines niedrigeren Oxyds zurückzuführen ist, denn bei der Red. tritt Cr-Metall im Gleichgewicht mit Cr_2O_3 auf. — Im bin. Syst. $MgO-Al_2O_3$ tritt nur eine Verb., $MgO \cdot Al_2O_3$, auf, die bei hohen Temp. eine beträchtliche Menge Al_2O_3 in fester Lsg. aufnehmen kann. Dagegen kann MgO anscheinend nicht gelöst werden. — Im bin. Syst. $MgO-Cr_2O_3$ tritt ebenfalls nur eine Verb. auf: $MgO \cdot Cr_2O_3$. Feste Lsgg. mit den Komponenten wurden bei dieser Verb. nicht beobachtet. Die Möglichkeit des Auftretens einer Verb. $4MgO \cdot Cr_2O_3$ wurde bes. untersucht. Röntgenograph. Unterss. des Syst. im Bereich dieser Verb. zeigten, daß eine stabile Verb. dieser Formel nicht existiert. — Im Mg-reichen Teil des tern. Syst. scheinen die Gitterdimensionen der Spinellverb. einzig u. allein von den relativen Mengen an Cr_2O_3 u. Al_2O_3 abhängig zu sein. Im Mg-armen Teil des Syst. hat die vorhandene MgO-Menge ebenfalls einen kleinen Einfluß. Zwischen $MgO \cdot Al_2O_3$ u. $MgO \cdot Cr_2O_3$ besteht eine lückenlose Reihe fester Lösungen. Tern. Verb. traten nicht auf. (Trans. Brit. ceram. Soc. 42. 123—55. Juli 1943. Sheffield, Univ., Dep. of Refractory Materials.) SKALIKS

H. H. Gunter Jellinek, *Über die Gleichgewichte von Silber und Blei, Silber und Wismut und Wismut und Blei mit ihren Fluoriden bei 900°*. Untersucht wurde zuerst das Gleichgewicht zwischen Blei u. Wismut mit ihren Fluoriden. Ausgegangen wurde von reinem Pb u. BiF_3 , reinem Bi u. PbF_2 sowie von reinem Pb, PbF_2 u. wechselnden kleinen Mengen von BiF_3 . Die Verss. wurden in Kohletiegeln bei 900° im elektr. Ofen durchgeführt. Für die Rk. sind zwei Gleichungen möglich: $1. 2BiF_3 + 3Pb = 3PbF_2 + 2Bi$ u. $2. 2BiF_3 + 3Pb = 3PbF_2 + Bi_2$. Die entsprechenden Konstanten sind $K_{B1} = Bi^2PbF_2^3$ u. $K_{B2} = Bi_2PbF_2^3$. Die gefundenen Konstanten sind tabellar. zusammengestellt. Hieraus geht hervor, daß die Mengen Pb in der Metallphase variieren wie 1:8 u. die Menge BiF_3 in der Salzphase wie 1:12. Es kann geschlossen werden, daß die

Salz- u. Metallphase in erster Annäherung ideale Lsgg. sind. Bi verhält sich in der Rk. edler als Pb. Die Bildungswärme von BiF_3 wurde berechnet zu -211 kcal (für Bi) u. -213 kcal (für Bi_2). — Die Gleichgewichte von Bi u. Ag sowie von Ag u. Pb mit ihren Fluoriden konnten nicht bestimmt werden, da in den offenen Tiegeln die Dampfdrucke der Salze bei den verlangten Temp. (900°) zu hoch sind. (Trans. Faraday Soc. 40, 1—5. Jan. 1944. London, SW 7, Imperial Coll.) GOTTFRIED

J. A. Hedvall und A. Lundberg, *Über den Einfluß der Gasatmosphäre bei der Herstellung pulverförmiger Präparate auf die chemische Aktivität und Oberflächenausbildung derselben*. Es wird die Bedeutung der Oberflächenaktivität von Pulvern für die Reaktionsausbeute sowie die Beeinflussung derselben durch Vorbehandlung der Pulver in verschied. Gasen bei erhöhter Temp. besprochen. Neben Hinweisen auf Ergebnisse anderer Autoren werden eigene Vers. mit SiO_2 -CaO-Gemischen unter Anwendung von Sauerstoff, Stickstoff, Luft, SO_2 u. SO_3 als Vorbehandlungsgase mitgeteilt, wobei sich zeigt, daß O_2 bei 600° u. 900° die Reaktionsausbeute im Vgl. zu Luft bei 900° erhöht. Desgleichen erfolgt die Rekristallisation von Fe_2O_3 in N_2 mit größerer Geschwindigkeit als in O_2 oder in Luft. Weitere Versuchsergebnisse zeigen den Einfl. des Gasdruckes auf eine Reihe von Eigg. von CaO u. Fe_2O_3 , die für das Reaktionsvermögen dieser Stoffe von Bedeutung sind. Zwischen CaO u. SiO_2 bzw. CaO u. Fe_2O_3 verlaufen bei 600° die Umsetzungen im Vakuum durchweg rascher als im Luftstrom. (Kolloid-Z. 104, 198—203. Aug./Sept. 1943. Göteborg, Chalmers TH.) HENTSCHEL

Gustav F. Hüttig, *Die Reaktionsarten von dem Typus A starr + B starr + AB starr*. IV. Mitt. *Zusammenfassende Mitteilung über den Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind*. (Vgl. Kolloid-Z. 99, [1942], 262; C. 1943, I, 122.) Präpp. aus reinem Cu- u. reinem Sn-Pulver u. aus Gemischen derselben im Verhältnis 3Cu:1Sn u. 1Cu:1Sn werden im H_2 -Strom auf verschied. hohe Temp. vorerhitzt. Nach dem Abkühlen werden die Löslichkeit des Cu in HNO_3 , diejenige des Sn in H_2SO_4 , ferner die Adsorptionsisothermen gegenüber Methanoldampf, die im Pyknometer festgestellte Räumigkeit u. das Schüttvol. sowie schließlich die katalyt. Wirksamkeit gegenüber dem H_2O_2 -Zerfall bestimmt. Die Phänomenologie der Wechselwrkg. der beiden Komponenten wird beschrieben u. eine modellmäßige Deutung gegeben: Anknüpfend an den durch die große Verschiedenheit der Schmelztemp. bedingten großen graduellen Unterschied in der Selbstdiffusion der beiden Komponenten u. den Einfl. einer Adsorptionsschicht wird die besondere Bedeutung des Vorerhitzungsgebietes von ca. 150 — 200° gewürdigt. (Kolloid-Z. 104, 189—98. Aug./Sept. 1943. Prag.) HENTSCHEL

A. Skrabal, *Die chemische Bruttoreaktion als Ergebnis von Simultanreaktionen*. BODENSTEIN hatte 1913 eine Lösung des Problems der Bruttorek. durch die postulierte Annahme einer zeitlichen Unveränderlichkeit der Instabilen versucht. Entgegen dieser weitverbreiteten Theorie behandelt Vf. in der vorliegenden, ausführlichen Arbeit das Problem vom Standpunkt der aus der klass. Kinetik fließenden allg. Theorie der Simultanrk. aus u. gelangt damit auch in Fällen, wo die BODENSTEINSCHEN Rechenmeth. versagt, wie bei der „Spurenkatalyse“, zu einer allg. Lösung des Rechenproblems. (Vgl. SKRABAL, „Homogenkinetik“. Dresden u. Leipzig 1941. (Mh. Chem. 74, 293—332. Dez. 1943. Graz, Univ., Chem. Inst.) PETERS

L. von Müffling, *Beitrag zur Theorie explosiver Gasreaktionen*. Es wird der zeitliche Ablauf einer Rk. mit Kettenverzweigung bei Kettenabbruch nach der 2. Ordnung untersucht. Hier erhält man — ausgenommen in Spezialfällen, wie in einer früheren Veröffentlichung (vgl. JOST u. v. MÜFFLING, Z. physik. Chem., Abt. A 183, [1938.] 43; C. 1939, I, 882) angeführt — nach dem SEMENOFFSCHEN Verf., welches das asymptot. Verf. der Lsgg. für $t \rightarrow \infty$ nach idealisierten Annahmen betrachtet, grundsätzlich überhaupt keine Explosion. Vf. zeigt nun, daß auch in solchen Fällen in dem beobachtbaren Zeitintervall der Reaktionsablauf sich grundsätzlich kaum von dem bei Kettenabbruch 1. Ordnung mit Explosion unterscheidet. Da bei allen Atom- u. Radikalrk. der Kettenabbruch nach der 2. Ordnung am wahrscheinlichsten ist, kann die theoret. Deutung des Vf. für solche Abbruchrk. bei Explosionen, die bisher aus rein formalen Gründen meist ausgeschlossen wurden, mit Erfolg angewandt werden. Darüber hinaus ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit ein charakterist. asymm. Verlauf, wie er in zahlreichen Fällen beobachtet, jedoch bisher nicht theoret. gedeutet werden konnte. Nach entsprechender Behandlung der Kettenabbruchsrk. sowohl nach 1. wie nach 2. Ordnung wird im weiteren Verlauf der Arbeit das gleichzeitige Auftreten der 1. u. 2. Ordnung beim Kettenabbruch berücksichtigt. Dabei wird im Gegensatz zu früheren Rechnungen die Änderung der Verzweigungswahrscheinlichkeit mit dem Verbrauch der Ausgangsstoffe berücksichtigt. Die Resultate führen in allen Fällen über das bisher Bekannte

hinaus. Zum Schluß wird eine Zusammenfassung von W. Jost gegeben. (Z. Physik 122. 787—806. 1944. Ludwigshafen a. Rh., I. G. Farben, Hochdruck-Labor.) HAUFFE

F. Weigert, *Photochemie im Rückblick*. Vf. weist darauf hin, daß experimentell bei photochem. Rkk. gefundene Abweichungen vom EINSTEINschen Gesetz der photochem. Äquivalenz durch rein chem. Sekundärkk. bedingt sind. Diese sind unabhängig von photochem. Primärprozessen, die ohne Ausnahme durch das EINSTEINsche Gesetz kontrolliert werden. Die Beobachtung von WARBURG (Ber. Berlin. Akad. 1916. 314), daß nicht ein Mol., wie erwartet, sondern zwei Moll. HJ durch ein Lichtquant zers. werden, führte ihn zu der fundamentalen Annahme der gegenseitigen Einw. kurzlebiger H- u. J-Atome in der sek. Kettenreaktion. Diese Kettenrk. ist das Modell für alle modernen Vorstellungen der chem. u. photochem. Reaktionskinetik, die mit freien Atomen oder Radikalen arbeitet. (Nature [London] 154. 518. 21/10. 1944. Northwood, Mount Vernon Hosp.) GOTTFRIED

Choong Shin-Piaw, *Einfluß von ultravioletter Bestrahlung auf das Ätzen von Quarz*. Untersucht wurde zunächst der Einfl. von UV-Bestrahlung auf das Ätzen von senkrecht zur opt. Achse geschnittenen Quarzplatten durch HF. Method. wurde derart vorgegangen, daß während der Einw. der HF ein Teil der zu ätzenden Oberfläche bestrahlt, der andere dagegen gegen das UV-Licht geschützt war. Makroskop. wurde festgestellt, daß der bestrahlte Teil der geätzten Oberfläche prakt. durchscheinend war, der nicht bestrahlte Teil vollkommen matt erschien. Mkr. konnte beobachtet werden, daß die bekannten dreieckigen Ätzfiguren in dem bestrahlten Teil merklich abgeflacht waren u. daß ihre Orientierung sich geändert hatte gegenüber denen der nichtbestrahlten Fläche. Auf Platten anderer Orientierung u. solchen von geschmolzenem Quarz konnten Unterschiede in den Ätzfiguren auf den bestrahlten bzw. nicht bestrahlten Teilen nicht festgestellt werden. (Nature [London] 154. 516—17. 21/10. 1944. Kunning, National Acad. of Peiping, Inst. of Radium.) GOTTFRIED

W. P. Jorissen, *Inhibierung und Induktion*. An Hand der vorliegenden Literatur u. eigener Veröffentlichungen zeigt Vf., daß bei der gekoppelten oder induzierten Oxydation die bis jetzt untersuchten Acceptoren die Oxydation des Induktors verzögern (Beispiel: Oxydation von Arsenit in Ggw. von Sulfit oder Ascorbinsäure als Induktor), sofern sie nicht mit den Oxydationsprod. des letzteren reagieren (Beispiel: Oxydation von Fructose u. Glucose mit Ascorbinsäure als Induktor; die entstehende Dehydroascorbinsäure wird in diesem Falle wieder zu Ascorbinsäure red.) oder sofern nicht andere Rkk. auftreten, die das Ergebnis komplizieren. Andererseits brauchen aber Substanzen, welche die Oxydation einer autoxydablen Substanz verzögern, nicht notwendig Acceptoren zu sein (Beispiel: Anthrachinon, das die Autoxydation von Anethol verzögert, ohne selbst verändert zu werden). Das umfangreiche vorliegende Material über induzierte Oxydation ist vielfach nur qualitativ u. läßt eine systemat. Variation der Versuchsbedingungen vermissen, wodurch sicher noch wichtige Ergebnisse erhalten werden könnten. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 63. 239—42. 1944. Leiden, Univ., Labor. für anorgan. u. physikal. Chemie.) REITZ

U. Hofmann und W. Höper, *Über die aktiven Stellen bei der Katalyse*. Thermaxruß besteht nach Glühen auf 1300° (I) aus kugelförmigen Körnern von etwa 3500 Å Durchmesser u. rund 10⁶ Graphitkrystallen von 30 Å Größe. Nach 24 std. Glühen bei 3000° (II) enthält jedes Korn bei gleicher Korngröße nur noch 1—3 Graphitkrystalle. Wie die Übereinstimmung der aus der Methylenblauadsorption gefundenen u. der aus der Korngröße berechneten Oberfläche zeigt, wirkt das Innere der Körner bei der Adsorption nicht mit. Bei gleicher Oberfläche von I u. II muß aber die Zahl der Atome an Krystallecken u. -kanten u. damit auch die Zahl der akt. Stellen in der Oberfläche von I 100—10 000mal größer sein als bei II. Jedoch zeigen I u. II bei der HBr-Synth. aus H₂ u. Br₂ bei 150° die gleiche „katalyt. Leistung“ (C. 1933. I. 1265) von 0,05 mMol HBr/gC u. Stunde. Es können daher bei der HBr-Synth. nur die in der Oberfläche der Graphitkrystalle n. gebundenen C-Atome wirksam sein. Die Bldg. des Bromgraphits (vgl. RÜDORFF, Z. anorg. allg. Chem. 245. [1941.] 383; C. 1941. I. 2362) spricht dafür, daß die Katalyse durch Aktivierung des Broms infolge Anlagerung an den Basisflächen der Graphitkrystalle bewirkt wird. (Naturwiss. 32. 225—26. Juli/Sept. 1944. Wien, TH, Inst. für anorgan. u. analyt. Chemie.) RÜDORFF

Heinz Born, *Berichtigung zur Arbeit „Zur Frage der Absorptionsmessung im Ultrashallgebiet“*. Es wird eine kurze Korrekturmitt. gegeben, die jedoch auf das Endergebnis der Arbeit des Vf. (Z. Physik 120. [1943.] 383; C. 1943. II. 3) ohne Einfl. ist. (Z. Physik 121. 754. 1943. Bad Reichenhall.) HAUFFE

Bernd Eistert, *Tautomerie und Mesomerie, Gleichgewicht und „Resonanz“*. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards, 1945. (204 S. m. Abb.) \$ 5,75.

G.M. Schwab, Handbuch der Katalyse. Bd. 3. Biokatalyse. Wien: Springer. 1941; Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1945. (622 S.) § 19.—

Anton Skrabal, Homogenkinetik, experimentelle und rechnerische Grundlagen der klassischen chemischen Kinetik homogener Systeme. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1945. (246 S.) § 4,75.

A₁. Aufbau der Materie.

J. M. Jauch, *Über die Mesonensfeld-Theorie des magnetischen Momentes des Protons und des Neutrons.* (Vgl. C. 1945. II. 939.) Es wird gezeigt, daß die Einführung einer Abschneidevorschrift (limiting process) im Zusammenhang mit DIRACS (DIRAC, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 180. [1942.] 1; C. 1942. II. 1658) Einführung einer zweiten Art von Feldoscillatoren mit negativer Energie zu einem konvergenten Resultat der magnet. Momente der schweren Teilchen führt, wenn man die pseudoskalare Theorie benutzt u. bis zu Gliedern zweiter Ordnung in der Kopplungskonstanten geht. (Physic. Rev. [2] 63. 334—41. 1/15. 5. 1943. Princeton Univ.) WITTBRODT

Mario Bunge, *Eine neue Darstellung von Typen von Kernkräften.* Es wird gezeigt, daß die physikal. Bedeutung u. bes. die räumlichen Symmetrieeigg. eines Syst. von Kernteilchen durch eine Darst. erklärt werden können, welche den Spin u. die Ladung (isotop. Spin) als Komponenten einer einzigen vierwertigen Variablen auffaßt. Dadurch werden die vier möglichen Quantenzustände eines Nucleon in nichtrelativist. Näherung erfaßt. Als Operatoren werden Matrizen mit vier Reihen u. Spalten verwendet, welche formal ident. sind mit denen in DIRACS Elektronentheorie. Entsprechend wird ein Nucleon durch einen Spinor von vier Komponenten beschrieben. In DIRACS Schreibweise ergeben sich 16 linear unabhängige Matrizen. Die räumlichen Transformationseigg. dieser Größen können abgeleitet werden aus der Tatsache, daß der Operator, der die Art des Teilchens beschreibt, ein Skalar ist, während der Spinoperator einen axialen Vektor darstellt. — In dieser Schreibweise enthalten die Operatoren der HEISENBERG u. MAJORANER Kraft den „Isotopenspin“ nicht mehr explizit. Jedoch erlaubt diese Theorie keinen Schluß darauf, ob für die relativist. Verallgemeinerung vier weitere Zustände (Anti-Proton u. Anti-Neutron) eingeführt werden müssen. (Physic. Rev. [2] 65. 249—50. 1/15. 4. 1944. La Plata, Argentinien, Inst. de Fisica.)

STEIN

O. Klein, *Über den Ursprung der kosmischen Strahlung.* MILLIKAN, NEHER u. PICKERING (Physic. Rev. [2] 61. [1942.] 397 u. [2] 63. [1943.] 234) haben versucht, die Entstehung der kosm. Strahlung durch Umwandlung der M. von Atomen der interstellaren Materie in Energie zu erklären. Da aber jegliche Anhaltspunkte für eine derartige Instabilität der Kerne im leeren Raum fehlen, schlägt Vf. eine Modifikation vor. Aus der Symmetrie zwischen positiver u. negativer Ladung, wie sie für Elektronen bekannt ist u. für Protonen aus theoret. Gründen vermutet wird, schließt er auf die Existenz einer neuen Art Materie, bei der alle Ladungen gerade das umgekehrte Vorzeichen haben. Beim Zusammentreffen mit gewöhnlicher Materie gibt es Kernverdampfungsprozesse oder die gesamte Massenenergie setzt sich in γ -Quanten u. Mesonen um. Da die „umgekehrte“ Materie spektroskop. nicht von der gewöhnlichen unterschieden werden kann, ist es möglich, daß wegen der oben erwähnten Symmetrie etwa die Hälfte aller Nebel aus dieser Materie besteht. Die interstellare Materie enthält dann eine Mischung beider Sorten, so daß energiereiche Mesonen u. Nucleonen gebildet werden können (10^9 eV). Die von AUGER entdeckten Schauer mit 10^{15} eV führt Vf. auf kleine Staubteilchen „umgekehrter“ Materie zurück, die in den obersten Schichten unserer Atmosphäre zerstrahlen. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 31, Nr. 14. 1—9. Juni 1944. Stockholm, Hochschulinst. für Mechanik u. math. Physik.)

HÖHLER

Marcel Schein und Julius Tabin, *Erzeugung von Mesonen durch ionisierende und nichtionisierende Strahlung.* Es werden Verss. mit einem Stratosphärenballon, in den 6 verschied. Zählrohranordnungen mit 4- u. 5fach Koinzidenzen eingebaut waren, beschrieben. Der Ballon erreichte eine Höhe, die einem Druck von 25 mm Hg (ca. 25 km) entsprach. — Beobachtet wurden: a) einzelne Mesonen, die durch eine nichtionisierende Strahlung in 2 cm Blei erzeugt wurden, b) Mehrfachzeugung von Mesonen durch ionisierende u. nichtionisierende Strahlung, c) Kaskadenschauer hinter 2 cm Blei, erzeugt durch Elektronen u. Photonen, d) Elektronenschauer hoher Energie. Die qualitativen Ergebnisse waren folgende: In einer Höhe entsprechend 30 mm Hg (1 Strahlungseinheit vom Gipfel der Atmosphäre) sind 47% der durchdringenden Teilchen von Schauern begleitet, die durch ionisierende Strahlung in 7 cm Blei erzeugt wurden. Die erzeugende Strahlung besteht wahrscheinlich aus Protonen. In Höhen über 14 km beträgt die Zahl der Mesonen, die durch eine nichtionisierende Strahlung in 2 cm Blei erzeugt werden, 28% der Intensität der durchdringenden Komponente. Die hierbei erzeugten Mesonen haben eine verhältnismäßig kleine Energie ($1-2 \cdot 10^6$ eV). Sie treten größtenteils einzeln auf (87%). Der Rest besteht aus Mesonen-Protonen-Paaren

Prakt. wurden hierbei nie Kaskadenschauer, die 2 cm Blei durchdringen konnten, beobachtet. (Physic. Rev. [2] 63, 223. 1/15. 3. 1943. Chicago, Univ.) WITTBRODT

A. Idanow, *Anomaler Kernzerfall durch kosmische Strahlen*. Vf. beobachtete Ende 1942 sogenannte anomale Kernzerfälle. Es wurden Schauer in Meeresspiegelhöhe aufgenommen, bei denen wahrscheinlich der vollständige Zerfall des Kerns in alle seine Komponenten eingetreten war. Energiespektren von Protonen derartiger Schauer zeigen, daß die meisten Protonen im Energiebereich von 2—3 MeV liegen. So zeigt eine Aufnahme 35 Spuren, die alle Protonen entsprechen u. daher dem Totalzerfall des Br-Kerns der Plattenschicht zuzuordnen sind. Die Mindestenergie des einfallenden Teilchens berechnet sich unter der Annahme, daß die emittierten Neutronen im Durchschnitt die gleiche Energie wie die Protonen besitzen, u. unter Berücksichtigung der Kernbindungsenergie zu etwa 900 MeV. Ein zweiter Schauer mit 50 Spuren ist dem anomalen Zerfall des Ag-Kerns zuzuschreiben. Die Mindestenergie des einfallenden Teilchens wäre hier 1300 MeV. Photonen, Elektronen u. Mesotronen kommen als einfallende Teilchen nicht in Frage, vielmehr müssen in der kosm. Strahlung in Meeresspiegelhöhe schwere Partikel der M. $m \approx 1$ u. der Energie $\sim 10^9$ eV vorhanden sein. (Nature [London] 154, 616—17. 11/11. 1944. Radium Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) SCHÖNE

Axel E. Lindh und Ake Nilsson, *Über ein Verfahren zur Erzeugung der K-Emissionslinien von Argon*. Das Verf. besteht in der Verwendung einer mit Argon betriebenen Ionenröhre mit einer Antikathode (Cu), die mit fl. Luft oder mit W. gekühlt war u. einer Kathode aus Al. Die Röntgenröhre wurde einem Vakuumpektrographen angeschlossen. Als Mittelwerte ergaben sich für Ar die folgenden Wellenlängen: $K_{\alpha 1} = 4183,17$ (X.E.), $K_{\alpha 2} = 4186,10$ u. $K_{\beta 1} = 3877,99$. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 31, Nr. 7. 10 Seiten. 1944. Upsala, Univ., Physikal. Inst.) GOTTFRIED

Ake Nilsson und Hilding Slätis, *Satelliten im K-Röntgenspektrum von Argon*. In einem Konkavkrystallspektrographen mit Kalkspatkrystall wurden mit Cu u. Pt als Antikathodenmaterial die Satelliten im K-Röntgenspekt. des Argons ausgemessen. Gefunden wurden die folgenden Wellenlängen: $K_{\alpha'}$ 4163,6 (X.E.); $K_{\alpha 3}$ 4160,2; $K_{\alpha 4}$ 4155,2; $K_{\beta'}$ 3874,17. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 31, Nr. 8. 16 Seiten. 1944.) GOTTFRIED

Axel E. Lindh und Ake Nilsson, *Über das K-Röntgenabsorptionsspektrum von Argon*. In einem Vakuumpektrographen mit einer Dispersion von 5,83 X.E. in dem untersuchten Winkelgebiet wurde mit der FeK_{α} -Linie als Bezugslinie das Absorptionsspekt. des Argon untersucht. Gefunden wurde, daß die Wellenlänge der Hauptkante K im Mittel 3862,88 X.E. beträgt. Die Kante liegt an der kurzwelligen Seite der $FeK_{\alpha 1}$ -Linie. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. B 31, Nr. 11. 5 Seiten. 1944. Upsala, Univ., Physikal. Inst.) GOTTFRIED

C. A. Coulson und W. E. Duncanson, *Molekulare Wellenfunktionen von Lithium*. Mit Hilfe der Meth. der mol. Bahnen wurde der Grundzustand des Li_2 diskutiert. Der gefundene Endenergiewert hatte einen Fehler von etwa 1,3%. Die Änderungen der Abschirmkonstanten bei dem Übergang vom atomaren zu dem mol. Zustand wurden besprochen u. empir. Regeln abgeleitet. Unter der Annahme, daß alle benutzten mol. Bahnen orthogonal sind, ergab sich, daß nicht ein so großer Elektronenaustausch zwischen inneren u. Valenzelektronen stattfindet, wie bisher angenommen worden war. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 181, 378—86. 28/7. 1943. Dundee, Univ. Coll. u. London, Univ. Coll.) GOTTFRIED

J. B. Green, *Die Spektren der Edelgase und ihre Zeemaneffekte*. Diskutiert wird der ZEEMAN-Effekt von Ne, Ar, Kr u. X vom Standpunkt des von SHORTLEY u. FRIED (Physic. Rev. [2] 54, [1938.] 749; C. 1939. I. 2135) angegebenen Kopplungsschemas. Berechnet wurden die Matrizen für diesen Typ der gegenseitigen Einww. u. ebenfalls die g-Faktoren der Umwandlungen zu den LS-Kopplungen für die p^2 -Konfigurationen. Hieraus wurden die PASCHEN-BACK-Effekte bestimmt u. mit den beobachteten Spektren verglichen; die Übereinstimmung war befriedigend. (Physic. Rev. [2] 64, 151—55. 1/15. 9. 1943. Columbus, O., State Univ., Mendenhall Labor. of Physics.) GOTTFRIED

Bengt E. Nilsson, *Einfluß des Druckes auf die Bandenspektren von CaD und AlD*. Untersucht wurde das Spekt. von CaD, wobei als Lichtquelle ein Bogen zwischen Ca u. Cu (4 Amp, 440 V) bei einem D_2 -Druck von 750 mm benutzt wurde. Das benutzte Gitter hatte eine Dispersion von 1,26 Å/mm. Nach 10std. Belichtung war das C-Bandensyst. gut entwickelt. Das C-Syst. hat den gleichen Endzustand wie das ungestörte B-System. Die Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. Weiter wurde das $^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$ -Syst. von AlD bei λ 4200 untersucht. Der Bogen brannte zwischen Al u. C bei 440 V u. 2,5 Amp bei einem D_2 -Druck von 2 at. Die Ergebnisse

sind tabellar. zusammengestellt. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. B 31, Nr. 4. 5 Seiten. 1944. Stockholm, Univ., Physikal. Inst.)

GOTTFRIED

R. W. Ditchburn und J. Tunstead, *Die kontinuierliche Lichtabsorption in Kaliumdampf*. Es wird zunächst eine neu konstruierte Absorptionsröhre zur Unters. von Metalldämpfen beschrieben. Es wurden Messungen der kontinuierlichen Absorption in K-Dampf bis in das Vakuumultraviolett durchgeführt. Es gelang eine Trennung der atomaren von der mol. Absorption. Bei kurzen Wellenlängen scheint die atomare Absorption sehr schnell anzuwachsen; sie ändert sich linear mit der Frequenz. Der Wert des Absorptionskoeff. an der Seriegrenze ist $1,2 (\pm 0,3) \cdot 10^{-20}$ qcm. Die Ergebnisse der atomaren Absorption stehen in Widerspruch mit der Theorie. Es wird angenommen, daß Austauscheffekte im Absorptionsprozeß für diese Diskrepanz verantwortlich zu machen sind. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 181, 386—99. 28/7. 1943. Dublin, Univ., Trinity Coll.)

GOTTFRIED

J. Ashkin und W. E. Lamb jr., *Das Fortschreiten der Ordnung in Kristallgittern*. Theoret. Behandlung des von ZERNIKE (vgl. Physica 7, [1940.] 565; C. 1940. II. 3446) aufgestellten Problems für das Fortschreiten des Ordnungszustandes in einer bin. Legierung. (Physic. Rev. [2] 64, 159—78. 1/15. 9. 1943. New York, Columbia Univ., Pupin Physics Labor.)

GOTTFRIED

J. Ashkin und E. Teller, *Statistiken von zweidimensionalen Gittern mit vier Komponenten*. Betrachtet wird ein zweidimensionales Quadrat. Netz, welches aus vier Arten von Atomen besteht, unter der Annahme, daß nur zwei nächste Nachbarn aufeinander einwirken u. daß es nur zwei verschied. Potentialenergien der gegenseitigen Einw. gibt, eine zwischen gleichen u. eine zwischen ungleichen Atomen. Es wurde gefunden, daß, wenn sich nur gleiche Atome gegenseitig anziehen, eine einfache Reziprozitätsbeziehung zwischen den Verteilungsfunktionen bei Paaren von Tempp. besteht, die reziprok mit einander in Beziehung stehen. Wenn die eine Temp. T nach Null strebt, strebt die andere T^x nach unendlich. Wenn man die Temp. weiter annimmt, daß nur ein CURIE-Umwandlungspunkt existiert, kann man die CURIE-Temp. zwischen T u. T^x festlegen. Die gefundene Reziprozitätsbeziehung für den Fall der Anziehung zwischen gleichen Atomen ist nicht gültig für den der Anziehung zwischen ungleichen Atomen. (Physic. Rev. [2] 64, 178—84. 1/15. 9. 1943. New York, Columbia Univ., Pupin Physics Labor.)

GOTTFRIED

Lewis S. Ramsdell, *Die Kristallstruktur des α -SiC, Typ IV*. Eine neue Modifikation des α -SiC hat nach THIBAUT eine rhomboedr. Elementarzelle mit $a_T = 17,68$ Å u. $\alpha = 99^{\circ}58'$. Die Raumgruppe ist R3m; Z = 7. Um den Vgl. mit den hexagonalen Typen des α -SiC zu ermöglichen, bezieht V_f die rhomboedr. Elementarzelle auf hexagonale Achsen mit $a_0 = 3,073$ Å u. $c_0 = 52,78$ Å. Diese Elementarzelle enthält 21 Formeleinheiten. Nur 5 Atomanordnungen stimmen mit der rhomboedr. Raumgruppe überein unter der Annahme, daß jedes Si-Atom tetraedr. von 4 C-Atomen u. jedes C-Atom von 4 Si-Atomen umgeben ist. Von diesen fünf Anordnungen gibt nur eine die beobachteten Intensitäten befriedigend wieder. Die Atomanordnung, bezogen auf das hexagonale Achsenkreuz, ist: 7 Si: 000,004 z, 006 z, 009 z, 0012 z, 0015 z, 0017 z. 7 C: 000 + p, 004 z + p, 006 z + p, 009 z + p, 0012 z + p, 0015 z + p, 0017 z + p. 7 Si: u. 7 C: $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3} +$ obige Koordinaten, 7 Si: u. 7 C: $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3} +$ obige Koordinaten $z = \frac{1}{212}$, $p = \frac{1}{28}$. (Amer. Mineralogist 29, 431—42. Nov./Dez. 1944. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan.)

ERBEN

D. Ionescu Bujor, *Die Struktur des Ammoniumchromates $(NH_4)_2CrO_4$* . II. Mitt. (I. vgl. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 78, [1931.] 1.) Mittels Ätzfiguren, LAUE-, Dreh-, Schwenk- u. WEISSENBERG-Aufnahmen wurden für $(NH_4)_2CrO_4$ monoklin domat. Symmetrie u. die Raumgruppe C_2^2 festgelegt. Die Elementarkörperdimensionen wurden gefunden zu $a = 6,15 \pm 0,03$ Å, $b = 6,30$ Å (2% Fehler), $c = 7,66 \pm 0,03$ Å, $\beta = 115^{\circ}13'$. In der Elementarzelle sind 2 Moll. enthalten. Die Struktur wurde mittels PATTERSON- u. zweidimensionaler FOURIER-Analyse festgelegt. Die folgenden Parameter werden angegeben: $Cr_I(x) = 0$ Å, $(y) = 0$ Å, $z = 0$ Å, Cr_{II} 4,12, 3,15, 3,53, O_I 0, 1,575, 1,20, O_{II} 0, 4,725, 1,20, O_{III} 1,60, 0,0, O_{IV} 4,48, 0, 6,52, O_V 3,09, 1,575, 3,85, O_{VI} 3,09, 4,725, 3,85, O_{VII} 3,67, 3,15, 1,78, O_{VIII} 5,55, 3,15, 5,065, NH_4 4,12, 0, 2,33, NH_4^{II} 1,645, 0, 4,85, NH_4^{III} 4,12, 3,15, 6,70 u. NH_4^V 0,88, 3,15, 3,485. Das Strukturgerüst des $(NH_4)_2CrO_4$ besteht aus zwei parallelen Reihen von CrO_4 -Tetraedern, die durch (001)-Ebenen getrennt sind. Die zwei parallelen Reihen von $Cr_I O_4$ - u. $Cr_{II} O_4$ -Tetraedern sind nur durch die elektrost. Valenzen $NH_4^+ - O^-$ gebunden. Der kürzeste Cr—O-Abstand beträgt 1,60 Å, der kleinste O—O-Abstand innerhalb des CrO_4 -Tetraeders 2,75 Å. Der kleinste Abstand O— NH_4 beträgt 2,60 Å, der $NH_4 - NH_4$ 3,39 Å u. der Cr— NH_4 2,97 Å. Die Struktur erfüllt die PAULINGschen u. die Atomradien-Bedingungen u. erklärt ebenfalls zufriedenstellend die Eig. der Kristalle. — Durch elektronenmikroskop.

Unters. war es möglich, Krystalle kleiner als $0,4 \mu$ u. dünner als $0,04 \mu$ zu beobachten u. hieraus den Schluß zu ziehen, daß die Krystalle des $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, die eine C_2 -Symmetrie besitzen, tatsächlich aus leistenförmigen nach (011) u. (0 $\bar{1}1$)-Ebenen gestreckten Keimen zusammengesetzt sind, die eine niedrigere Symmetrie aufweisen. (Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 105, 364—83. Sept. 1944. Berlin-Dahlem, KWI für Silicatsforschung, u. Bukarest, Univ., Mineralog. Inst.)

GOTTFRIED

Lennart Silfverberg, *Präzisionsbestimmung der Gitterkonstante von Topas 101*. Mittels AgK_α -Strahlung wurde von der Fläche 101 des Topas in einem Präzisionstubusspektrometer nach der Umlegemeth. die Gitterkonstante bestimmt. Es ergab sich zu $1352,902 \text{ \AA}$. mit einem Fehler von $0,02\%$. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. B 31, Nr. 10, 6 Seiten. 1944. Upsala, Univ., Physikal. Inst.)

GOTTFRIED

G. Menzer, *Struktur und Optik des Agricolits, $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$* . Untersucht wurden zwei Krystalle, einer von Schneeberg i. S. u. der andere von der Grube Stamm Asser am Grant. Die Röntgenaufnahmen ergaben, daß das Mineral der Krystallstruktur nach ident. ist mit dem kub. Eulytin; es ist lediglich eine radialfaserige Abart des letzteren. Die Gitterkonstante beträgt $a = 10,278 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Die Agricolitstengel haben die Richtung [111] zur Faserachse. Sie sind in drei infolge ihrer Spannungsdoppelbrechung erkennbare Felder eingeteilt, die sich gegeneinander durch $\{110\}$ -Felder abgrenzen. Die einzelnen Felder sind opt. zweiachsig positiv mit $2V = 80 \pm 10^\circ$. Opt. Achsenebene ist in jedem Fall diejenige (110) -Fläche, die das Feld in zwei symm. Hälften teilt. Die Richtung n_p verläuft daher parallel einer [110]-Kante; die Richtung n_o fällt prakt. mit einer Würfelkante zusammen. Die maximale Doppelbrechung ist $0,0015 \pm 0,0002$. (Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 106, 34—49. Febr. 1945. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Max-Planck-Inst.)

GOTTFRIED

W. O. Milligan, *Röntgen- und Elektronenbeugungsuntersuchungen von kolloidalen Stoffen*. Röntgenograph. u. mittels Elektronenbeugungsaufnahmen wurden untersucht die Hydroxyde von Al, Ti, Fe, V, Ga, Sc, In u. einiger seltenen Erden sowie Zeolith, bas. Cuprisulfate, Arsentrisulfid, Kupfersulfide u. einige Schwermetall-Eisen-cyanide im koll. Zustand. Ganz allg. wurde festgestellt, daß die Hydroxyde u. koll. Salze aus kleinen, krystallinen Teilchen des einfachen oder hydratisierten Oxyds bzw. aus einfachen Salzen bestehen. (Physic. Rev. [2] 64, 314, 1/15. 11. 1943. Houston, Tex., Rice Inst.)

GOTTFRIED

Millard F. Manning, *Elektronenenergiebänder in raumzentriertem Eisen*. Es wird über die Berechnung der Elektronenenergiebänder in raumzentriertem Eisen mit Hilfe der Meth. von WIGNER-SEITZ-SLATER berichtet. Es gibt zwei vollständig u. vier teilweise besetzte Bänder. Die beiden untersten vollständig besetzten Bänder sind für die Kohäsion, die nächsten drei teilweise besetzten Bänder für den Ferromagnetismus u. das höchste für die elektr. Leitfähigkeit verantwortlich. Die Breite der besetzten Bänder ist ca. 0,8 Rydberg, aber die D. der Zustände ist von merklicher Größe nur im Bereich von ca. 0,4 Rydberg in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen aus Röntgenemissionsbanden. Die D. der Zustände wird berechnet als Funktion der Energie u. verglichen mit den entsprechenden Resultaten von GREENE für flächenzentriertes Eisen. Es ergeben sich beim höchsten Energieniveau 17 Elektronen pro Atom pro Rydberg für raumzentriertes Eisen. Diese höhere D. ist verantwortlich dafür, daß raumzentriertes Eisen ferromagnet. ist, dagegen flächenzentriertes nicht. Die spezif. Wärme der Elektronen, die bei raumzentriertem Eisen ebenfalls größer ist als bei flächenzentriertem, ist schließlich auch für die starke Wärmeentw. beim Übergang von der flächen- zur raumzentrierten Struktur verantwortlich. (Physic. Rev. [2] 63, 190—202. 1/15. 3. 1943. Pittsburgh, Pa., Univ.)

WITTBRODT

Jack B. Greene und Millard F. Manning, *Elektronenenergiebänder in flächenzentriertem Eisen*. Es wird über die Berechnung von flächenzentriertem Eisen mit Hilfe der Meth. von WIGNER-SEITZ-SLATER berichtet. Es gibt zwei vollständig u. vier teilweise besetzte Bänder. Die Besetzungsdichte wird als Funktion der Energie berechnet. Bei Besetzung der höchsten Energiestufe beim absol. Nullpunkt ergaben sich 11,4 Rydberg-Einheiten pro Atom. Die Ergebnisse werden benutzt, um die mittlere FERMI-Energie als Funktion der Gesamtzahl der Valenzelektronen zu berechnen. Um den Ferromagnetismus von Ni u. Co zu erklären, wird die Änderung der FERMI-Energie als Funktion der Zahl des nicht abgesätt. Spins berechnet. Schließlich wird noch die spezif. Wärme der Elektronen bestimmt, sie stimmt ziemlich gut, bis auf eine Differenz von 3 R, mit dem Experiment überein. (Physic. Rev. [2] 63, 203—10. 1/15. 3. 1943. Pittsburgh, Pa., Univ.)

WITTBRODT

S. D. Muzaffar und Ram Chand, *Das Gleichgewicht des ternären Systems Wismut-Blei-Zinn*. In diesem Syst. wird ein tert. Eutekticum mit 55% Bi, 43% Pb u. 2% Zn

gebildet. Sein E. liegt bei 124°. Bei Zugabe von 10—15% oder mehr Zn zu den mischbaren bin. Legierungen von Bi u. Pb werden die dabei gebildeten tern. Legierungen unmischbar. (J. Amer. chem. Soc. 66, 1374—80. Aug. 1944. Lahore, India, Univ. of the Punjab.)

SCHÖNE

Herbert Arthur Stuart, Molekülstruktur. Bestimmung von Molekülstrukturen mit physikalischen Methoden. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1945. (398 S. m. Abb.) \$ 8,50.

—, Atomic age opens. New York: Pocket Books. 1945. (252 S. m. Abb. u. Diagr.) \$ 0,25.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

M. J. Druyvesteyn und F. M. Penning, *Der Mechanismus der elektrischen Entladung in Gasen bei kleinem Druck*. Druckfehlerberichtigungen zu der von den Vff. in Rev. mod. Physics 12, [1940.] 87 (C. 1941, I. 3342) veröffentlichten Arbeit. (Rev. mod. Physics 13, 72—73. Jan. 1941. Eindhoven, Holland, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Natuurkundig Labor.)

BARZ

B. Davydov, *Der elektrische Zusammenbruch und die kumulative Ionisation*. Bei der Berechnung des Gleichgewichtes zwischen der Stoßionisation u. der Rekombination in einem homogenen elektr. Feld auf Grund der kumulativen Ionisation wurden drei mögliche Gleichgewichtswerte für die Anzahl der freien Elektronen erhalten. Trägt man die Anzahl der freien Elektronen gegen die Feldstärke graph. auf, so erhält man eine S-förmige Kurve. Der Zusammenbruch wird interpretiert als ein plötzlicher Übergang von dem unteren Zweig der Kurve nach dem oberen. Ein Ausdruck für die Feldstärke des Zusammenbruchs gibt die Größenordnung richtig wieder. In einem gewissen Gebiet von Stromdichten existieren keine stabilen homogenen Lsgg. u. ist der Strom konzentriert in Form einer engen Kanalentladung — einer positiven Säule. Für die Verteilung der freien Elektronen in ihrem Querschnitt wurde eine nichtlineare Differentialgleichung erhalten. (Physic. Rev. [2] 64, 156—58. 1./15. 9. 1943. Leningrad, Akad. der Wiss.)

GOTTFRIED

H. Schaefer und W. Walcher, *Negative Ionen in Braunschen Röhren und ihr Zusammenhang mit dem Oxydkathoden-Mechanismus*. Der von Oxydkathoden ausgehende Ionenstrahl wurde massenspektroskop. analysiert u. ein Vgl. der Ionenkomponenten verschiedenartiger Kathoden vorgenommen. Bei der Oxydkathode treten am intensivsten die H⁻, CH⁻, OH⁻, O₂⁻ u. die Cl⁻-Ionen auf; daneben wurden noch 11 schwächere Ionenarten beobachtet. Es wird auf einen einheitlichen Entstehungsort der Ionen gefolgert, der für die meisten Ionen die Kathodensubstanz ist, während für die OH⁻-Ionen auch der Gasraum in Frage kommt, indem H₂O-Moll. aus dem Gasraum auf die Kathodenoberfläche geraten u. von dort als negative OH⁻-Ionen wieder emittiert werden. Ferner wurde der Zusammenhang zwischen der O₂⁻-Emission u. der Elektronenemission der Kathode während der Aktivierung untersucht u. durch eine Vorstellung vom Formierprozeß gedeutet: Danach besteht die Aktivierung der Kathode darin, daß Ba⁺-Ionen auf Grund der therm. Dissoziation im BaO ihren regulären Platz im BaO-Gitter verlassen u. an bevorzugten Stellen adsorbiert werden, wodurch sie den Charakter einer elektronenliefernden „Störstelle“ annehmen. Es wurden ferner Annahmen über den Transport der negativen Ionen vom Herkunftsort in der Kathoden. substanz bis zur Kathodenoberfläche gemacht. (Z. Physik 121, 679—701. 1943. Göttingen.)

HAUFFE

Irena Gimpel und Owen Richardson, *Die Emission von Sekundärelektronen von Metallen, die durch Primärelektronen kleiner Energie angeregt werden*. Vorliegende Arbeit beschreibt eine neue Meth. u. App. zur Messung der Sekundärelektronenemission von nicht gasförmigen Stoffen. Vff. besprechen die durch Primärelektronen von sehr kleiner Energie erzeugte Sekundäremission. Es wird ein definierter Strahl von Primärelektronen in geeigneter Weise gegen das Zentrum des zu untersuchenden Materials gerichtet, das durch eine konzentrierte leitende Kugel umgeben ist, welche die von der Oberfläche des Materials ausgehenden Sekundärelektronen auffängt. Diese Anordnung gestattet eine Messung der Differenz des Kontaktpotentials während des experimentellen Verlaufs, ohne durch äußeren Eingriff die Natur u. Zus. der Oberfläche der zu untersuchenden Substanzen zu verändern. Diese Meth. wird am Beispiel des reinen gasfreien Kupfers mit Primärelektronen untersucht, deren Energie bis zu den tiefsten prakt. mit Wolfram erreichbaren Werten geht (ca. 0,35 eV bei 2000° K). Für die Primär- wie für die Sekundärelektronen wird die Energieverteilung angegeben, deren Werte prakt. gleich sind. — Hieraus leiten die Vff. folgendes ab: 1. die Sekundärelektronen sind nur reflektierte Elektronen, 2. der Reflexionskoeff. verändert sich nur unwesentlich mit der Energie der Elektronen. Ferner wird gezeigt, daß durch elektr. Felder niemals die Elektronenenergie einer therm. Ionenquelle kleiner als 2 kT werden kann. Berechnungen des Reflexionskoeff. von einigen Volt bis herab zu 2 kT ergeben

einen Durchschnittswert von ca. 0,24. Mit Sicherheit konnte keine Änderung des Zahlenwertes des Reflexionskoeff. festgestellt werden außer einem, vermutlich realen, geringfügigen Absinken bei 2 kT zu einem Minimum bei ca. 2 kT + 0,5 eV u. einem anschließenden schwachen Ansteigen. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 182, 17—47. 6/9. 1943.) HAUFFE

M. Kornetzki, *Über die Dämpfung mechanischer Schwingungen durch magnetische Hysterese*. Die durch eine von außen angelegte homogene, mechan. Spannung verursachte Änderung der Magnetisierungsverteilung in den WEISSschen Bezirken zeigt nach dem Entlasten eine Remanenz, die bei cycl. Belastung einen dauernden Energieverlust, also eine Schwingungsdämpfung, verursacht. Dieser Energieverlust wird abgeschätzt u. die Remanenz bestimmt. Aus der Remanenz wird nach dem magnet. RAYLEIGH-Gesetz der Energieverlust u. damit die Schwingungsdämpfung berechnet. Die abgeleitete Gleichung zeigt, daß diese magnetomechan. Dämpfung mit der Schwingung ansteigt, daß sie ferner proportional der RAYLEIGHschen Hysteresekonstanten u. der dritten Potenz des Verhältnisses von Sättigungsmagnetostriktion zu Sättigungsmagnetisierung sein sollte. Die mittels der aufgestellten Gleichung berechneten Dämpfungswerte stimmen größenordnungsmäßig mit vorliegenden Meßwerten überein. Aus der Gleichung folgt, daß eine Werkstoffbehandlung, welche die RAYLEIGHsche Hysteresekonstante herabsetzt, auch die magnetomechan. Dämpfung vermindern muß. (Z. Physik 121, 560—73. 1943. Berlin, Siemens u. Halske.) HAUFFE

Heinz Koppe, *Eine Näherungsmethode zur Berechnung der magnetischen Suszeptibilität*. Vf. berechnet die Suszeptibilität unter Zugrundelegung der Eigenfunktion des Wasserstoffs im Magnetfeld. Wendet man auf diese Eigenfunktionen die Störungsrechnung zur Berücksichtigung der COULOMB-Wechselwrg. zwischen den Elektronen an, so erhält man für die Suszeptibilität außer dem bekannten Mittelwert der Störungsenergie im Magnetfeld noch einen Zusatzterm, durch den die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten verbessert wird. Im Anschluß wird die so erhaltene Eigenfunktion zur Berechnung der Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität u. des Einfl. eines elektrost. Krystallfeldes herangezogen. (Z. Physik 121, 614—28. 1943. Berlin-Adlershof.) HAUFFE

K. M. Koch, *Große Barkhausen-Sprünge in tordierten, von Wechselstrom durchflossenen Drähten*. Vf. schiebt durch einen tordierten Eisen- oder Nickeldraht einen Wechselstrom beliebiger Frequenz, wobei er den Draht gleichzeitig einem allmählich anwachsenden magnet. Längsfeld aussetzt. Hierbei erfolgt ein Anstieg der longitudinalen Magnetisierung in großen Sprüngen, die mit der Wechselfrequenz synchron sind. Der Effekt läßt sich in Analogie mit dem SIXTUS-TONKS-Effekt durch die Annahme erklären, daß die zirkuläre Magnetisierung infolge der Torsionsspannung die Keime für die longitudinale Magnetisierung liefert u. daß ein großer Sprung der Magnetisierung jeweils die gesamten Keime verbraucht, so daß die Sprünge in der Frequenz der keim-erzeugenden zirkulären Magnetisierung erfolgen müssen. (Z. Physik 122, 706—13. 1944. Wien, Inst. für wiss. u. techn. Kinematographie.) HAUFFE

L. G. Longworth, *Studien über bewegte Grenzflächen in Salzmischungen*. Die früher vom Vf. durchgeführten Unters. über bewegte Grenzflächen (vgl. J. Amer. chem. Soc. 57, [1935.] 1185; C. 1936, I. 27) waren auf Lsgg. von zwei bin. Salzen beschränkt, die ein gemeinsames Ion hatten u. in welchen die ungleichen Ionen sehr unterschiedliche Beweglichkeiten zeigten. Nur unter diesen Bedingungen waren die Grenzflächen genügend scharf ausgebildet, um mit einfachen opt. Einrichtungen festgestellt werden zu können. Mit Hilfe des neuen Verf. (vgl. TISELIUS, Trans. Faraday Soc. 33, [1937.] 524; C. 1938, I. 1625; LONGWORTH, J. Amer. chem. Soc. 65, [1943.] 1755), bei welchem die Refraktionsgradienten in den Grenzgebieten photograph. mit der Schlieren-Untersuchungskamera während der wesentlich konvektionsfreien Elektrolyse bei 0° in der TISELIUS-Zelle bestimmt werden, konnten Mischungen von mehreren Ionenarten mit ähnlichen Beweglichkeiten studiert werden. Untersucht wurden Systeme, die bis zu sechs in ihrer Beweglichkeit wenig voneinander verschied. Ionenarten enthielten. Es wird gezeigt, daß unter Ausschaltung störender Effekte, die durch Konvektion u. Schwerkraft hervorgerufen werden, beim Durchgang eines elektr. Stromes allg. eine anfängliche scharfe Grenze zwischen zwei Elektrolyt-lsgg., die n Arten von Ionen enthalten, in nicht mehr als n—1 verschied. Grenzflächen aufgeteilt wird, wovon sich jede mit verschied. Geschwindigkeit fortbewegt. Die Grundgleichung für die bewegte Grenzfläche $\Delta T_i / \Delta C_i = V$ (V = Verschiebung der Grenzfläche, T = Überföhrungszahl, C = Konz.) ist in ihrer Gültigkeit für alle Fälle nachgewiesen worden, bei welchen genaue Daten von Überföhrungszahlen bekannt waren. Die verwickelteren Grenzflächen-aufnahmen, die für verschied. Systeme wieder-gegeben sind, werden nach einer Theorie von DOLE (vgl. nachst. Ref.) unter der

Annahme ausgelegt, daß die relativen Ionenbeweglichkeiten unabhängig von der Konz. sind. Für alle untersuchten Fälle wird gezeigt, daß eine Grenzfläche nur dann stationär bleiben kann, wenn alle Ionenarten in den gleichen relativen Verhältnissen auf beiden Seiten vorhanden sind. Andererseits können bei einer bewegten Grenzfläche keine zwei Arten von Ionen in dem gleichen Verhältnis auf beiden Seiten vorhanden sein, wenn nicht ihre Beweglichkeiten ident. sind. Die erhaltenen Resultate ergeben eine weitere Bestätigung für die Theorie von bewegten Grenzflächen. Zusammen mit der Theorie von DOLE bilden sie eine Grundlage für die quantitative Auslegung der Aufnahmen, die bei der elektrophet. Analyse von Proteingemischen erhalten worden sind. (J. Amer. chem. Soc. 67, 1109—19. Juli 1945. New York, N. Y., Rockefeller Inst.)

MENZEL

Vincent P. Dole, *Eine Theorie bewegter Grenzflächen, die durch starke Elektrolyte gebildet werden.* (Vgl. vorst. Ref.) Vom Vf. wird eine Theorie für die mathemat. Behandlung bewegter Grenzflächen entwickelt für den Fall, daß ein elektr. Strom durch eine anfängliche scharfe Grenze zwischen zwei Elektrolytlsgg. willkürlicher Zus. hindurchgeht. Wie LONGSWORTH (vgl. vorst. Ref.) experimentell gezeigt hat, verursacht der Stromdurchgang hierbei Konzentrationsveränderungen; aus einer ursprünglichen Grenzfläche wird so ein Syst. verschied. Grenzflächen gebildet. Die vom Vf. gegebene Ableitung beschränkt sich auf Systeme starker Elektrolyte, da bei ihnen die relativen Ionenbeweglichkeiten durch das ganze Syst. als konstant angenommen werden können. Nach dieser Theorie läßt sich die Grenzflächenbewegung u. die Konz. der Lsgg. zwischen den Grenzflächen vorherbestimmen, wenn störende Effekte therm. u. gravitator. Konvektion ausgeschaltet werden. (J. Amer. chem. Soc. 67, 1119—26. Juli 1945. New York, N. Y., Rockefeller Inst.)

MENZEL

R. H. Stokes, J. M. Stokes und R. A. Robinson, *Thermodynamische Untersuchung zweiwertiger Metallhalogenide in wässriger Lösung.* X. Mitt. *Die osmotischen und Aktivitätskoeffizienten von Zinkbromid.* (IX. vgl. ROBINSON, C. 1943, I. 1142.) Mit Hilfe isopiester. Dampfdruckmessungen u. unter Benutzung von Pt-Schalen an Stelle der früher benutzten u. zu fehlerhaften Werten führenden Ag-Schalen wird der Aktivitätskoeff. von ZnBr₂ bei 25° in einem Konzentrationsbereich von 0,1—17 mol. bestimmt. Die erhaltenen Werte stimmen mit denjenigen, die auf Grund von EK.-Messungen erhalten wurden, nicht befriedigend überein. Die Kurve für die osmot. Koeff. zeigt bei Konz. zwischen 0,7 u. 3 mol. einen Knick, der auf die Bldg. von Komplexsalzen zurückgeführt werden kann. (Trans. Faraday Soc. 40, 533—37. Dez. 1944. Auckland, Neu-Seeland, Univ.)

HENTSCHEL

K. Clusius und W. Schanzer, *Zur Elektrolyse deuteriumhaltiger Fettsäuren.* V. Mitt. *Der Mechanismus der Methanbildung bei der Elektrolyse der Essigsäure.* (IV. vgl. KRUTS, Z. physik. Chem., Abt. A 191, [1942.] 301; C. 1943, I. 1366.) Bei kleinen Stromdichten von 0,010 Amp/qcm abwärts tritt bei der Elektrolyse an der Anode neben Äthan auch Methan auf. Mit Hilfe von schwerem Wasserstoff wird festgestellt, daß an der Entstehung des Methans das Lösungsm. unbeteiligt ist. Die Methanbldg. erfolgt dadurch, daß die Methylgruppe einer Essigsäuremolekel eine C—H-Bindung einer zweiten Essigsäuremolekel sprengt u. sich zu Methan hydriert. An Stelle der das fehlende H-Atom liefernden Essigsäure können andere organ. Verb., z. B. C₂H₅OH oder CH₃OH treten. Hierbei wird stets nur kohlenstoffgebundener Wasserstoff angegriffen. Die Peroxydtheorie vermag diese Beobachtungen nicht zu erklären. Dagegen wird die Annahme, daß freie Methylradikale als Zwischenprodd. auftreten, allen Tatsachen gerecht. Bei hohen Stromdichten, wo auch große Methylkonz. auftreten, verläuft die anod. Rk. überwiegend nach CH₃COO' → CH₃COO + e⁻, CH₃COO → CH₃ + CO₂ + ~ 10 kcal, 2CH₃ → C₂H₆ + 94 kcal. Bei sinkenden Stromdichten tritt diese Rk. immer mehr zurück, um der energet. ungünstigeren Folge CH₃ + CH₃COOH → CH₄ + CH₂COOH + ~ 6 kcal oder CH₃ + C₂H₅OH → CH₄ + C₂H₄OH + ~ 6 kcal Platz zu machen. Die dehydrierten organ. Reste werden anod. zu W. u. CO₂ verbrannt. Auf die energet. ausgezeichnete Stellung des vierten Wasserstoffatoms im Methan, die den vorliegenden Mechanismus überhaupt erst ermöglicht, wird nachdrücklich hingewiesen. (Z. physik. Chem., Abt. A 192, 273—91. Sept. 1943. München, Univ., Inst. für physikal. Chem.)

HAUFFE

E. Briner und E. Löwy, *Untersuchungen über mit Wechselstrom überlagerte Gleichstromelektrolyse.* IV. Mitt. *Beobachtungen über das Verhalten blanker Platinanoden bei der Elektrolyse von Lösungen zur Darstellung von Perborat.* (Vgl. C. 1943, II. 892.) Im Gegensatz zu den Ergebnissen früherer Unters. über die Ozonausbeute (in H₂SO₄-Lsgg.) bei mit Wechselstrom verschied. Frequenz überlagert Gleichstromelektrolyse führt dieses Verf. bei der Anwendung auf alkal. Na-Borat-Lsgg. zu keiner Ausbeute-steigerung. Mit Anstieg der Wechselstromstärke fallen die Ausbeuten an akt. O

zuerst wenig, dann immer mehr ab. Sie erreichen bei einer Frequenz von 11 Hz den Wert 0, sobald der Wechselstrom eine über diejenige des Gleichstroms hinausgehende Stärke annimmt. Bei den höheren Wechselstromfrequenzen— 33, 50 u. 1800 Hz— wird die ausbeutevermindernde Wrkg. des Wechselstroms in zunehmendem Maße schwächer. Gleichzeitig mit dem Abfall der Ausbeute auf 0 bildet sich ein rotbrauner Anodenfilm aus. Die Verhältnisse liegen somit umgekehrt wie bei der Verwendung von Zn-Anoden, bei denen die Ausbildung eines Oberflächenfilms für die Bldg. von akt. O wesentlich ist. (Helv. chim. Acta 28, 337—44. 15/3. 1945. Genf, Univ.) HENTSCHEL

Erich Lange, *Polarisationseinflüsse auf Voltapotentiale von Reifschichten*. I. Mitt. *Theoretische Gesichtspunkte zu den verschiedenen Polarisationsarten*. Anknüpfend an früher ausgeführte Modellverss. sind je nach der Leitfähigkeit bes. der an die Reifschicht grenzenden Luftphase verschied. Vorzeichen der Polarisationsinfl. auf eine wachsende Reifschicht zu erwarten. Die Entscheidung darüber, ob eine einzige dieser einfachen Polarisationsarten unter gegebenen Versuchsbedingungen vorliegt, oder ob etwa Anzeichen für das Zusammenwirken mehrerer einfacher Arten vorhanden sind, hängt von folgenden Faktoren ab: Der genauen Kenntnis der Natur der beteiligten Phasen, der Art vorhandener beweglicher Ladungsträger, den spezif. Widerständen u. DEE., der Stärke der mit der Bewegung der Ladungsträger verbundenen Hemmungen, der Mitbeteiligung therm. u. chem. Energien außer den rein elektr. Kräften u. schließlich auch von der Diffusionsgeschwindigkeit etwaiger elektroneutraler Stoffe. (Meteorol. Z. 60, 154—61. Mai 1943. Erlangen, Univ., Physikal.-chem. Inst.) HENTSCHEL

A₂. Thermodynamik. Thermochemie.

A. L. Clark und L. Katz, *Die thermodynamischen Flächen des Wassers*. Es wurden dreidimensionale Diagramme für die thermodynam. Eig. des W. konstruiert, die alle Zustände anzeigen. Das erste, das „PVT-Diagramm“, zeigt die Werte für Druck, Vol. u. Temp. des W. in festem, fl. u. gasförmigem Zustande an u. benutzt dazu die Werte von BRIDGMAN (Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 47, [1912.] 13). Das zweite stellt eine Verbesserung des Modells von GIBBS dar, bei der die neueren Werte benutzt sind. Es hat Vol., Entropie u. innere Energie des W. als Koordinaten u. umfaßt bes. die Bereiche um den Tripelpunkt u. die krit. Punkte von W., Dampf u. Eis. Es werden außerdem Vgl. mit den von KAMMERLINGH ONNES, BOYNTON, ZEMANSKY u. MAXWELL hergestellten Modellen angestellt. — 4 Abb. (Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III [3] 33. 59—71. Mai 1939.) KALIX

Ahlhorn Wheeler, *Beitrag zur Theorie der Flüssigkeiten*. Für den einfachsten Typ eines fl. Syst., einer linearen Kette von Moll. mit willkürlichem Potential der gegenseitigen Einw. zwischen nächsten Nachbarn wurden die Verteilungsfunktion konstruiert u. die thermodynam. Eig. für die Potentialfunktionen des LENNARD-JONES-Typs berechnet. Man erhält ein exponentielles Integral über den Koordinatenraum; dieses Integral gibt direkt die freie GIBBSsche Energie. (Physic. Rev. [2] 64, 188. 1/15. 9. 1943. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) GOTTFRIED

Horace Russell jr., D. R. V. Golding und Don M. Yost, *Die Wärmekapazitäten, die Umwandlungs-, Schmelz- und Verdampfungswärmen, der Dampfdruck und die Entropie von 1.1.1.-Trifluoräthan*. $\text{CH}_3\text{-CF}_3$ wurde durch fraktionierte Dest. gereinigt u. hatte dann einen F. von $161,80 \pm 0,02^\circ \text{K}$. Die mol. Wärmekapazität sowie die übrigen thermodynam. Daten wurden in dem Temp.-Bereich von $13\text{—}226^\circ \text{K}$ bestimmt. Die Wärmekapazität steigt mit wachsender Temp. bis etwa $155,8^\circ \text{K}$ an, nimmt dann stark zu u. erreicht bei 158°K wieder niedrige Werte. Hieraus folgt, daß eine Umwandlung mit relativ geringer latenter Wärme auftritt; das Maximum der Wärmekapazität liegt bei $156,35 \pm 0,1^\circ \text{K}$ u. wird als Umwandlungspunkt angenommen. Die Umwandlungswärme wurde zu $70,92 \text{ kcal/Mol}$ bestimmt. Die Schmelzwärme ergab sich zu $1480 \pm 75 \text{ kcal/Mol}$. Aus den Dampfdruckmessungen zwischen $173,614^\circ \text{K}$ u. $225,790^\circ \text{K}$ wurde als Siedepunkt $225,855^\circ \text{K}$ gefunden. Messungen der Verdampfungswärme bei $224,40^\circ \text{K}$ u. $0,9339$ at ergaben 4582 u. 4583 kcal/Mol mit einem Fehler von $\pm 5 \text{ cal/Mol}$. Die Entropie des Gases bei $224,40^\circ \text{K}$ u. $0,9330$ at beträgt $63,95 \pm 0,10$, die bei $298,16^\circ \text{K}$ u. 1 at $66,87 \pm 0,15 \text{ kcal/Grad/Mol}$. Aus dem RAMAN-Spektr. wurde als Entropie bei $224,40^\circ \text{K}$ u. $0,9330$ at $62,48 \pm 0,10 \text{ kcal/Grad/Mol}$ bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 66, 16—20. Jan. 1944. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crellin Laborr. or Chem.) GOTTFRIED

Oswald Kubaschewski, *Zur Thermochemie von Legierungen*. XI. Mitt. *Schmelzwärme, Schmelzentropie und Ordnungszustand einiger Gold- und Silberlegierungen*. (X. vgl. KUBASCHEWSKI u. SCHNEIDER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, [1943.] 261; C. 1944. I. 1273.) Zwischen Raumtemp. u. Temp. unterhalb u. oberhalb des F. werden durch calor. Best. der Wärmeinhalte die Schmelzwärmen folgender inter-

metall. Phasen ermittelt: β -Au/Zn, ε -Au/Zn, γ -Ag/Zn, ε -Ag/Zn, β -Au/Cd, ε -Ag/Cd, AuSn u. AuPb₂. Gleichzeitig werden die Schmelzentropien u. die Differenzen aus den Schmelzentropien der Legierungen u. denjenigen der entsprechend zusammengesetzten, unverbundenen Metallgemische zusammengestellt. Die Differenz dieser letzten Größen bezeichnet man als Unordnungsanteil der Schmelzentropie, die ein Maß für den Ordnungszustand der betreffenden Legierung beim F. darstellt, wobei einer vollständig ungeordneten Legierung der Wert Null u. einer vollständig geordneten Legierung, z. B. bei der Zus. AB, der Wert von 1,33 cal/Grad zukommen. So konnten vom Vf. die Angaben der Literatur, nach denen die intermetall. Phasen ε -Au/Zn, ε -Ag/Zn u. ε -Ag/Cd mit vollständig regelloser Atomverteilung kristallisieren, bestätigt werden. Für AuZn wurde eine teilweise Ordnung gefunden (Wert des Unordnungsanteiles der Entropie = $0,56 \pm 0,25$ cal/Grad). Für die bei tieferen Temp. mindestens teilweise geordneten Phasen γ -Ag/Zn u. AuCd muß nach den vorliegenden Ergebnissen nahe dem F. vollständige Unordnung angenommen werden. AuSn u. AuPb₂ sind nach dem thermochem. Befund weitgehend geordnet. (Z. physik. Chem. 192, 292—308. Sept. 1943. Stuttgart, KWI für Metallforschung, Inst. für physikal. Chem. der Metalle.) HAUFFE

Hans List, Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1945. (131 S.) § 4, —.

A₄. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

J. C. Aherne und J. Reilly, *Die Beständigkeit einer Emulsion durch Zusatz von Monawachs*. (Vgl. C. 1945. II. 6.) Unter Zugabe von aus Torf gewonnenem „Monawachs“ als Emulgator werden Emulsionen von W. in Paraffinöl hergestellt, wobei die Wasserzugabe in kleinen Portionen erfolgt u. dazwischen kurze Zeit kräftig geschüttelt wird. Derartig hergestellte Emulsionen sind zwar mechan. sehr wenig stabil u. können schon durch Auflegen eines Deckgläschens zur Coalescenz gebracht werden. Wie jedoch die mkr. Auszählung der Tröpfchen nach entsprechender Verdünnung der Emulsion u. die aus den erhaltenen Werten gezeichnete Größenverteilungskurve ergeben, sind nach 15 u. 60 Tagen Alterung keine wesentlichen Unterschiede festzustellen, so daß derartige Emulsionen trotz ihrer hohen mechan. Empfindlichkeit bei ungestörtem Stehenlassen eine recht gute Beständigkeit aufweisen. (Trans. Faraday Soc. 40, 551—55. Dez. 1944. Cork, Univ. Coll.) HENTSCHEL

R. Signer und W. Meyer, *Die Strömungsdoppelbrechung reifender Viscose*. An verd. Cellulosexanthogenatslgg. (0,4 g Cellulose u. 8 g NaOH in 100 ccm) wird der zeitliche Abfall des Geh. an Dithiocarbonatgruppen (γ -Wert) verfolgt, der anfänglich am stärksten, später immer langsamer abnimmt. Die durchschnittliche Kettenlänge der Cellulosemoll. in verschied. Reifungsstadien wird durch viscosimetr. Messungen an der nitrierten Hydratcellulose ermittelt, wobei sich ergibt, daß die Cellulosexanthogenatsmoll. in den ersten 5 Tagen stark abgebaut werden, indem ihr mittlerer Polymerisationsgrad um ca. 30% sinkt. Die Strömungsdoppelbrechung bei verschied. Strömungsgradienten wird durch den Orientierungswinkel gemessen. Wie aus den erhaltenen Kurven für diesen Winkel als Funktion des Strömungsgradienten nach Beginn der Reifung bis zu 132tägiger Alterung hervorgeht, entsteht nach anfänglicher Verkleinerung dieses Winkels infolge Kettenverkürzung durch oxydativen Abbau später immer ausgeprägter der Kurventyp für Lsgg. mit 2 in der M. stark verschied. Teilchensorten, wobei die Strömungsdoppelbrechungswerte bei konstantem Gradienten ansteigen. Eine eingehendere Deutung des Anstiegs zeigt, daß der Doppelbrechungsabfall infolge Kettenverkürzung u. Anstieg der Dithiocarbonatgruppen im Beginn der Reife entgegenwirken u. in den ersten 2—3 Tagen sich nahezu kompensieren können; γ -Werte u. Eigendoppelbrechung der Moll. stehen in einer nahezu linearen Beziehung. (Helv. chim. Acta 28, 325—32. 15/3. 1945. Bern, Univ., Inst. für allg. u. spezielle organ. Chem.) HENTSCHEL

R. Stevenson Bradley, *Oberflächenspannungen in einem System aus 2 verschiedenen Flüssigkeiten und einem Gas*. Die Oberflächenspannungen an der Grenzfläche von 2 Fl. gegen Luft, wobei die eine in Tröpfchenform auf der anderen schwimmt, sind bisher meist nur theoret. nach der Formel von HARDY (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 109, [1925.] 301): $t^2 = -2d_1F/[gd_2(d_1-d_2)]$ berechnet worden, ohne daß experimentelle Messungen ausgeführt worden sind. Hierin ist t die Dicke des Flüssigkeitstropfens in der Mitte, d_1 die D. der schwereren, d_2 die der leichteren Fl. u. $F = s_1 - s_2 - s_{12}$, wobei s_1 , s_2 u. $s_{1,2}$ die Oberflächenspannungen der Phasen 1, 2 u. der Zwischenphase 1,2 sind. Messungen des Vf. ergaben, daß die obengenannte Formel nur für sehr große Flüssigkeitstropfen in Linsenform gilt, u. daß im übrigen t eine quadrat. Funktion von $1/r$ (Linsenradius) ist. Die Formel muß deshalb verbessert werden in: $t^2 = 2d_1[-F + f/r - B/r]/[gd_2(d_1-d_2)]$, worin B eine Konstante ist u. f die lineare Span-

nung längs des Linsenumfanges, gemessen in Dynen oder Erg pro cm. Die Verss. wurden mit Tropfen von Ölsäure u. Phenol auf W. in der Weise ausgeführt, daß Durchmesser u. Dicke der Linsen mkr. gemessen wurden, die letztere nach Einstäuben derselben mit feinstem Carborundumpulver. Diese Größen sind vom p_H -Wert des W. abhängig, im übrigen besteht eine streng parabol. Beziehung zwischen t u. $1/r$. Der aus der Formel errechnete Wert für f wurde durch dynam. Messungen an der Linse nachgeprüft, indem man diese mit 2 Glasstäbchen zu einer Ellipse auseinanderzog u. die Periode der zur Wiederherst. der Kreisform ausgeführten Oscillationen beobachtete. Für die Beziehung zwischen f u. der Periodenzahl wird eine Formel abgeleitet. (Trans. Faraday Soc. 36, 999—1003. Sept. 1940. Leeds, Univ., Dep. of Inorganic Chem.) KALIX

J. W. Belton und M. G. Evans, *Untersuchungen über die molekulare Kräfte bei der Oberflächenbildung*. II. Mitt. Die freien Energien einer Oberfläche bei einfachen Flüssigkeitsgemischen. Nach einem statist. Verf. werden die freie Energie der Oberflächenbildg., sowie die Oberflächenspannung idealer bin. Flüssigkeitsgemische berechnet. Die mathemat. Ableitung wird in Beziehung zur thermodynam. Theorie der Discontinuumsoberflächen nach GIBBS erörtert u. auf reguläre Lsgg. ausgedehnt. Für ideale Flüssigkeitsgemische ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den vorhandenen experimentellen Zahlenwerten; die Abweichungen bei nichtidealen Gemischen werden durch Nichterfüllung der theoret. Voraussetzungen zu deuten versucht. (Trans. Faraday Soc. 41, 1—12. Jan. 1945. Leeds, Univ.) HENTSCHEL

Joseph J. Jasper und J. Russell Bright, *Molekulare Oberflächenenergie von Selen-dioxydadditionsverbindungen*. III. Mitt. (II. vgl. J. Amer. chem. Soc. 65, [1943.] 1262.) Untersucht wurde der Einfl. der Temp. auf die mol. Oberflächenenergie der mol. Additionsverb. von Tripropylamin u. SO_2 (C_3H_7)₃N: SO_2 (I) u. der äquimol. Mischung von Tributylamin u. SO_2 (C_4H_9)₃N: SO_2 (II). I kryst. in hellgelben Nadeln, hat einen F. von $15,3^{\circ}$ u. $n_D^{25} = 1,4740$. Die Verb. ist im Eisschrank unbegrenzt haltbar, ist sehr hygroskop. u. zerläuft in feuchter Luft zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Die kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Bzl. lieferte die verlangten Werte. Die D. d. u. die Oberflächenspannung γ können in dem Temp.-Bereich von $18-45^{\circ}$ wiedergegeben werden durch die Gleichungen: $d = 1,0174 - 1,069 \cdot 10^{-3} t$ u. $\gamma = 32,72 - 0,125 t$. Die Eötvösche Konstante ist $-3,77$, was auf eine beträchtliche Assoziation schließen läßt. Der Parachorwert ist in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert $483,7$, was eine Bestätigung der Struktur bedeutet. Bei Raumtemp. nimmt die Viscosität pro 1° Zunahme um etwa 3% ab. Sie kann wiedergegeben werden durch die Gleichung $\log \eta = 1797,75 T^{-1} - 4,96534$. II ist eine orangefarbene Fl., ließ sich auch bei niedrigen Drucken nicht dest. u. konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Für die D. u. die Oberflächenspannung bestehen für den Temp.-Bereich von $0-40^{\circ}$ die folgenden Beziehungen: $d = 0,9915 - 9,562 \cdot 10^{-4} t$ u. $\gamma = 33,25 - 0,1317 t$. Die Eötvösche Konstante beträgt $-4,24$, das Parachor $602,8$. (J. Amer. chem.

Soc. 66, 105—06. Jan. 1944. Detroit, Mich., Wayne Univ., Dep. of Chem.) GOTTFRIED

L. Waldmann, *Der Diffusionsthermoeffekt*. VI. zeigt in einer eingehenden Diskussion, daß der Thermoeffusionseffekt nach CHAPMAN u. ENSKOG universell u. meßbar ist u. gewisse Anwendungen zuläßt, wie Verss. bestätigten. Im ersten Teil wird, ausgehend von der BOLTZMANNschen Fundamentalgleichung, die kinet. Theorie des Effektes möglichst einfach entwickelt. Der Kernpunkt liegt in dem Beweis, daß der Thermoeffusionsstrom u. der Diffusionswärmestrom im wesentlichen dem gleichen Koeff., dem Thermoeffusionsfaktor α , proportional sind. Im zweiten Teil wird phänomenologisch zunächst der Temp.-Verlauf in Diffusionskammern mit adiabat. Wänden vollständig berechnet. Im prakt. Fall isothermer Wände kann nur das Temp.-Zeitintegral, eine Funktion allein des Ortes, exakt berechnet werden. Bei der Diffusion von N_2 gegen H_2 werden Temp.-Unterschiede bis zu 7° erwartet, während bei der Diffusion von ^{22}Ne gegen ^{20}Ne ein Temp.-Unterschied von nur $0,8^{\circ}$ auftritt. Zum Schluß wird auf eine gasanalyt. Anwendung hingewiesen. (Z. Physik 121, 501—22. 1943. München, Univ., Physikal.-chem. Inst.) HAUFFE

W. Lumpe und R. Seeliger, *Über die Wanderung von Edelgasen durch Metalle*. Anschließend an Unterss. über die Aufzehrung von Edelgasen in der Kathode einer Glühmentladung werden einige Verss. über die Anfangsverteilung u. über die Wanderung der Edelgasteilchen im Metall beschrieben. Es ergeben sich Hinweise darauf, daß die Anfangsverteilung eine glockenförmige ist, deren Lage größenordnungsmäßig anzugeben versucht wird. Eine merkliche Wanderung der Teilchen setzt erst bei einigen 100° ein. Wie Gasaustrreibverss. zeigen, die durch Zerstäubung außerordentlich dünner Oberflächenschichten erfolgen, wobei das Edelgas (Neon) in diesen Schichten entweicht, nimmt die Teilchenbeweglichkeit mit zunehmender Temp. stark zu. Zur theoret.

Deutung der erhaltenen Austreibkurven konnten nur einige allg. Hinweise gegeben werden. (Z. Physik 121, 546—59. 1943. Greifswald, Univ., Physikal. Inst.) HAUFFE

J. H. Simons und Richard D. Dresdner, *Die Viskosität von Fluorwasserstoff*. Die Bestimmungen werden in einem Viscosimeter aus Kupfer durchgeführt. Gemessen wurden reines, techn. HF sowie eine Mischung von HF u. Alkohol. Einige der gemessenen Werte für reines HF sind:

T in °C	η in Centipoisen	ϵ in Centistokes
-68,75	0,914	0,780
-50	0,570	0,507
-25	0,350	0,330
0	0,256	0,256
+ 6,25	0,240	0,243

Die D. wurde nach der von SIMON u. BOUKNIGHT (J. Amer. chem. Soc. 54, [1932.] 129) gegebenen Formel berechnet. Die Viskosität des HF stimmt in dem Bereich -70 bis +10° weitgehend mit der von Ae. überein. Sie erfährt durch geringe Verunreinigungen starke Erhöhung. (J. Amer. chem. Soc. 66, 1070—72. 11/7. 1944. Pennsylvania State Coll.)

FLASCHKA

R. M. Barrer, *Sorption an Gmelinit und Mordenit*. Die zeolith. Minerale Gmelinit u. Mordenit besitzen ein charakterist. Sorptionsvermögen für polare u. apolare Moleküle. Jedoch unterscheidet sich die Wirksamkeit des Mordenits als Mol.-Sieb von derjenigen der bisher untersuchten Zeolithe, während diejenige des Gmelinitits dem Chabasit ähnlich ist. Gmelinit vermag CH₄, C₂H₆ u. C₃H₈ zu adsorbieren, während das Adsorptionsvermögen des Mordenits sich neben unpolaren Stoffen, wie O₂, N₂, Ar, CH₄, C₂H₆ auch auf Dipole wie HCl, CS₂, NH₃, CH₃CN, CH₃NH₂ u. CH₃OH erstreckt. Gmelinit vermag Isoparaffine u. arom. KW-stoffe zu adsorbieren, Mordenit dagegen keine n. Paraffine, Isoparaffine oder arom. KW-stoffe. Die Mineralien wirken als Adsorptionsmittel, indem sie mit geeigneten Gasen oder Dämpfen eine besondere Art fester Lsg. in den Porenhölräumen bilden, wobei nur physikal. Kräfte beteiligt sind. Durch Basenaustausch an Mordenit bei höheren Temp. hergestellte Ca- u. Ba-Mordenite konnten jetzt auch nicht mehr CH₄, C₂H₆ oder CH₃CN adsorbieren; dagegen besitzen sie noch ein Adsorptionsvermögen für O₂, N₂, Ar, NH₃ u. HCl. Die Affinitäten von O₂ u. N₂ für das Gitter des völlig trockenen Minerals u. die Sorptionswärme liegen in der Reihenfolge: natürlicher Mordenit < Ba-Mordenit < Ca-Mordenit u. zeigen für N₂ größere Beträge als für O₂. Es konnte für eine Reihe durch Basenaustausch gewonnener Zeolithe gezeigt werden, daß die Affinität der aufgenommenen Stoffe gegenüber dem Gitter des Minerals hauptsächlich durch Ladung u. Radius des durch den Basenaustausch eingeführten Ions u. damit die D. des elektr. Feldes bestimmt wird. Wenn das zu sorbierende Mol. in die Mikroporen eng hineinpaßt, wird es in das Gitter durch einen Vorgang aktivierter Diffusion eingebaut. In typ. Fällen lassen sich auf diese Weise scheinbare Aktivierungswärmen erhalten. (Trans. Faraday Soc. 40, 555—64. Dez. 1944. Bradford, Techn. Coll.)

HENTSCHEL

H. K. Livingston, *Kontaktwinkel und Adsorption an festen Oberflächen*. Ausgehend von der von DOSS u. RAO (Indian Acad Sci. 7, [1938.] 113) aufgestellten Gleichung für die Beziehung zwischen Adsorption σ (Anteil der festen, durch adsorbierte Moll. bedeckten Oberfläche) u. Kontaktwinkel ϑ (thermodynam. definierter Kontaktwinkel zwischen Fl., fester Oberfläche u. Dampf, bei Abwesenheit von Luft), nämlich $\cos \vartheta = 2\sigma - 1$, wird diese Gleichung näher diskutiert u. gezeigt, daß sie mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang steht. Allerdings ist ihre Gültigkeit auf nicht poröse feste Stoffe als Adsorbens u. auf isotrope Fl. beschränkt worden. Im allg. ergibt sich, daß für die meisten Zweistoffsysteme fest-fl.-dampfförmig $\vartheta = 0$ bzw. $\sigma = 1$ wird. Für die Prüfung des Geltungsbereiches der Gleichung, falls $\vartheta > 0$ oder $\sigma < 1$, liegen in der Literatur keine ausreichenden Unterlagen vor. (J. phys. Chem. 48, 120—24. Mai 1944. Chicago, Ill., Univ.)

HENTSCHEL

William D. Harkins und George Jura, *Eine neue Adsorptionsisotherme und polymolekulare Filme auf festen Körpern*. Ausgehend von der Gleichung für monomol. Oberflächenfilme $\pi = b - a\sigma$ (π Filmdruck, σ Fläche des Mol.) läßt sich unter Verwendung der GRUBSSCHEN Adsorptionsgleichung für polymolekulare Oberflächenfilme die für einen größeren Bereich von π geltende Gleichung ableiten: $\log p/p_0 = B - (A/V^2)$; hierbei bedeuten p_0 den Gasdruck bei Sättigung, A u. B Konstanten für den (kondensierten) Film u. V das beim Druck p adsorbierte Vol. des Gases. (Physic. Rev. [2] 65. 66. 1/15. 1. 1944. Chicago, Univ.)

HENTSCHEL

B. Anorganische Chemie.

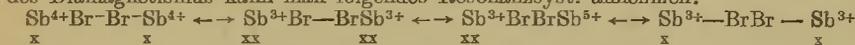
E. Montignie, *Einige Reaktionen des Tellurs*. Mit J_2 bildet Tellur (I) in Ggw. einer wss. Weinsäurelsg. schon bei gewöhnlicher Temp. Tellurjodid, das bei Einw. von H_2O unter Bldg. von H_2TeO_3 zerfällt. — Unterhalb seines F. wird I weder durch feuchte, noch durch trockene Luft oxydiert. — Mit konz. Alkali bildet I farbloses Alkalitellurid, welches sich an der Luft kirschrot färbt (Rückbldg. von I): $2 Te + 4 KOH \rightleftharpoons 2 K_2Te + 2 H_2O + O_2$. — Bleifluorid setzt sich mit I in der Wärme unter Bldg. von Tellurfluorid u. Bleiabscheidung um. Ebenso werden die Metallchloride meist zum Metall reduziert. Antimonchlorid liefert in salzsaurer Lsg. Antimontellurid, lösl. in Königswasser. — Mit CNJ u. einer Spur J_2 im Bombenrohr auf 100° erhitzt, geht I in Tellurjodid über. Ag_2JO_3 u. J_2O_6 werden beim Erhitzen mit I zers., durch Bldg. von TeO_2 wird J_2 in Freiheit gesetzt. — SO_3 selbst reagiert nicht mit I. In wss. gesätt. Lsg. entsteht in Berührung mit Luft langsam weißes, unlösl., bas. Sulfat $2 TeO_2 \cdot SO_3$ (II). II bildetsich auch durch Einw. von Na_2SO_3 auf I, geht aber durch von der Hydrolyse des Sulfits herrührendes Na in Natriumtellurit über, so daß schließlich ein Gemisch von Natriumtellurit u. -sulfat entsteht. Mit geschmolzenem $KHSO_4$ gibt I ebenfalls II. — Mit Na_2S setzt sich I in wss. Lsg. zu Tellurid u. Sulfotellurid um, welche durch Säuren in S u. Te zerfallen: $2 Te + 2 Na_2S \rightarrow Na_2Te + Na_2TeS_2$, $Na_2TeS_2 + Na_2Te + 4 HCl \rightarrow 4 NaCl + H_2S + H_2 + 2 Te + S$. — Mit Oxyden reagiert I in der Wärme meist unter Bldg. der entsprechenden Telluride; CrO_3 führt zum TeO_2 (unter Bldg. von Cr_2O_3); Vanadinsäureanhydrid wird zu einem Gemisch von V_2O_3 u. V_2O_4 reduziert. — Einw. von I auf Calciumformiat in der Wärme ergibt H_2Te . — Aus Kakodylsäure u. I entsteht H_2Te u. Kakodyloxyd: $2 [(CH_3)_2AsO_2H] + 4 Te + O \rightarrow H_2Te + H_2O + 3 TeO_2 + 2 [(CH_3)_2As-O-As(CH_3)_2]$. (Ann. pharmac. franç. 1. 107—09. Sept. 1943. Tourcoing.)

WINKLER

R. Juza, *Über die Nitride der Metalle der ersten großen Periode. Metallamide und Metallnitride*. XIV. Mitt. (XII. vgl. Z. anorg. allg. Chem. 251, [1943.] 201; C. 1944. II. 517.) Es wird eine zusammenfassende Besprechung der Nitride der Metalle der ersten großen Periode mit Angaben über Darstellungsmethoden, energet. Verhältnisse, erfaßt durch Bildungswärmen u. therm. Zers., chem. Verh. der Nitride, raumchem. Gesichtspunkte, Krystallstrukturen u. Bindungscharakter der Verb. gegeben. Die Nitride von Germanium bis Kobalt wurden vom Vf. u. seinen Mitarbeitern selbst untersucht. Noch nicht erschöpfend untersucht sind wahrscheinlich die Systeme Vanadin- u. Titan-Stickstoff, während über die Nitride der übrigen Elemente keine Ergebnisse mehr zu erwarten sind, die das derzeitige Bild wesentlich verändern werden. (Chemie 58, 25—30. Febr. 1945. Heidelberg, Chem. Inst., Abtlg. für anorgan. Chem.)

SCHÖNE

K. A. Jensen, *Über die Konstitution der Verbindungen vom Typus Me_2SbHal_6 . Mit einer Notiz über den Magnetismus von K_2ReJ_6* . Intensiv gefärbte anorgan. Verb. enthalten oft zwei verschiedenwertige Atome, denen nach K. A. HOFMANN (Liebigs Ann. Chem. 342, [1905.] 373) keine bestimmte Wertigkeit zuzuschreiben ist, die vielmehr zwischen 2 Wertigkeiten oszillieren. Diese Verb. lassen sich in 2 Gruppen einteilen: 1. Verb. in denen die für die Farbe verantwortlichen leichtbeweglichen Elektronen als Wolke über das gesamte Krystallgitter verteilt sind. 2. Verb. in denen die leichtbeweglichen Elektronen zwischen zwei Metallatomen einer mehrkernigen Komplexverb. oszillieren. Derartige Verb. sind Nichtleiter. — Die stark farbigen Verb. vom Typ Me_2SbHal_6 gehören anscheinend keiner dieser beiden Klassen an. Sie enthalten nach ihrer Struktur gleichwertige Sb-Atome, sind diamagnet., besitzen keine Elektronenleitfähigkeit u. können auch nicht mehrkernig formuliert werden. Vf. erklärt ihre Eigg. in folgender Weise: Die $SbBr_6^{--}$ -Ionen enthalten keine kovalenten Bindungen. Wenn bei der Berechnung anstatt der kovalenten Atomradien die Ionenradien verwendet werden, so ergibt sich, daß die Bromionen der $SbBr_6^{--}$ -Ionen sich gerade berühren, wodurch eine Wechselwrg. der $SbBr_6^{--}$ -Ionen möglich wird. Zur Erklärung des Diamagnetismus kann man folgendes Resonanzsyst. annehmen:



wobei x ein Elektron 2. Art (E. HÜCKEL) bedeutet. Die Sb^{4+} -Atome enthalten eine ungerade Anzahl von Elektronen, u. die Br-Atome bilden einen Kanal, durch den sich die Elektronen 2. Art mit antiparallelen Spins paaren können. Paramagnetismus eines isolierten $SbBr_6^{--}$ -Ions läßt sich auch in Mischkrystallen nicht nachweisen. Die Verb. sind als Polybromide zu bezeichnen in Analogie zu den typ. Polybromiden, die sich von den Säuren H_2SbBr_7 , H_2SbBr_9 , H_2SbBr_9 , $H_2Sb_2Br_{12}$ ableiten, für die folgendes Resonanzsyst. vorgeschlagen wird: $Sb^{5+}\text{Br}^-\overset{x}{\text{Br}}-\overset{x}{Sb^{5+}} \longleftrightarrow \overset{x}{Sb^{4+}}\text{Br}^-\overset{x}{\text{Br}}\overset{x}{Sb^{4+}} \longleftrightarrow \overset{x}{Sb^{4+}}$

BrBr — Sb⁴⁺. Vf. suchte vergeblich nach weiteren analogen Verbö., wobei die intensive Färbung des K₂ReJ₆ bemerkt wurde. Aus den magnet. Messungen ergab sich, daß sich diese Verb. genau so verhielt wie die schwächer gefärbten K₂ReCl₆ u. K₂ReBr₆, so daß Atombindungen zwischen Re u. J u. nicht Wechselwrkkg. zwischen ReJ₆⁻-Ionen eine Rolle spielen dürften. (Z. anorg. Chem. 252, 317—20. Nov. 1944. Kopenhagen, Univ., Chem. Inst.)

LEHMANN

G. Ruess, *Zur Formel des Graphitoxyds*. Am Beispiel von 9 Graphitoxydpräpp., die aus verschied. Graphitsorten dargestellt u. nach verschied. Verff. gereinigt sind, wird gezeigt, daß Graphitoxyd (Gr. O.) keine definierte stöchiometr. Zus. besitzt. Bei dem von THEILE (C. 1930, II. 365) angewandten Reinigungsverf. tritt, wie Vf. nachweist, neben Adsorption von Essigsäure u. Äther auch eine Acetylierung der OH-Gruppen des Gr. O. ein, wodurch die zu hohen H-Werte u. das zu niedrige C:O-Verhältnis der THEILESCHEN Formel C₆(OH)_{3-n} eine Erklärung finden. Eine nennenswerte Verunreinigung der Präpp. durch Mellitsäure oder mellitsaures K, welche nach THEILE die Ursache für die wechselnden Analysenergebnisse sind, kann durch das Röntgendiagramm ausgeschlossen werden. Dagegen wird gefunden, daß die Präpp. nach dem THEILESCHEN Reinigungsverf. noch bis 25% KClO₄ enthalten können. — Durch 48 std. Behandeln mit Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr bei 70° lassen sich die OH-Gruppen acetylieren. Nach mehrfacher Wiederholung dieser Operation wird ein Endwert von 7—8 mval Acetyl/g Gr. O. erhalten. Schichtabstand nach Acetylierung 8,8 Å. — Die Methylierung mit Diazomethan in Dioxan, welches eine stärkere Quellung des Gr. O. hervorruft als Äther — Schichtabstand bei Quellung in Dioxan 15 Å, in W. 11 Å, in Äther 8,5 Å — ergibt Gehh. von 6—9 mval CH₃O/g Gr. O. Schichtabstand nach Methylierung 8,8 Å. Ein Zusammenhang zwischen steigendem H-Geh. der Gr. O.-Präpp. u. der Menge methylierbarer bzw. acetylierbarer OH-Gruppen ist nicht zu erkennen. Die vorst. Ergebnisse bestätigen die von Hofmann u. Holst (Ber. dtsh. chem. Ges. 72. [1939.] 754; C. 1939, I. 4737) vertretene Ansicht, daß im Gr. O. ein weitgehend zum Hydroxyd hydratisiertes Oxyd vorliegt, das auch nach sorgfältigstem Trocknen noch mol. H₂O enthält. (Kolloid-Z. 110, 17—26. 1945. Wien, TH, Inst. für anorgan. analyt. Chem.)

RÜDORFF

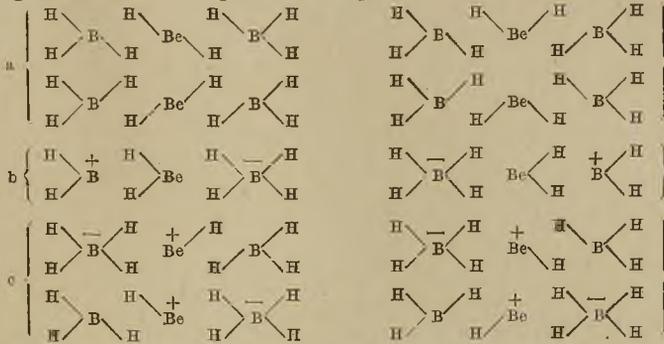
H. C. Longuet-Higgins und R. P. Bell, *Die Struktur der Borwasserstoffe*. Vf. betrachten krit. das von SCHLESINGER u. BURG, sowie BAUER (Chem. Reviews 31, [1942.] I. 43) vorgeschlagene Strukturmodell des Diborans u. geben ein anderes besser mit den physikal. Daten in Einklang stehendes an. Für Diboran folgendes:



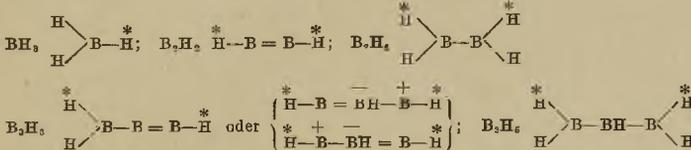
worin die B—H-Bindungen n. Elektronenpaarbindungen u. die 4 Valenzen des B tetraedr. angeordnet sind. Mit dieser Formel erklärt sich einerseits die Existenz der Mono-, Di-, Tri- u. Tetramethylborane u. andererseits das Fehlen eines Penta- oder Hexamethylborans. Weiterhin zeigt die Hydrolyse des Tri- oder Tetramethylborans, daß in diesen Verbö. nur je ein oder zwei CH₃-Gruppen an einem B-Atom gebunden sind. Dafür kann das alte Modell keine Erklärung geben. So ist auch Trimethylbor bekannt, nicht aber die Mono- oder Di-Verb., da bei diesen sofort Dimerisierung zum entsprechenden Diboran erfolgt. Die Bindung von 2 B-Atomen über 2 H-Atome im Diboran bezeichnen Vf. nicht als Wasserstoffbrückenbindung, sondern als Resonanzbindung, da für eine Wasserstoffbrückenbindung das Dipolmoment der > B—H-Gruppierung viel größer sein müßte, als es tatsächlich ist u. in einer hypothet. BH₃-Molekel keine freien Elektronenpaare vorhanden sind. Da die Resonanzbindung kein Dipolmoment haben kann, widerspricht die hohe Flüchtigkeit der Borwasserstoffe auch nicht der Ionenstruktur. Eine scheinbare Schwierigkeit liegt in der engen Nachbarschaft der 2 B-Atome, die nach den Elektronenbeugungsaufnahmen 1,8 Å beträgt. Im allg. beträgt der Abstand zwischen 2 ungebundenen Atomen 3—3,5 Å. Die Abstoßung zwischen den beiden Atomen wird in der Hauptsache durch freie Elektronenpaare bewirkt, die aber bei den B-Atomen in den Boranen nicht mehr vorhanden sind. Die Frage, weshalb bei anderen Hydriden wie NH₃, H₂O, HF keine solchen Konfigurationen auftreten, beantwortet sich damit, daß bei derartiger Formulierung stets freie Elektronen oder -paare übrig bleiben, wodurch die Abstoßung so groß wird, daß die Brückenstruktur unmöglich wird. An deren Stelle tritt im allg. die n. Wasserstoffbrückenbindung. Die Brückenstruktur muß bei allen kovalenten Hydriden (XH_(3-n)) zu finden sein, die keine freien Elektronen oder -paare in der äußeren Schale besitzen, wie dies bei Ga₂H₆ (WIBERG u. JOHANSEN, Chemie 55, [1942.] 38; C. 1942, I. 2375) der Fall zu sein scheint. Obwohl Al-Hydrid noch nicht rein dargestellt werden konnte, besteht wohl kein Zweifel über seine dimere Struktur. Jedoch sind vom Be u. Al gemischte flüchtige Hydride mit Boranen bekannt, für die folgende Strukturformeln vorgeschlagen werden:



die die folgenden Resonanzmöglichkeiten ergeben:



Alle Hydride können aus BH_3 , „Borin“, aufgebaut werden, das n. Elektronenstruktur besitzt u. tervalentes Bor enthält u. außerdem $>\text{B}-\text{H}$ -Gruppen, die 2 „Borine“ durch Brücken vereinen können. Sie werden wie folgt formuliert:



Vf. nehmen an, daß die Gruppe $>\text{B}-\text{BH}-\text{B}<$ im B_3H_5 keine Neigung zur Polymerisation zeigt. Dies führt zur Angabe von Formeln für mögliche Borane mit 6 oder weniger B-Atomen. Die Brücken sind durch „;“ angedeutet:



Diese Formeln geben alle bekannten Borane bis auf $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ wieder u. außerdem B_4H_8 u. B_6H_{14} , die keiner bekannten Verb. entsprechen. Obwohl außer dieser Reihe höhere Borane formuliert werden können, ist es nach diesem Schema nicht möglich, weitere zu formulieren, die 6 oder weniger B-Atome enthalten. Die Ergebnisse der Unters. der Elektronenbeugung an B_4H_{10} , B_5H_9 u. B_5H_{11} von BAUER u. PAULING (J. Amer. chem. Soc. 58, [1936.] 2403; C. 1937, I. 2102; J. Amer. chem. Soc. 60, [1938.] 805) lassen sich durch Einelektronenresonanzstrukturen deuten, schließen jedoch andere Möglichkeiten nicht aus. (J. chem. Soc. [London] 1943, 250—55, Juni, Oxford, Balliol Coll.)

LEHMANN

B. W. Methley und H. J. Turner, *Löslichkeit von basischen Siemens-Martin-Schlacken*. Bei der Behandlung von SIEMENS-MARTIN-Schlackenstücken mit 5%ig. Salzsäure bleibt die Kieselsäure als poröses Skelett von der Form des Ausgangsstückes zurück. Für die übrigen Bestandteile (Fe, CaO, MnO, P_2O_5) sind die Werte der Extraktionsgeschwindigkeit nicht sehr voneinander verschieden. Auch bei der Extraktion von Hämatitenerzen mit konz. Salzsäure erhält man SiO_2 in charakterist. transparenter u. gelatinöser Form. (Nature [London] 153, 778—79, 24/6. 1944, Sheffield.)

HENTSCHEL

H. Funk und E. Rogler, *Über die Reaktion einiger Metallchloride mit Phenol und β -Naphthol*. Vf. setzt seine in früheren Arbeiten (Z. anorg. allg. Chemie 231, [1937.] 264; C. 1937, I. 4917; Ber. dtsh. chem. Ges. 61, [1928.] 249) mit anderen Mitarbeitern begonnene Unters. fort u. stellt allg. Folgendes fest. Typ. salzartige Chloride reagieren nicht mit Phenol. Die mit anderen Chloriden erhaltenen Verb. werden fast alle leicht hydrolysiert, wenn sie sich von Metallen der 3. u. 4. Gruppe ableiten. In schwächerem Maße ist dies bei den Phenolverb. der Metalle der 5. Gruppe der Fall, bes. wenn alles Halogen durch Phenol ersetzt ist. Verb. des Mo u. W werden prakt. nicht hydrolysiert. Parallel mit der Hydrolysierbarkeit nimmt die Löslichkeit in organ. Lösungsmitteln zu. Vf. betrachtet Be-Phenolat als n. Phenolat im Gegensatz zu den entsprechenden

Verbb. des Al, Ti, Nb, Ta, Mo u. W. Letztere sind als Phenolester der Metallsäuren aufzufassen. Vf. unterscheidet demnach zwischen salzartigen Phenolaten u. Metallsäurephenolestern, zwischen denen die Verbb. der 3. u. 4. Gruppe stehen. Die Färbung der Verbb. wird beeinflußt durch das Metall, die organ. Komponente u. den Halogengehalt. Untersucht wurden: $\text{Be}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ aus $\text{BeCl}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Sieden bis zur restlosen Entfernung des HCl . Weißes mikrokristallines Pulver. Wird durch H_2O zers., in Bzl., CS_2 u. CCl_4 nicht merklich löslich. $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \cdot \frac{1}{2} \text{CS}_2$: aus $\text{AlCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ in CS_2 -Lösung. Weißes, schwach gelbliches mikrokristallines Pulver. Mäßig lösl. in CS_2 , kaum lösl. in PAe., C_6H_6 , CCl_4 . Mit W. Rk. unter Zischen u. Abgabe von CS_2 . $\text{Al}_2\text{Br}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \cdot \frac{1}{2} \text{CS}_2$: aus AlBr_3 wie oben. Weiße, prismat. Krystalle. Sehr hygroskop., raucht an der Luft. Mit H_2O Zers. unter Zischen, mäßig lösl. in kaltem CS_2 . $\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_4$, aus $\text{AlCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ wie vorher. Weiß kristallin, in kaltem CS_2 mäßig lösl., durch H_2O Zersetzung. Werden die wasserfreien Al-Halogenide mit Überschuß von Phenol zum Sieden erhitzt, so wird nach Extraktion der erstarrten Schmelze mit PAe. ein feines weißes Pulver erhalten. Mit W. wird es ruhig zers., ist sehr hygroskop. u. prakt. halogenfrei. Annähernde Zus.: $\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$. In CS_2 , CCl_4 u. Bzl. nicht merklich löslich. $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} : \text{TiCl}_4$ wurde mit überschüssigem Phenol erhitzt bis zum Ende der HCl -Entwicklung. Phenolüberschuß wird mit CCl_4 herausgelöst. Die zurückbleibende Verb. kryst. in Prismen orange-orangerot. Lösl. in Bzl., CCl_4 u. CS_2 . Mit H_2O langsame Hydrolyse. F. 159°. $\text{TiCl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O})_2$: In CS_2 -Lsg. wird TiCl_4 mit β -Naphthol am Rückflußkühler bis zum Nachlassen der HCl -Entw. erhitzt. Die Verb. bildet ein tiefrotes, fast schwarzes Pulver von kristalltafelförmigen Krystallen. Durch H_2O tasch zersetzlich. $\text{ZrCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$: In benzol. Lsg. entsteht aus ZrCl_4 u. Phenol obige Verbindung. Die Verb. kryst. in farblosen Prismen u. wird durch W. zersetzt. Bei längerem Sieden mit Phenol wird auch das letzte Cl-Atom ersetzt. $\text{Zr}(\text{OC}_6\text{H}_5)_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} : \text{ZrCl}_4$ wird mit Phenol wie vorher umgesetzt. Hygroskop., sehr kleine Prismen. Wasserfreies ThCl_4 reagiert, wenn auch langsamer, mit Phenol auf die beschriebene Weise. Vf. konnte die Verb. nicht rein erhalten, vermutet aber $\text{ThCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$. Geeignetes Lösungsm. zum Umkrystallisieren konnte nicht gefunden werden. (Z. anorg. Chem. 252. 323—28. Nov. 1944. München, TH, Anorgan. chem. Labor.) LEHMANN

Paul Ehrlich, *Magnetisches Verhalten des Calciumtetroxydes*. 48. Mitt. über magnetochemische Untersuchungen. (47. vgl. KLEMM, Z. anorg. Chem. 252. [1944.] 225.) Vf. untersucht das CaO_4 , um eventuell aus dem magnet. Verh. auf das Vorhandensein von O_2^- -Ionen schließen zu können. Die Darst. erfolgte nach TRAUBE u. SCHULZE (Ber. dtsh. chem. Ges. 54. [1921.] 1626). Bei Ausschaltung der Atmosphäre gelang es, CaO_4 -Präpp. mit nur wenigen Zehntel Prozenten CO_2 zu erhalten. Der beste CaO_4 -Geh. betrug 5%. Die Analyse der Präpp. erfolgte durch Säurezers. u. Ermittlung der Sauerstoffmenge als Restvol. in einer mit KOH beschickten HEMPELSCHEN Gasbürette. Die bei den magnet. Messungen erhaltenen Werte zeigen qualitativ das Vorliegen von Paramagnetismus. Die quantitative Betrachtung läßt das Vorhandensein von O_2^- -Ionen im CaO_4 als gesichert erscheinen. Vf. schlägt vor, das magnet. Verh. zur Best. des Tetroxydgeh. zu benutzen. (Z. anorg. Chem. 252. 370—76. Nov. 1944. Danzig-Langfuhr, TH, Inst. für anorgan. Chem.) LEHMANN

G. M. Schwab, G. Siewert und H. Jungnickel, *Über die alkalische Reaktion der Aluminiumoxyde und die Adsorptionsanalyse mit Aluminiumoxyd*. Vff. diskutieren ihre Arbeiten (Z. angew. Chem. 50. [1937.] 546, 691; C. 1938. I. 4209; Ber. dtsh. chem. Ges. 76. [1943.] 210; C. 1943. I. 2284). Nach SCHWAB behalten die Al-Oxyde MERCK 21095 u. BROCKMANN nach dem Auswaschen ihre Adsorptionsfähigkeit, da der maßgebende Bestandteil des techn. Al-Oxydes für die Adsorption nicht auswaschbar ist. SIEWERT u. JUNGNICHEL geben an, daß auch das auswaschbare Carbonat u. Hydrogencarbonat eine, wenn auch geringe Adsorptionsfähigkeit bedingen. Die Diskussion über den nicht auswaschbaren Stoff, von dem SCHWAB u. JOCKERS annehmen, daß es sich um ein unlösl. bei pH 7 nicht hydrolysierbares Na-Aluminat handelt, u. den Wert der direkten Titration von SIEWERT u. JUNGNICHEL wurde bis zum Vorliegen weiterer Verss. zurückgestellt. Nach SCHWAB u. JOCKERS seien die Umschlagspunkte aus einer stetigen Titrationskurve zufällig herausgegriffen. SIEWERT u. JUNGNICHEL führen dagegen an, daß die in Lsg. gehenden, als NaMgUO_2 -Acetat bestimmten Natriummengen weit hinter denen an zurückbleiben, die dem Säureverbrauch bei der Titration entsprechen. (Z. anorg. Chem. 252. 321—22. Nov. 1944. Piräus, Inst. „Nikolas Kanellopoulos“; Berlin, Univ., Pharmazeut. Inst. u. Univ.-Apotheke.) LEHMANN

W. Feitknecht und F. Held, *Über Magnesium-Aluminium-Doppelhydroxyd und -Hydroxydoppelchlorid*. V. Mitt. über Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze. (IV. vgl. Helv. chim. Acta 25. [1942.] 555; C. 1942. II. 979.) In der IV. Mitt. wurde gezeigt, daß aus Lsgg., die Mg- u. Al-Salz enthalten, beim Versetzen mit einem geringen

Laugenüberschuß ein Doppelhydroxyd von Mg u. Al entsteht. Im Anschluß an diese Unterss. verfolgen Vff. weiter die Frage der Bldg. der Hydroxydoppelchloride mit Aluminium. Lsgg., die $MgCl_2$ u. $AlCl_3$ in wechselnden Mengen enthielten, wurden mit einem Überschuß von 5% Lauge gefällt. Die Ndd. wurden nach dem Altern isoliert u. röntgenograph. identifiziert. Es zeigte sich, daß bei 20 Mol-% $Mg(OH)_2$ die Röntgendiagramme neben den Linien des Doppelhydroxyds die intensivsten Linien eines Al-Hydroxyds mit bayeritähnlicher Struktur aufweisen. Bei Mischungen von 33 Mol-% bis zu 87 Mol-% $Mg(OH)_2$ zeigten die Diagramme nur die Linien des Doppelhydroxyds u. bei 90 Mol-% daneben auch die Linien des $Mg(OH)_2$. Ein Unterschied in den Gitterdimensionen ließ sich bei den verschied. zusammengesetzten Präpp. nicht nachweisen. Wie früher mitgeteilt worden ist, besteht bei der Ideallsg. der Verb. $4 Mg(OH)_2, 1 AlOOH$ das Gitter aus geordneten Hauptschichten von $Mg(OH)_2$ u. ungeordneten Schichten von $AlOOH$. Für die Präpp. mit mehr Al-Hydroxyd wird angenommen, daß ein Teil der Mg-Ionen durch Al-Ionen, ein Teil der OH- durch O-Ionen ersetzt ist. Es ergibt sich dann für diese Präpp. die allg. Formel $[x Mg(OH)_2, y AlOOH], 1 AlOOH$, wobei $x + y = 4$ ist, so daß man für den aluminiumhydroxydreichsten Vertreter erhält $[1,67 Mg(OH)_2, 2,33 AlOOH], 1 AlOOH$. Für Präpp., die mehr $Mg(OH)_2$ enthalten, als der Ideallsg. entspricht, kommt man zu der Formulierung $4 Mg(OH)_2, [m AlOOH, n Mg(OH)_2]$, wobei $m + n = 1$ ist; Grenzzus.: $4 Mg(OH)_2, [0,63 AlOOH, 0,37 Mg(OH)_2]$. — Aus den Versuchsreihen u. Analysendaten geht hervor, daß der Mg- u. Cl-Geh. mit zunehmender Laugenmenge zunächst zunimmt. Bei Zusatz von ca. 90% der äquivalenten Laugenmenge kommen im Nd. auf 4 Mg 1 Al, wie in der Lsg., u. zudem das Maximum von 1 Cl. Für den Bodenkörper ergibt sich dann als Hydroxydoppelchlorid die Idealformel: $4 Mg(OH)_2, 1 AlOCl$. Bei weiterem Laugenzusatz wird das Cl-Ion kontinuierlich durch OH-Ion ersetzt, wobei das Gitter unverändert bleibt. Den Präpp., bei denen ein Teil des Mg-Hydroxyds der Hauptschichten durch Al-Hydroxyd ersetzt ist, wird folgende Formel zugeschrieben: $[x AlOOH, y Mg(OH)_2], 1 AlOCl$, wobei $x + y = 4$ ist. Aus auf die Strukturformel umgerechneten Werten der analysierten Präpp. ergibt sich, daß das Al als $AlOOH$ u. $AlOCl$ u. nicht als $Al(OH)_3$ u. $Al(OH)_2Cl$ in der Verb. enthalten ist. — Hydroxydoppelchlorid wurde auch durch Umsetzen von MgO mit Aluminiumchloridsg. hergestellt. Es zeigte sich, daß bei gleicher Konz. der $AlCl_3$ -Lsg. durch Erhöhung der MgO-Menge der Mg-Hydroxyd- u. zugleich der Chlorid-Geh. der Doppelverb. erhöht werden. Bei gleicher MgO-Menge hat eine Vergrößerung der $AlCl_3$ -Konz. ebenfalls eine Vermehrung des Mg-Hydroxyd- u. Chlorid-Geh. der Doppelverb. zur Folge. Als Ergebnis aller analysierten Präpp. zusammen ergibt sich, daß beim Hydroxysalz maximal rund $\frac{1}{4}$ des Mg-Hydroxyds der Hauptschichten durch Al-Hydroxyd ersetzt werden kann, was etwas weniger ist als beim Doppelhydroxyd. Es existiert eine kontinuierliche Mischungsreihe von diesem aluminiumhydroxydreichsten bis zum aluminiumhydroxydfreien Hydroxydoppelchlorid. — Die Tatsache, daß Mischungen von MgO u. $AlCl_3$ -Lsg. nicht erhärten, ist darauf zurückzuführen, daß das Hydroxydoppelchlorid wasserfrei kristallisiert. (Helv. chim. Acta 27, 1495—1501. 16/10. 1944. Bern, Univ., Chem. Inst.)

MENZEL

H. J. Emeléus und H. H. Gunter Jellinek, *Die Pyrolyse des Digermans*. Es wird die therm. Zers. von Digerman, die kinet. der Zers. von Äthan u. Disilan gleichartig ist, im Temperaturintervall 195—222° untersucht. Zur vollständigeren Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurde das Digerman außerdem in Ggw. von Propylen u. H_2 zersetzt. Die Rk. ist in ihren mittleren Stufen von erster Ordnung u. homogen. Sie benötigt eine Anlaufzeit u. wird in ihren späteren Stufen verzögert. Als Anfangsrgk. ist die Spaltung der Ge-Ge-Bindung anzunehmen. Dieser Prozeß ist mit einer Aktivierungsenergie von (33,7 kcal) verbunden. Der Mechanismus der Folgerkk. für die Zers. von Ge_2H_6 ist spekulativ. Vff. schlagen folgende Kette vor: $Ge_2H_6 = 2 GeH_3$ (1) $GeH_3 + Ge_2H_6 = GeH_4 + Ge_2H_5$ (2); $Ge_2H_5 = GeH_3 + GeH_2$ (3); $GeH_2 = Ge + H_2$ (4a); $2 GeH_3 = GeH_4 + Ge$ (4b); $n GeH_3 = (GeH_2)_n$ (4c). (Trans. Faraday Soc. 40, 93—99. März/April 1944. London SW 7, Imperial Coll.)

SCHÖNE

S. J. Lachman und F. C. Tompkins, *Die Autoxydation von anorganischen Reduktionsmitteln*. II. Mitt. Zinn(II)-chlorid (experimentell). (I. vgl. MACKENZIE u. TOMPKINS, C. 1943. II. 1259.) Es werden ausführliche Unterss. über die Wirksamkeit von verschied. Verunreinigungen auf den Oxydationsvorgang wss. Zinn(II)-chloridlsgg. mit Sauerstoff durchgeführt. Der Verlauf der Rk. wird durch Messen der Abnahme des Sauerstoffvolumens bei konstantem Druck verfolgt. Eine Wisumverunreinigung von 0,002% verursacht eine anfängliche Verzögerung von 10%, aber das n. Verh. wird nach 24 Min. erreicht, während 0,1% Blei eine anfängliche Abnahme von 3% zeigt u. das n. Verh. nach 18 Min. eintritt. Eine Eisenverunreinigung zeigt einen kleinen Beschleuni-

gungseffekt. As_2O_3 u. Cu-Verunreinigungen zeigen keine Beeinflussung. Die Ergebnisse weichen von denen anderer Autoren ab, was einer ungenügenden Kontrolle der experimentellen Bedingungen zugeschrieben werden kann. Fehlerquellen werden überprüft u. ausgeschaltet. (Trans. Faraday Soc. 40, 130—36. März/April 1944. Pietermaritzburg, Natal, South Africa, Natal Univ. Coll.)
SCHÖNE

S. J. Lachman und F. C. Tompkins, *Die Autoxydation von anorganischen Reduktionsmitteln*. III. Mitt. *Zinn(II)-chlorid (theoretisch)*. (II. vgl. vorst. Ref.) Eine krit. Überprüfung der Literatur erlaubt eine Entscheidung über die Art der Gleichgewichte was. *Zinn(II)-chloridlösungen*. a) $\text{Sn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$, $K_0 = 0,02$; b) $\text{Sn}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}^+ + \text{Cl}^-$; c) $\text{SnCl}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_2$, K_2 ; d) $\text{SnCl}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_3^-$, K_3 ; e) $\text{SnCl}_3^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_4^{2-}$, K_4 ; f) $\text{SnCl}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HSnCl}_3$, K_5 ; g) $\text{SnCl}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HSnCl}_4^-$, K_6 ; h) $\text{HSnCl}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SnCl}_4$, K_7 . Bei genügend hoher HCl-Konz. kann Hydrolyse während der Messungen verhindert werden. Der Oxydationsanteil von $\text{Sn}(\text{OH})^+$ ist sehr klein, folglich kann Gleichung (a) vernachlässigt werden. Eine Unters. der übrigen Gleichgewichte zeigt, daß die Konz. aller auftretenden Zwischenprodd. eine lineare Funktion der Sn^{2+} -Konz. ist. Die experimentellen Kurven für die Autoxydation von SnCl_2 in Abhängigkeit von der Cl^- , H^+ u. Sn^{2+} -Konz. zeigen gute Übereinstimmung mit der Annahme, daß diese proportional der Quadratwurzel der Konz. von HSnCl_3 verläuft. Dennoch ist eine Oxydation anderer Teile mit viel geringerer Geschwindigkeit nicht ausgeschlossen. (Trans. Faraday Soc. 40, 136—41. März/April 1944. Pietermaritzburg, Natal, South Africa, Natal Univ. Coll.)
SCHÖNE

C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. F. Frederickson, *Zusätzliche Angaben über die letzten Feinheiten bei der Herstellung von Gesteinsdünnschliffen*. (Amer. Mineralogist 27, 58—60. Jan. 1942. Butte, Mont., Montana School of Mines.)
RÖSING *

Sohan Singh, *Krystallographische Untersuchungen einiger Verbindungen der seltenen Erden*. Es wurden die folgenden Verbb. krystallograph. untersucht: *Europium-p-dibrombenzolsulfonat*, $\text{Eu}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (I), *Eu₂(SO₄)₃ · 8H₂O* (II), *Europium-äthylsulfat*, $\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (III), *Eu(BrO₃)₃ · 9H₂O* (IV), *Gd(BrO₃)₃ · 9H₂O* (V) u. *Dy₂(SO₄)₃ · 8H₂O* (VI). — I bildet prismenförmige, monokline Krystalle mit dem Achsenverhältnis $a : b : c = 0,5973 : 1 : 0,3816$, $\beta = 103^\circ 10'$. II kryst. in gut ausgebildeten Krystallen u. ist monoklin-prismat. mit $a : b : c = 3,0023 : 1 : 1,9881$, $\beta = 118^\circ 35'$. III kryst. dihexagonal-bipyramidal mit $a : c = 1 : 0,5061$, zeigt keine Spaltbarkeit, ist opt. n., einachsigt, negativ. Hexagonal-bipyramidal kristallisiert IV u. V mit $a : c = 1 : 0,5714$ bzw. $a : c = 1 : 0,5690$. VI kryst. monoklin-prismat. mit $a : b : c = 3,0088 : 1 : 1,9864$, $\beta = 117^\circ 48'$. (Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 105, 384—92. Sept. 1944. München, TH, Physikal. Inst.)
GOTTFRIED

E. Fischer, *Krystallform und Krystallelemente des Walpurgins*. Walpurgin, ein wasserhaltiges *Wismut-Uran-Arsenat*, kryst. in etwa 1 mm langen Krystallen, die entweder strohgelb u. dann stets undurchsichtig oder honig- bis pomeranzfarben u. dann durchsichtig sind. Die Krystalle stammten von der Grube „Weißer Hirsch“ zu Schneeberg-Neustädtel im Erzgebirge. Die goniometr. erhaltenen Achsenverhältnisse sind je nach der Aufstellung $a : b : c = 0,752 : 1 : 0,746$, $\alpha = 113^\circ 9'$, $\beta = 142^\circ 8'$, $\gamma = 70^\circ 57'$; oder $a : b : c = 0,691 : 1 : 1,533$, $\alpha = 71^\circ 50'$, $\beta = 66^\circ 51'$, $\gamma = 84^\circ 23'$. (Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 106, 25—33. Febr. 1945. Zwickau.)
GOTTFRIED

M. A. Peacock, *Über die Identifizierung von Mineralien auf röntgenographischem Wege*. Zusammenfassende Arbeit über die Identifizierung von Mineralien auf röntgenograph. Wege, die bes. die Arbeiten des Vf. u. seiner Mitarbeiter berücksichtigt, u. zwar über Jamesonit, Boulangerit, Maucherit, Antimonsilber, Dyskrasit, Joseit, Rammelsbergit, Pararammelsbergit, Tetradymit, Cobaltit, Gersdorffit, Corynit, Ullmannit, künstliches Silber u. Löllingit. In einer Tafel sind die DEBYE-Aufnahmen dieser Mineralien reproduziert. (Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III [3] 35, 105—13. 1941. Toronto, Res. Enterprise Ltd.)
RÖSING

G. Alan Harcourt, *Tabelle zur Identifizierung von Erzmineralien mit Hilfe von Pulverdiagrammen*. In der vorliegenden Arbeit werden mit Hilfe der Pulveraufnahmen die charakterist. Linien der meisten Erzmineralien (ca. 170) angegeben. Die Diagramme werden derart klassifiziert, daß ein unbekanntes Mineral durch sein Diagramm identifiziert werden kann, vorausgesetzt, daß es in dieser Sammlung vorhanden ist. Im allg. ist die Angabe der beiden stärksten Linien ausreichend. Lediglich gewisse Übereinstimmungen verlangen die Angabe einer dritten Linie. Im einzelnen geht Vf. auf

die Herkunft des untersuchten Materials ein, ferner auf die Probeentnahme, das Präparieren des Materials für die Röntgenaufnahme, die Ausrüstung der benutzten Röntgenapp. (CuK α -Strahlung mit 57,4 mm-Kamera) u. die Messungen. Neben der alphabet. Reihenfolge der Mineralien werden die einzelnen Gruppen mit ihren chem. Typen angeführt. Schließlich wird berichtet über Beobachtungen u. Folgerungen auf Grund der Unterss. der Mineralien u. ihrer Pulverdiagramme. (Amer. Mineralogist 27. 63—113. Febr. 1942. Ontario, Copper Cliff.)

RÖSING

H. J. Nel, *Pollux von Karibib, SW-Afrika*. Vf. beschreibt das Mineral Pollux von der Farm Okongava Ost Nr. 72 südsüdöstlich Karibib in SW-Afrika. Es ist vollkommen farblos, glasklar u. isotrop. $n_D = 1,5173 \pm 0,002$, $D_{20} = 2,865 \pm 0,005$. Die Dispersionskurve zeigt für $n_D - n_F = 0,0083$. — Die spektrograph. Analyse (von B. Wasserstein) ergibt folgende Resultate: Vorhanden: Cs, Na, Al, Si, Rb, Tl, K. Spur: Li, Ga. Nicht vorhanden: Sr, Ca, Mg, Mn, Fe, F, B, Ti, V, Cr, Pb. Die chem. Analyse (von G. F. J. van der Walt) enthält $\text{SiO}_2 = 45,7(\%)$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 17,2$, $\text{Cs}_2\text{O} = 30,2$, $\text{Rb}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 1,3$, $\text{Na}_2\text{O} = 2,8$, $\text{H}_2\text{O} = 2,66$. Die Formel ist $\text{Cs}_{10}\text{Na}_4\text{Al}_{14}\text{Si}_{34}\text{O}_{96} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Raumgruppe: $\text{O}^{10}_h - \text{Ia}3d$ oder $\text{D}^{20}_{2h} - \text{I4}/\text{acd}$. Die Beziehungen zwischen Analcim u. Pollux werden erläutert. Es wird an Hand der über Pollux u. Analcim veröffentlichten Unterss. gezeigt, daß die Elementarzelle von Na-freiem Pollux kein W. enthält. Die Zahl der Cs-Ionen ist umgekehrt proportional der Zahl der Na-Ionen in der Elementarzelle, ferner ist $\text{Cs}^+ + \text{H}_2\text{O} = 16$. Wird ein Na-Ion durch ein Cs-Ion ersetzt, so erfolgt eine gleichzeitige Einführung eines H_2O -Moleküls in die Elementarzelle. Es besteht also eine isomorphe Reihe, wenn auch von begrenzter Mischbarkeit, zwischen Analcim u. Pollux. Wenn bei der Formel $\text{Cs}_{16-x}\text{Na}_x\text{Al}_{16-y}\text{Si}_{32+y}\text{O}_{96} \cdot \text{H}_2\text{O}$ die Werte für $x = 0$ u. $y = 0$ sind, erhält man das theoret. Endglied von Pollux, für $x = 16$ u. $y = 0$ die Idealformel für Analcim. Eine graph. Darst. bringt zum Ausdruck, daß der Brechungsindex vom H_2O -freien u. Na-freien Pollux zum Analcim hin gradlinig mit steigendem W.-Geh. abnimmt. Einige Dehydratationsergebnisse berechtigen zu der Annahme, daß das W. „gebunden“ ist u. einen wesentlichen Bestandteil des Kristallgitters darstellt. Entwässertes Pollux ist unter dem Mikroskop schwach anisotrop. (Amer. Mineralogist 29. 443—52. Nov./Dez. 1944. Pretoria, South Africa, Geological Survey of the Union of South Africa.)

RÖSING

M. A. Peacock und L. G. Berry, *Röntgenographische Untersuchungen an Erzmineralien*. Vff. bringen einen zusammenfassenden Bericht über die an der Univ. Toronto vom Dezember 1938 bis Mai 1940 gemachten Unterss. über Erzminerale, u. zwar handelt es sich um Antimonsilber, Ag, Sb; Baumhauerit, $3\text{PbS} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3$; Boulangerit, $5\text{PbS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$; Cobaltit (Co, Fe, Ni)AsS; Corynit, Ni(As, Sb)S; Cosalit, $2\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$; Dyskrasit, Ag $_2$ Sb; Bleiglanz, PbS; Galenobismutit, $\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3$; Gersdorffit, (Ni, Co, Fe)AsS; Guanajuatit, $\text{Bi}_2(\text{Se}, \text{S}_3)$; Jamesonit, $4\text{PbS} \cdot \text{FeS} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$; Jordanit, $27\text{PbS} \cdot 7\text{As}_2\text{S}_3$; Joseit, Bi_2TeS (?) oder Bi_4TeS_3 (?); Kallilit, Ni(Sb, Bi)S; Limonit, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Maucherit, Ni_3As_2 ; Meneghinit, $\text{Pb}_3\text{Sb}_7\text{S}_{22}$; Pararammelsbergit, NiAs_2 ; Pyrit, FeS_2 ; Rammelsbergit, NiAs $_2$; Rathit, $13\text{PbS} \cdot 9\text{As}_2\text{S}_3$ (?); Sartorit, $\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$; Semseyit, $9\text{PbS} \cdot 4\text{Sb}_2\text{S}_3$; Skutterudit, (Co, Ni, Fe) (As, S) $_{3-1,5}$; Stephanit, Ag $_2$ SbS $_2$; Tellurwismut, Bi_2TeS_3 ; Tetradymit, $\text{Be}_2\text{Te}_2\text{S}$; Ullmannit, NiSbS; Weibullit, Mischung von der Zus. etwa $2\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3 \cdot \text{Si}_2\text{Se}_3$; Wilyamit, (Co, Ni)SbS. (Univ. Toronto Stud., geol. Ser. 44. 47—69. 1940. Toronto, Univ.)

RÖSING

L. G. Berry, *Untersuchungen an Sulfosalzmineralien*. VII. Mitt. Eine systematische Anordnung auf der Grundlage von Gitterabständen. Vf. ordnet die Sulfosalze nach ihren Gitterdimensionen in einzelnen Gruppen. Herzenbergit-Gruppe: Herzenbergit, $4[\text{SnS}]$, orthorhomb., $\text{D}^{16}_{2h}\text{-Pmcn}$, $a = 3,98$, $b = 4,33$, $c = 11,18$ Å. — Teallit, $2[\text{PbS} \cdot \text{SnS}]$, orthorhomb., $\text{D}^{16}_{2h}\text{-Pmcn}$, $a = 4,04$, $b = 4,28$, $c = 11,33$ Å. — Stibnit-Gruppe: Stibnit, $4[\text{Sb}_2\text{S}_3]$, orthorhomb., $\text{D}^{16}_{2h}\text{-Pbnm}$, $a = 11,20$, $b = 11,28$, $c = 3,83$ Å. — Bismuthinit, $4[\text{Bi}_2\text{S}_3]$, orthorhomb., $\text{D}^{16}_{2h}\text{-Pbnm}$, $a = 11,13$, $b = 11,27$, $c = 3,97$ Å. — Selenführender Bismuthinit, $4[\text{Bi}_2(\text{S}, \text{Se})_3]$, orthorhomb., $\text{D}^{16}_{2h}\text{-Pbnm}$, $a = 11,20$, $b = 11,40$, $c = 3,99$ Å. — Guanajuatit, $4[\text{Bi}_2(\text{Se}, \text{S}_3)]$. — Aikinit, $2[\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3]$, orthorhomb., $\text{D}^{16}_{2h}\text{-Pnam}$, $a = 11,30$, $b = 11,64$, $c = 4,00$ Å. — Chalcostibnit-Gruppe: Chalcostibnit, $2[\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3]$, orthorhomb., $\text{D}^{16}_{2h}\text{-Pnma}$, $a = 6,01$, $b = 3,78$, $c = 14,46$ Å. — Emplektit, $2[\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3]$, orthorhomb., $\text{D}^{16}_{2h}\text{-Pnma}$, $a = 6,12$, $b = 3,89$, $c = 14,51$ Å. — Galenobismutit-Gruppe: Galenobismutit, $4[\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3]$, orthorhomb., $\text{D}^{16}_{2h}\text{-Pnam}$, $a = 11,72$, $b = 14,52$, $c = 4,07$ Å. — „Cannizarit“, $\text{Pb}_3\text{Bi}_5\text{S}_{11}$, orthorhomb., $\text{D}^{16}_{2h}\text{-Pnam}$, $a = 11,73$, $b = 14,47$, $c = 4,076$ Å. — Berthierit, $4[\text{FeS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3]$, orthorhomb., $\text{D}^{16}_{2h}\text{-Pnam}$, $a = 11,44$, $b = 14,12$, $c = 3,76$ Å. — Miargyrit, $4[\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3]$, monoklin, C^6_{2h} , $a = 13,17$, $b = 4,39$, $c = 12,83$ Å, $\beta =$

98°37'1/2'. — Aramayoit, $3[\text{Ag}_2\text{S} \cdot (\text{Sb}, \text{Bi})_2\text{S}_3]$, triklin, $a = 7,76$, $b = 8,79$, $c = 8,34 \text{ \AA}$, $\alpha = 100^\circ 22'$, $\beta = 90^\circ 00'$, $\gamma = 103^\circ 54'$. — Matildit, $2[\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3]$, orthorhomb., $a = 8,08$, $b = 7,82$, $c = 5,65 \text{ \AA}$. — Diaphorit, $4[3\text{Ag}_2\text{S} \cdot 4\text{PbS} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3]$, orthorhomb., $D^{21}_{2h}\text{-Cmma}$, $a = 15,83$, $b = 32,23$, $c = 5,89 \text{ \AA}$. — Freieslebenit, $\text{Ag}_5\text{Pb}_2\text{Sb}_5\text{S}_{12}$, monoklin, $C^5_{2h}\text{-P2}_1/n$, $a = 7,53$, $b = 12,79$, $c = 5,88 \text{ \AA}$, $\beta = 92^\circ 14'$. — Stephanit, $2[5\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3]$, orthorhomb., $C^{12}_{2v}\text{-Cmc}$ 2, $a = 7,70$, $b = 12,32$, $c = 8,48 \text{ \AA}$. — Andorrit, $2\text{PbS} \cdot \text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3$, orthorhomb., Nadel-Achse = $4,26 \text{ \AA}$. — Bournonit-Gruppe: Bournonit, $2[\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3]$, orthorhomb., $D^{16}_{2h}\text{-Pnmm}$, $a = 8,10$, $b = 8,65$, $c = 7,75 \text{ \AA}$. — Seligmannit, $2[\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3]$, orthorhomb., $D^{13}_{2h}\text{-Pnmm}$, $a = 8,04$, $b = 8,66$, $c = 7,56 \text{ \AA}$. — Proustit-Gruppe: Proustit, $3[3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3]$, hexagonal, $C^6_{3v}\text{-R3c}$, $a = 10,74$, $c = 8,64 \text{ \AA}$. — Pyrargyrit, $3[3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3]$, hexagonal, $C^6_{3v}\text{-R3c}$, $a = 11,04$, $c = 8,71 \text{ \AA}$. — Zinckenit, $12[6\text{PbS} \cdot 7\text{Sb}_2\text{S}_3]$, hexagonal, $C^6\text{-C6}_2$ oder $C^2_{6h}\text{-C6}_3/m$, $a = 44,06$, $c = 8,60 \text{ \AA}$. — Cosalit, $8[2\text{PbS} \cdot \text{Bi}_2\text{S}_3]$, orthorhomb., $D^{16}_{2h}\text{-Pbmm}$, $a = 19,05$, $b = 23,82$, $c = 4,05 \text{ \AA}$. — Jamesonit, $2[4\text{PbS} \cdot \text{FeS} \cdot 3\text{Sb}_2\text{S}_3]$, monoklin, $D^5_{2h}\text{-P2}_1/a$, $a = 15,68$, $b = 19,01$, $c = 4,03 \text{ \AA}$, $\beta = 91^\circ 48'$. — Livingstonit, $4[8\text{Ag}_2\text{S} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3]$, monoklin, $C^5_{2h}\text{-P2}_1/c$, $a = 15,14$, $b = 3,98$, $c = 21,60 \text{ \AA}$, $\beta = 104^\circ$. — Fialkmanit, $10[3\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3]^{16}$, monoklin, $a = 24,93$, $b = 8,10$, $c = 14,51 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ 50'$. — Boulangerit, $8[5\text{PbS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3]$, monoklin, $C^5_{2h}\text{-P2}_1/a$, $a = 21,52$, $b = 23,46$, $c = 8,07 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ 48'$. — Meneghininit, $[\text{Cu}_2\text{S} \cdot 26\text{PbS} \cdot 7\text{Sb}_2\text{S}_3]$, orthorhomb., $a = 11,36$, $b = 24,04$, $c = 8,26 \text{ \AA}$. — Blei-Sulfarsenide: Sartorit, $320[\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3]$, orthorhomb., $D^4_{2h}\text{-P2}_12_1$ (Pseudo-Zelle), $a = 77,9$, $b = 83,0$, $c = 7,86 \text{ \AA}$. — Baumhauerit, $4[3\text{PbS} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3]$, monoklin, $C^5_{2h}\text{-P2}_1/m$, $a = 22,69$, $b = 8,29$, $c = 7,86 \text{ \AA}$, $\beta = 96^\circ 45'$. — Rathit, $[13\text{PbS} \cdot 9\text{As}_2\text{S}_3]$ (?), monoklin, $C^6_{2h}\text{-P2}_1/n$, $a = 25,00$, $b = 7,91$, $c = 8,42 \text{ \AA}$, $\beta = 99^\circ 00'$. — Gratonit, $3[9\text{PbS} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3]$, hexagonal, $C^6_{3v}\text{-R3m}$, $a = 17,69$, $c = 7,83 \text{ \AA}$. — Jordanit, $27\text{PbS} \cdot 7\text{As}_2\text{S}_3$, monoklin, $C^2_{2h}\text{-P2}_1/m$, $a = 8,89$, $b = 31,65$, $c = 8,40 \text{ \AA}$, $\beta = 118^\circ 21'$. — Enargit-Gruppe: Enargit, $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$, orthorhomb., $C^7_{2v}\text{-Pnm}2$, $a = 6,46$, $b = 7,43$, $c = 6,18 \text{ \AA}$. — Famatinit, $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$, orthorhombisch. — Tetraedrit-Gruppe: Tetraedrit, $2[\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}]$, kub., T^2_{d-143m} , $a = 10,32 \text{ \AA}$. — Tennantit, $2[(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}]$, kub., T^2_{d-143m} , $a = 10,19 \text{ \AA}$. — Colusit, $2[\text{Cu}_{12}(\text{As}, \text{Sn}, \text{V}, \text{Te}, \text{Fe})_4\text{S}_{16}]$, kub., $a = 10,60 \text{ \AA}$. — Sulvanit, Cu_3VS_4 , kub., T^2_{d-143m} , $a = 5,37 \text{ \AA}$. — Germanit, $\text{Cu}_3(\text{Fe}, \text{Ge})\text{S}_4$, kub., T^2_{d-143m} , $a = 5,29 \text{ \AA}$. — Eine Tabelle mit Identitätsabständen läßt eine Häufigkeit bei ca. 4, 6, 8, 11, 15 u. 19 \AA erkennen. (Univ. Toronto Stud., geol. Ser. 48. 9—30. 1943. Toronto, Univ., Res. Enterprises Ltd.) RÖSING

E. W. Nuffield und M. A. Peacock, *Untersuchungen an Sulfosalzmineralien*. VIII. Mitt. *Plagionit und Semseyit*. (VII. vgl. BERRY, vorst. Ref.) Plagionit, $5\text{PbS} \cdot 4\text{Sb}_2\text{S}_3$, ist monoklin, $C^6_{2h}\text{-C2}/c$ bzw. $C^4_s\text{-Cc}$. $a = 13,45$, $b = 11,81$, $c = 19,94 \text{ \AA}$, $\beta = 107^\circ 11'$. $a:b:c = 1,1389:1:1,6884$. $p_0:q_0:r_0 = 0,9191:1:0,6198$; $\mu = 72^\circ 949'$; $p'_0 = 1,5518$; $q'_0 = 1,6884$; $x'_0 = 0,3092$; $Z = 4$; $D = 5,57$. $\text{Pb} = 40,55\%$; $\text{Sb} = 38,12\%$; $\text{S} = 21,33\%$. Im reflektierten Licht ist Plagionit weiß, mit schwachem Reflexionspleochroismus u. mäßiger Anisotropie mit Polarisationsfarben von hell- bis dunkelgrau. Die Ätzrkk. stimmen mit denen von SCHNEIDERHÖHN u. RAMDOHR (Lehrbuch der Erzmikroskopie, Berlin 1931) u. SHORT (U. S. Dep. Interior, geol. Surv. Bull. 914. [1940.] überein. — Semseyit, $9\text{PbS} \cdot 4\text{Sb}_2\text{S}_3$, ist monoklin, $C^6_{2h}\text{-C2}/c$, $a = 13,61$, $b = 11,99$, $c = 24,59 \text{ \AA}$, $\beta = 105^\circ 49'$, $a:b:c = 1,1442:1:2,2102$, $Z = 4$. $\text{Pb} = 53,10\%$, $\text{Sb} = 27,73\%$, $\text{S} = 19,17\%$. $D = 6,03$. Im Anschliff ist Semseyit mäßig anisotrop, die Farben liegen zwischen graublau bis grau. $H = C$. Die Ätzrkk. stimmen mit denen von SHORT (l. c.) überein. Zahlreiche weitere wichtige Angaben über Plagionit u. Semseyit sind in der Arbeit vorhanden. (Univ. Toronto Stud., geol. Ser. 49. 17—39. 1945. Toronto, Univ.) RÖSING

M. A. Peacock, *Über Dyskrasit und Antimonsilber*. Unters. an Dyskrasit von Andreasberg, Harz, ergaben folgende Daten: Orthorhomb.; $C^{12}_{2v}\text{-Pm}2m$; $a_0 = 2,990 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $b_0 = 5,225 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c_0 = 4,820 \pm 0,005 \text{ \AA}$; $a_0:b_0:c_0 = 0,5722:1:0,9225$; Ag_3Sb ; $\text{Sb}(000)$, $\text{Ag}_1(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $\text{Ag}_2(\text{Ou}^{\frac{1}{2}})$, $\text{Ag}_3(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $u = 0,65$, $v = 0,17$; Abstände in Å : $\text{Sb-Sb} = 2,99$; $\text{Sb-Ag}_1 = 3,01$; $\text{Sb-Ag}_2 = 3,03$; $\text{Sb-Ag}_3 = 2,97$; $\text{Ag}_2\text{-Ag}_2 = 2,99$; $\text{Ag}_2\text{-Ag}_3 = 2,92$; $\text{Ag}_1\text{-Ag}_2 = 2,94$, $\text{Ag}_1\text{-Ag}_3 = 2,96$. Spaltbarkeit: (001) unvollkommen, (011) vollkommen; $H = 3\frac{1}{2}$; $D = 9,74$ (gemessen), $9,75$ (berechnet); silberweiß mit starkem, metall. Glanz, zinnweiß bis bleigrau, wenn angelaufen; im Anschliff: rein weiß, homogen, schwach anisotrop; Zwillingbildg. ist zu erkennen. — Antimonsilber (6,78% Sb) von Temiskaming, Cobalt, Ontario, hat ein fast kub. Gitter mit $a = 4,111 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Im Anschliff: rein weiß, beinahe homogen, deutlich anisotrop, Zwillingbildung. —

Antimonsilbererze von der Kerr Lake- u. Buffalomine, Cobalt, Ontario, sind Verwachsungen von silberreichem Dyskrasit u. Antimonsilber. (Univ. Toronto Stud., geol. Ser. 44. 31—46. 1940. Toronto, Univ.) RÖSING

A. F. Buddington, *Einige petrologische Begriffe und das Erdinnere*. Vf. geht auf die neueren Hypothesen über das Erdinnere ein. Eine Ähnlichkeit der meisten Auffassungen, vor allem der jüngsten, mit der von GOLDSCHMIDT ist unverkennbar. Es wird versucht, unter Heranziehung schichtiger Intrusionen (BUSEVELD u. a.) die schichtige Struktur der Silicatschale zu erklären. Auch die Zus. der Meteoriten wird hierzu herangezogen. Bis zu einer Tiefe von etwa 500 km besteht nach der Auffassung des Vf. der äußere Mantel der Erde aus krystallinen u. 2 schmelzflüssigen Lagen, etwa peridotit. Magma entsprechend. Die Oxyd-Sulfid-Schale bildet nur einen dünnen Mantel um den NiFe-Kern. (Amer. Mineralogist 28. 119—40. März 1943. Princeton, N. J., Princeton, Univ.) RÖSING

James H. Pannell, *Faktoren, die die Verteilung der Elemente beeinflussen*. Vf. gibt einen Überblick über die die Verteilung der Elemente beeinflussenden Faktoren an Hand der von ihm zitierten Literatur. Es wird kurz auf die zunehmende Bedeutung des Seewassers u. der Bitterwässer als Quellen der industriellen Mineralogie hingewiesen. (Amer. Mineralogist 28. 605—13. Nov./Dez. 1943. New York, Niagara Falls.) RÖSING

R. E. Stevens und W. T. Schaller, *Die seltenen Alkalien in Glimmern*. Über 40 Proben von Glimmern werden auf die Gehh. an Li, Na, K, Rb u. Cs hin untersucht. 3 Paragonitproben verschied. Lokalitäten enthalten Li, Na u. K, während Rb u. Cs in zweien fehlen. Von 12 verschied. Muskowiten enthalten alle Li, Na u. K, dagegen nur 7 Rb u. Cs. Von 6 Biotiten führen ebenfalls alle Li, Na u. K. Rb u. Cs fehlen in 2 Proben. Der Li-Geh. ist in den Biotiten größer als in den Muskowiten, dagegen ist der Durchschnittsgeh. an Na in den Biotiten nur halb so groß wie in den Muskowiten. Je ein Phlogopit u. Taeniolit haben weder Rb noch Cs, Vermiculit hat kein Rb, während Zinnwaldit alle Alkalien enthält. In 17 Lithionit- bzw. Polyolithionitproben sind sämtliche Alkalien vorhanden, lediglich Cs fehlt einmal. 7 nichtpegmatit. Glimmer ohne Taeniolit haben einen durchschnittlichen Geh. an $\text{Li}_2\text{O} = 0,08\%$, $\text{Rb}_2\text{O} = 0,02\%$, $\text{Cs}_2\text{O} = 0,00\%$. Von 18 pegmatit. Glimmern ohne Lepidolith beträgt der durchschnittliche Geh. für $\text{Li}_2\text{O} = 0,55\%$, $\text{Rb}_2\text{O} = 0,35\%$, $\text{Cs}_2\text{O} = 0,15\%$, von 35 pegmatit. Glimmern mit Lepidolith für $\text{Li}_2\text{O} = 2,66\%$, $\text{Rb}_2\text{O} = 0,84\%$, $\text{Cs}_2\text{O} = 0,19\%$. Es wird ferner gezeigt, daß der Geh. an seltenen Alkalien in pegmatit. Glimmern für die aufeinanderfolgenden Stadien der hydrothermalen Verdrängung zunimmt. Während Li in allen analysierten Glimmern nachweisbar ist, treten Rb u. Cs nur in Glimmern später magmat. Differentiation auf. Rb scheint im allg. in den nichtpegmatit. Glimmern zu fehlen. Cs ist fast stets ein Begleiter des Rb, allerdings ist der Anteil viel geringer. (Amer. Mineralogist 27. 525—37. Aug. 1942. Washington, D. C., Geological Survey.) RÖSING

Frank G. Chesley, *Erforschung von Spurenelementen im Diamant*. Von 33 Diamanten werden Emissionsspektren in der Region 2800—4800 Å aufgezeichnet u. auf der Basis des Vork. der Form, Farbe, Röntgenaufnahme u. der Fluoreszenz diskutiert. 30 Elemente werden analysiert. Al, Si, Ca, Mg, Cu, Fe, Ba, Sr, Na, Ag, Ti, Cr u. Pb kommen in 30 Proben vor, Al, Si u. Ca in jedem Diamanten, während Sb, As, Be, Bi, Co, Ge, Au, Si, Mn, Ni, K, Pb, Se, Sn, W, Zn u. Zr weniger häufig auftreten. Al u. Si zeigen eine „sympathetic“ Variation. Absorptionsspektren im UV-Licht zeigen das Vorhandensein eines seltenen Typ-2-Diamanten, der als der reinste anzusehen ist. Diamanten vom gleichen Vork. weisen eine Ähnlichkeit im Geh. an Spurenelementen auf. Diamanten mit würfeligem Habitus enthalten Ag u. Ti, während die oktaedr. Formen frei hiervon sind. Fe u. Ti finden sich in den farbigen Diamanten. In den Emissionsspektren läßt sich eine Ähnlichkeit von einigen der Vorkk. feststellen. 17 Diamanten zeigen Fluoreszenzerscheinungen. Eine Beziehung zwischen diesem Phänomen u. dem Geh. an Spurenelementen der Diamanten ist nicht zu beobachten. 7 der fluoreszierenden Proben zeigen eine zonare Bänderung nach den Oktaederflächen. (Amer. Mineralogist 27. 20—36. Jan. 1942. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) RÖSING

Joseph M. Bray, *Spuren chemischer Elemente in Fluoritproben von Jamestown, Colorado*. 4 Fluoritproben von Jamestown, Colo., wurden spektrograph. auf Spurenelemente hin analysiert. Die allgemeinsten u. häufigsten Spurenelemente sind: Sr, Ba, Fe, Y, Cu, Mg, Al, Si; sie ersetzen wahrscheinlich Ca im Fluoritgitter. Andere Elemente wurden nicht bestimmt. Das seltene Vork. von K u. Na zeigt an, daß die Lsgg. aus denen die Fluorite entstanden sind, nicht alkal. waren. Der älteste Fluorit ist der unreinste, der

jüngste der reinste. Es ist nicht erwiesen, ob die Färbung etwas mit der Ggw. oder Abwesenheit bestimmter Elemente in den Fluoriten zu tun hat. Wahrscheinlich bestehen Beziehungen zwischen den in den Fluoriten gefundenen Spurenelementen u. der geolog. Umgebung, aber keine Beziehungen zwischen den Spurenelementen u. der Radioaktivität u. der Art des Nebengesteins. Fluoreszenzerscheinungen fehlen. (Amer. Mineralogist 27, 769—75. Nov. 1942. Easton, Pa., Lafayette Coll.) RÖSING

Joseph M. Bray, *Verteilung von chemischen Spurenelementen in tertiären Ganggesteinen der Front Range, Colorado*. Qualitative u. quantitative spektrograph. Analysen bestimmen die Spurenelemente einer Anzahl tert. Ganggesteine der Front Range, Colo., sowie einiger hieraus entnommener Mineralien. Einer Skizzierung der geolog. Verhältnisse folgt eine kurze petrograph. Beschreibung der analysierten Gesteine, u. zwar von Quarz-, Biotit- u. Hornblende-Monzoniten, Intrusionsbreccien von Biotit-Latiten, Biotit-Latiten u. Limburgiten. Die Analysen weisen einige regionale Unterschiede in der Anzahl u. der Häufigkeit der Spurenelemente, ferner geringe Abweichungen bei einem Gesteinstyp auf. Allg. verbreitete Spurenelemente sind Sr, Ba, Sc, Y, Ce, Ti, Zr, V, Cr, Mn u. Co, weniger häufig sind Sb, As, Bi, Cd, Be, Ge, Au, Os, Ir, Pd u. Pt. Den erwähnten Gesteinen werden Plagioklase, Biotite, Hornblenden, Grundmassen u. magnet. Konzentrate entnommen. Die tabellar. zusammengefaßten Ergebnisse lassen erkennen, daß auf der Basis qualitativer spektrograph. Analysen einzelner Mineralien verschied. Gesteine eine genaue Unterscheidung für jeden Gesteinskörper möglich ist. Jedes Mineral wird charakterisiert durch bestimmte Spurenelemente. Die Analysen zeigen die gleiche allg. u. relative Verbreitung der Spurenelemente. Kennzeichnend in den Mineralien sind Sc, Y, La, Ce, Nd, Ti, V, Cr, Mn, Co u. andere. In den Mineralien, die reich an „wesentlichen“ Elementen sind, finden sich meist noch bestimmte Spurenelemente, so tritt Ba für K, Sr für Ca, V u. Cr für Fe, Zn für Fe^{II}, So für Fe^{III} u. Mg ein. Verhältnisse zwischen ähnlichen Elementen, wie SrO : BaO u. V₂O₅ : Cr₂O₃ zeigen den relativen Reichtum dieser Bestandteile, aber systemat. Unterschiede von Mineral zu Mineral u. von Distrikt zu Distrikt. Mit Hilfe der Spurenelemente läßt sich eine Gruppierung oder Wechselbeziehung der Gesteinstypen sowie eine ungefähre Klassifikation ermöglichen, wozu sich bes. die Mineralanalysen eignen. — Die Mineralien der tert. Gänge lassen bestimmte Unterschiede zwischen den gleichen Mineralien tert. u. präkambr. Stöcke erkennen, was auch für die Gesteine zutrifft. (Amer. Mineralogist 27, 425—40. Juni 1942. Easton, Pa., Lafayette Coll.) RÖSING

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

S. P. Walvekar, N. L. Phalnikar und B. V. Bhide, *Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Alkohole in Gegenwart von Benzol*. Bei der Einw. von HCl auf Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- u. Isoamylalkohol verhalten sich in Abwesenheit von Bzl. die Reaktionsgeschwindigkeiten wie folgt: Äthyl > n-Propyl > n-Butyl > Isoamyl. Bei Ggw. von Bzl. nehmen die Reaktionsgeschwindigkeiten zu. Diese Erscheinung wird mit der größeren Löslichkeit des HCl in Alkoholen als in Bzl. erklärt. Durch eine höhere Bzl.-Konz. wird die Konz. des HCl in bezug auf die Alkoholmoll. erhöht. Diese erhöhte Konz. kann nach folgender Gleichung berechnet werden: wirksame Konz. = $\frac{\text{tatsächliche Konz.} \cdot 100}{100 - \% \text{ Benzol}}$. (J. Indian chem. Soc. 19, 409—13. Okt. 1942. Poona,

Sir Parashurambhu Coll., Maharaja Pratapsingh Chemical Labor.)

WINIKER

Hans A. Weidlich, *Regelmäßigkeiten im sterischen Verlauf der katalytischen Hydrierung*. Es wird der Vers. gemacht, zahlreiche Beobachtungen beim ster. Verlauf der katalyt. Hydrierung von einem gemeinsamen Gesichtspunkt aus zu betrachten u. die gewonnenen Erfahrungen in Regeln zusammenzufassen: 1. Die Anlagerung des katalyt. erregten Wasserstoffs an eine isolierte Doppelbindung erfolgt stets im Sinne der cis-Addition. Die Seite der Ringebene, von der her die Addition erfolgt, wird durch die Polarität der Molekel bestimmt. 2. Ist die Polarität der Molekel groß, so bestimmt sie allein den Anlagerungssinn. Ist sie gering, so erfolgt die Addition von beliebiger Seite; es entstehen Gemische beider Stereoisomeren. 3. Die Induktionswrkg. des Reaktionsmediums kann die Polarität bis zur Erreichung eines eindeutigen Anlagerungssinnes steigern. Die Anlagerung des Wasserstoffs erfolgt dann in alkal. Medium von der Seite des schon aus der Mol.-Ebene herausragenden Substituenten unter Bldg. der trans-Form, in saurem Medium von der entgegengesetzten Seite unter Bldg. der cis-Form. —

Für die katalyt. Hydrierung α,β -ungesätt. Ketone wird folgende Faustregel angegeben u. ihre Anwendbarkeit auf den ster. Ablauf an einem Beispiel erläutert: „Die Reaktionsprodd. einer katalyt. Hydrierung α,β -ungesätt. Carbonylverb. in saurem Medium lassen sich durch 1.2-Addition an die CO- oder an die CC-Doppelbindung deuten, in alkal. Medium dagegen durch eine 1.4-Addition über das konjugierte System.“ (Chemie 58, 30–34. Febr. 1945. Berlin, Allg. Inst. gegen die Geschwulstkrankheiten im Rudolf-Virchow-Krankenhaus, Chem. Abtlg.)

SCHÖNE

Karl Sedlatschek, *Das katalytische Verhalten von Kupferpulver verschiedener thermischer Vorbehandlung gegenüber dem Zerfall des Ameisensäuredampfes*. Es wird der Zerfall von Ameisensäuredampf in $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ an Kupferpulvern verschied. therm. Vorbehandlung (bei Temp. zwischen 209–630°), die in Wasserdampf oder Ameisensäuredampf durchgeführt wurde, auf Grund manometr. Messungen untersucht. Dabei wird eine starke Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Vorerhitzung festgestellt, wobei der Verlauf der Aktivierungsenergie 2 Maxima zeigt. Durch Aufteilung der bei der Vorerhitzung stattfindenden Vorgänge in solche, die hauptsächlich die Oberfläche des Kupferpulvers u. solche, die das Gitter betreffen, läßt sich das Auftreten dieser beiden Maxima erklären. Die Vorerhitzung in Ameisensäuredampf verschiebt die Maxima gegeneinander. Die Trennung zwischen Oberflächen- u. Gittervorgängen wird somit undeutlich. Vorerhitzung in Ameisensäuredampf verbessert, im Gegensatz zur Vorerhitzung in H_2 , die katalyt. Eigg. des Kupferpulvers gegenüber dem Zerfall des Ameisensäuredampfes (sogeannter „Weichenstellereffekt“). Der Zerfall des Ameisensäuredampfes am gleichen Katalysator ist gut reproduzierbar, weniger gut reproduzierbar ist jedoch die Herst. von Kupferpulvern gleicher katalyt. Eigenschaften. Die Reproduzierbarkeit der Aktivierungsenergien kann leichter erreicht werden als die der Aktivitäten u. der Zahl der akt. Zentren. Die Aktivierungsenergie eines Kupferpulvers ist abhängig von der Anzahl der Zersetzungsvers., der Dauer der Erholungspausen u. davon, ob es in Ameisensäuredampf oder seinen Zerfallsprodd. gelagert wird. (Kolloid-Z. 104. 203–08. Aug./Sept. 1943. Prag.)

HENTSCHEL

H. W. Thompson und G. P. Harris, *Das Infrarotspektrum von Allen und gegenseitige Einwirkungen zwischen molekularer Schwingung und Rotation*. Aufgenommen wurde das Rotationsspekt. von Allen in dem Bereich von 3–20 μ . Die gefundenen Werte stimmen mit denen früherer Beobachter überein. Infolge größeren Auflösungsvermögens der benutzten App. konnte von mehreren Banden die Rotationsstruktur aufgelöst werden in zwei Banden von senkrechtem Typ. Speziell die beiden Banden zwischen 730 u. 1150 cm^{-1} zeigten eine Folge von gut aufgelösten Rotationslinien (Q-Zweigen), die ausführlich diskutiert werden. Zahlreiche Tabellen u. graph. Darstellungen. (Trans. Faraday Soc. 40. 295–300. Juli/Aug. 1944. Oxford, Univ., The Physical Chemistry Labor.)

GOTTFRIED

Isabella Lugoski Karle und L. O. Brockway, *Die Strukturen von Diphenyl-, o-Terphenyl und Tetraphenylen*. Mittels Elektronenbeugung wurde die Struktur von Diphenyl (I), o-Terphenyl (II) u. Tetraphenylen (1.2.3.4.5.6.7.8-Tetrazenz- $\Delta^1\text{-}3\text{-}5\text{-}7$ -cyclo-octatetraen) (III) untersucht. Von p-Terphenyl ließen sich keine brauchbaren Elektronenbeugungsphotographien erhalten, da dieses beim Kontakt mit dem Elektronenstrahl fluoreszierte. Während nach den Ergebnissen der Röntgenstrahlenunters. bei I von DHAR (Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. 7. [1932.] 4) Koplanarität angenommen wurde, halten Vff. eine nicht koplanare Struktur für wahrscheinlicher, da sie die ster. Hinderung zwischen den ortho-H-Atomen in den planaren Modellen vermeidet u. mit den Elektronenbeugungsdaten vereinbar ist. — II u. III sind nicht koplanar; die Wahrscheinlichkeit der verschied. Modelle wird erörtert. — Die durchschnittlichen Abstände der C-C-Bindungen in den arom. Ringen aller 3 Verb. betragen $1,39 \pm 0,02 \text{ \AA}$, wenn auch geringe Abweichungen von diesem Wert, die auf Unregelmäßigkeiten der Ringe beruhen, nicht würden entdeckt werden können. Wenn die Ringe regelmäßig sind, ist der Abstand zwischen ihnen $1,52 \pm 0,04 \text{ \AA}$; bei den früheren Röntgenstrahlenbestimmungen von konjugierten arom. Ringen wurde $1,48 \text{ \AA}$ gefunden. Der Konjugationseffekt der Zwischenringabstände ist wahrscheinlich klein, obwohl der Abstand merklich geringer sein kann als $1,52 \text{ \AA}$, wenn die Ringe unregelmäßig sind. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1974–79. Nov. 1944. Ann Arbor, Univ. of Michigan.)



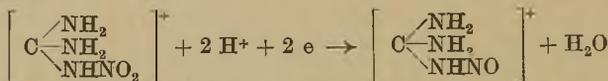
BEHRLE

Kurt Ritter und Eugen Müller, *Über die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit von Weichmachern mit Zusätzen hochpolymerer Stoffe*. Im Rahmen von Unters. über

Weichmacherwrkg. u. Feinbau weichgemachter Kunststoffe wurde festgestellt, daß die K. G. (Krystallisationsgeschwindigkeit) von unterkühlten Weichmacherschmelzen durch Zusätze hochpolymerer Stoffe bei Raumtemp. im Konzentrationsbereich bis 30% bzw. 50% des Hochpolymeren je nach der Natur der Komponenten in verschied. Weise beeinflußt wird. Im Syst. Polyvinylchlorid (Igelit PCU:K) mit Triphenylphosphat oder Formanilid u. bei Polyvinylcarbazol mit Triphenylphosphat bleibt die K. G. unabhängig vom Zusatz des Hochpolymeren prakt. konstant. Bei Äthylacetanilid haben jedoch die gleichen Hochpolymeren einen starken Einfl. auf die K. G., was an Hand eines Diagramms gezeigt wird. Polystyrol-Triphenylphosphat zeigt ein gleichartiges Verhalten. Starke Abhängigkeit der K. G., aber einen andersartigen Verlauf zeigen die Systeme Triphenylphosphat mit Polyvinylacetat (Mowilith) oder niedrigerpolymerem Polyvinylchlorid. Eine ausführliche Mitt. wird angezeigt. (Naturwiss. 32, 157—58. April/Juni 1944. Frankfurt a. M., Deutsches Forschungsinst. für Kunststoffe.)

HAUFFE

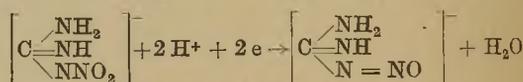
Charles Hahn, Edward Pribyl, Eugen Lieber, B. P. Caldwell und G. B. L. Smith, *Reduktion von Nitroguanidin*. XII. Mitt. *Oxydationspotentiale von Nitro-Nitrosoguanidin und Nitroso-Aminoguanidinsystemen*. (XI. vgl. LIEBER, C. 1939. I. 3525.) Vff. bestimmen das Oxydationspotential der Systeme Nitro-Nitrosoguanidin u. Nitroso-Aminoguanidin durch Messen der EK. der Elemente Hg | Hg₂Cl₂ (gesätt. KCl) || RNO₂, RNO, (H⁺), | Pt, u. Hg | Hg₂Cl₂ (gesätt. KCl) || RNO, RNH₂, (H⁺) | Pt. Die Ergebnisse werden diskutiert. Beim Syst. Nitro-Nitrosoguanidin ist für p_H 2—7 E_H (in Volt gemessen) eine lineare Funktion vom p_H, E₀ hat den Mittelwert 0,88 Volt. Vff. geben folgendes Reaktionsschema an:



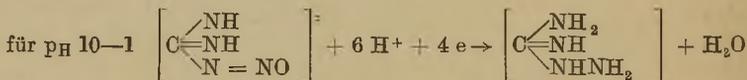
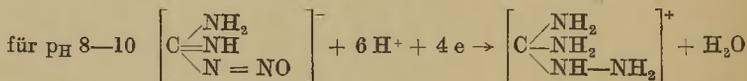
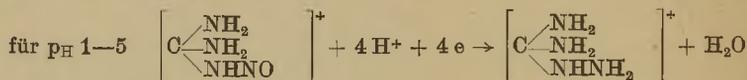
Im Gebiet p_H 7—8 variieren die E₀-Werte von 0,85—0,88 Volt. Vff. folgern das Vorhandensein von Zwitterionen:



Für p_H 9—10 ist E_H wieder eine lineare Funktion vom p_H, aber E₀ = 0,85 Volt. Das Reaktionsschema lautet:



Weiterhin wird eine analoge Erklärung für das Syst. Nitroso-Aminoguanidin nach folgenden Reaktionsgleichungen gegeben:



Aus den Oxydationspotentialen werden folgende thermodynam. Konstanten berechnet:

A. Nitro-Nitrosoguanidin-Syst.				B. Nitroso-Aminoguanidin-Syst.			
p _H	E ₀	—Δ F	log K	p _H	E ₀	—Δ F	log K
2—6	0,88	40,6	29,8	1—4	0,66	61	45
7,5—10	0,85	39,2	28,8	8—9	1,03	143	70
				10—12	0,97	134	65

(J. Amer. chem. Soc. 66, 1223—26. Juli 1944. Brooklyn, Polytechnic Inst., Dep. of Chem.)

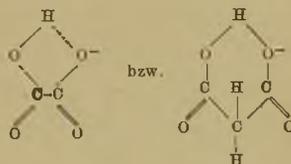
SCHÖNE

R. P. Bell, *Geschwindigkeit und Gleichgewicht der Ionisierung von C-H-Bindungen*. Auf Grund der Tatsache, daß KW-stoffe mit akt. Gruppen (z. B. =CO oder —NO₂) anscheinend als Pseudosäuren ionisieren können, werden die Ionisationsgrade von 12 Ketonen bzw. diesen verwandten Verbb. untersucht. (CH₃COCH₃; CH₃CHO; CH₃COC₂H₅; CH₃COCH₂COCH₃; CH₃COCH₂Cl; CH₃COCH₂Br; CH₃COCHCl₂; CH₂(COOC₂H₅)₂; CH₃COCH₂COOC₂H₅; CH₃COCH₂COCH₃; CH₃COCHBrCOOC₂H₅;

CH₃COCH₂COOH.) Aus der Reaktionsgeschwindigkeit der Ketone mit einem hypothet. Anion von $K = 10^{-4}$ werden die Säuredissoziationskonstanten berechnet, die in vorstehender Reihenfolge von 10^{-20} bis 10^{-8} ansteigen. Während das Ansteigen der Ionisationsgrade der ersten 7 Verbb., wenn man sie als Derivv. des Acetons auffaßt, parallel zu den Derivv. der Essigsäure verläuft, ist das rapide Anwachsen in den letzten 5 Verbb. auf deren mesomeres Verh. zurückzuführen. Durch Vers. wird ferner die Konz. der ungebundenen freien W.-Moll. der Lsg. gemessen u. daraus die wahre Basenstärke der OH⁻-Ionen berechnet. ($0,13/K_w = 1/8 \cdot 10^{-14}$). Die sich hieraus ergebenden Werte für die Ionisierungsgeschwindigkeit in Ggw. von OH⁻ werden etwas genauer, obwohl sich noch ungeklärte Unstimmigkeiten in der Best. der OH⁻-Konz. ergeben. (Trans. Faraday Soc. 39. 253—59. Sept./Okt. 1943. Oxford, Physikal.-Chem. Labor.)

SCHWARZHANS

Terrell L. Hill, *Relative freie Energien und Dissoziationskonstanten von mikroskopischen Ionen*. Es werden mathemat. Ableitungen angegeben, mit deren Hilfe man aus experimentell bestimmten Dissoziationskonstanten die mkr. Dissoziationskonstanten u. die relativen freien Standardenergien der mkr. Ionen berechnen kann. Die Rechnungen werden durchgeführt mit *Glutaminsäure*. Aus den erhaltenen Ergebnissen kann man die mittleren Ladungseffekte in verschied. Stellen innerhalb der Moll. auf die mkr. Dissoziationskonstanten abschätzen. Es wird eine Reihe von Beispielen (*Dicarbonensäuren, Diamine, Glycin, α-Alanin, α-Aminobuttersäure, Leucin, β-Alanin, γ-Aminobuttersäure, δ-Aminovaleriansäure, ε-Aminocaprynsäure*) angeführt. Anomale Dissoziationskonstanten zeigen *Oxalsäure u. Malonsäure*. Als Erklärung hierfür wird Wasserstoffbindung derart angenommen, daß ein fünfgliedriger bzw. sechsgliedriger Ring der obigen Form gebildet wird. (J. phys. Chem. 48. 101—11. Mai 1944. Cleveland, O., Western Reserve Univ., Morley Chem. Labor.)



bzw.

GOTTFRIED

A. R. Ubbelohde und I. Woodward, *Struktur und thermische Eigenschaften von Kristallen*. V. Mitt. *Wärmeausdehnung von Phthalocyaninen und Porphinen*. (IV. vgl. C. 1942. II. 1768.) In dem Temp.-Bereich von 90—600° K wurde die Wärmeausdehnung bestimmt von *H-, Cu-, Pt-Phthalocyanin* sowie von *Tetrabenzmonoozoporphin*. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. Die zwischen H- u. Pt-Phthalocyanin beobachteten Differenzen sind darauf zurückzuführen, daß das Pt im Vgl. mit dem H bei Temp.-Steigerung einen vergrößerten Raum beansprucht. — Die verwendete App. wird beschrieben. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 181. 415—27. 28/7. 1943.)

GOTTFRIED

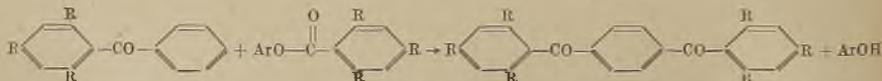
J. G. Aston, Herman L. Fink und S. C. Schumann, *Spezifische Wärme und Entropie, Umwandlungs-Schmelz- und Verdampfungswärme und der Dampfdruck von Cyclopentan*. Ein Beweis für eine nichtebene Struktur. Beweise für den nichtebenen Bau des Cyclopentan-Ringes unter Anwendung des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik u. therm. Daten bei 11,8° K geben ASTON, SCHUMANN, FINK u. DOTY (J. Amer. chem. Soc. 56. 63. [1941.] 2029; C. 1941. II. 3175). Vorliegende Arbeit erbringt den Beweis durch Best. der Verdampfungswärme im Calorimeter bei 298,16° K. Zur calorimetr. Messung dient bes. gereinigtes Cyclopentan. Angewandte Untersuchungsmeth. ASTON u. EIDINOFF (J. Amer. chem. Soc. 61. [1939.] 1533; C. 1939. II. 2120). Die Temp.-Messung erfolgt mit Widerstandsthermometern R. —200 (Pt/Rh) u. R. —102 (Konstantan); Kontrollvgl. mittels Thermolement S—9. Maximale Temp.-Abweichung 0,04°. Als „cal“ werden 4,1833 internationale Joules angesetzt. Die graph. dargestellten Werte für C_p zeigen gute Übereinstimmung mit JACOBS u. FALES (J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 1513). Umwandlungspunkte u. FF. werden nach ASTON u. MESSERLY (J. Amer. chem. Soc. 58. [1936.] 2354; C. 1937 I. 4771) bestimmt. Für den unteren Umwandlungspunkt wird die Temp. zu $122,39 \pm 0,05^\circ \text{K}$ ($-150,77^\circ \text{C}$) ermittelt; für den oberen Umwandlungspunkt $138,07 \pm 0,05^\circ \text{K}$ ($-135,09^\circ \text{C}$). Abweichung von anderweitig veröffentlichten Werten in beiden Fällen nicht mehr als höchstens 1°. F. von Cyclopentan bei maximaler Verunreinigung von 0,001%: $179,69 \pm 0,05^\circ \text{K}$ ($-93,47^\circ \text{C}$); Kp. $49,20 \pm 0,05^\circ \text{C}$. Die Dampfdruckwerte werden neben experimenteller Best. auch theoret. ermittelt nach der Gleichung: $\log_{10} P_{\text{mm}} = -2298,386/T - 8,91170 \log_{10} T + 4,385677 \cdot 10^{-3} T - 1,054940 \cdot 10^{-6} T^2 + 30,957385$. Die experimentell gefundenen Dampfdruckwerte werden zur Kalkulation der Verdünnungswärme bei 230,260 u. 298,16° K. verwandt. Die Best. der Verdünnungswärme wird eingehend beschrieben. Bei 298,16° K. wird die Verdünnungswärme im Mittel zu $6982 \pm 8 \text{ cal/mol}$ ermittelt. Die Entropie beträgt bei

298,16° K; $48,87 \pm 0,05$. Weitere Entropiewerte sind in 2 Tabellen zusammengestellt. Bei der spektroskop. Best. der Entropie wird der Atomabstand C—C zu 1,54 Å u. der Abstand C—H zu 1,09 Å angesetzt. Beste Übereinstimmung zwischen den calorimetr. gemessenen u. spektroskop. bestimmten Werten ergibt sich bei der Annahme, daß ein C-Atom des Cyclopentanringsyst. außerhalb der Ringebene liegt. Die sich aus diesen Messungen ergebende Folgerung eines nichtebenen Ringbaues wird eingehend diskutiert. — Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den von ROSENBAUM u. JACOBSON (J. Amer. chem. Soc. 63, [1941.] 2841; C. 1942, I. 1362) veröffentlichten Untersuchungen. Hiernach weist Cyclopentan — im Gegensatz zu Bzl. u. Cyclohexan — ein stark gestreutes RAMAN-Spektr. auf. (J. Amer. chem. Soc. 65, 341—46. März 1943. Pennsylvania State Coll., School of Chem. and Physics.) HUMMEL

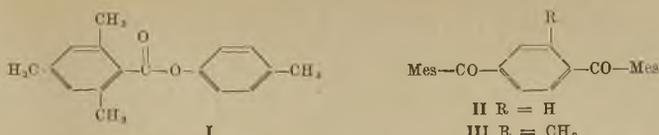
D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Reynold C. Fuson, E. M. Bottorff und S. B. Speck, *Die Reaktion von Grignard-reagens mit Estern von stark gehinderten Säuren*. Während die Einw. von GRIGNARD-Reagenzien auf Alkylester der Mesitylsäure (I) neben I das aus der Alkylgruppe des Esters u. dem Halogen des Reagens gebildete Alkylhalogenid ergibt, verläuft die Rk. von GRIGNARD-Verbb. mit Arylestern von 2.4.6-Trialkylbenzoesäuren unter Bldg. der entsprechenden Monoketone oder deren Umwandlungsprodd., so z. B. $\text{MesCO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (p) + (p) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgBr} \rightarrow$ (1) $\text{MesCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (4) $[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3]$ (2). — *Benzylmesitoat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (II), durch Erhitzen von Mesitylchlorid mit Benzylalkohol, F. 38 bis 39°, korrr., Kp._{2,5} 164—169°. — *n-Butylmesitoat* (III), Kp.₃ 119—121°, D.²⁰ = 0,9839, n_D²⁰ = 1,4920. — *p-Tolylmesitoat*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (IV), Nadeln, F. 73°, korrr., — 2.4.6-Triisopropylbenzoesäure-p-tolyester, $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (V), F. 66—68°, korrr., Kp.₃ 181—184°. — Erhitzen von II mit $\text{nC}_4\text{H}_9 \cdot \text{MgBr}$ führt zu I u. Benzylbromid, u. mit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgJ}$ zu I. Benzyljodid. Aus Methylmesitoat u. $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{MgBr}$ erhält man I u. Methylbromid; aus III u. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgJ}$ in n-Butyläther in der Siedehitze I u. Butyljodid; aus Methylmesitoat u. MgJ I ; aus II u. MgJ I u. Dibenzyl; aus IV u. $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$ p-Kresol (VI) u. 2-Acetylmesitylen; aus IV u. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ VI u. 2-Propionylmesitylen; aus IV u. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{MgCl}$ VI u. geringe Menge Phenylmesityldiketon; aus V u. $\text{CH}_3 \cdot \text{MgJ}$ VI u. 2.4.6-Triisopropylacetophenon, auch dargestellt aus 1.3.5-Triisopropylbenzol u. Acetylchlorid, F. 87,5—88°; aus V u. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ VI u. 2.4.6-Triisopropylpropiophenon, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}$, auch dargestellt aus 1.3.5-Triisopropylbenzol, Propionylchlorid u. AlCl_3 in CS_2 , Krystalle aus Methanol, F. 81—83°, korrr., Kp.₃ 123—126°; aus IV u. p-Tolyl-MgBr in n-Butyläther bei 115° VI u. 2-[4-Methyl-2-p-tolylbenzoyl]-mesitylen, $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}$, blaßgelbe Krystalle aus A., F. 101°, korrr.; aus IV u. α -Naphthyl-MgBr VI u. Spuren von 1-Mesityl-2-[naphthyl-1]-naphthalin, $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}$, F. 180°; aus IV u. (2) $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgBr}$ (1) VI u. 2-[2-(2-Methoxyphenyl)-benzoyl]-mesitylen, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2$, F. 94°; aus IV u. (3) $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{MgBr}$ VI u. 2-[2-(3-Methoxyphenyl)-benzoyl]-mesitylen, F. 144°; aus IV u. Mesityl-MgBr VI neben wenig Dimesitylketon u. Spuren Dimesityldiketon. (J. Amer. chem. Soc. 64, 1450—53. Juni 1942. Urbana, Ill., Univ.) BEHRLE

Reynold C. Fuson, E. M. Bottorff, R. E. Foster und S. B. Speck, *Para-Acylierung von Polyalkylbenzophenon durch Aryl-2.4.6-trialkylbenzoeate*. (Vgl. vorst. Ref.) Benzoylmesitylen kondensiert sich mit p-Tolylmesitoat (I) in Ggw. von GRIGNARD-Verbb. zum Diketon (II). Diese Kondensation ist ohne Parallele. Es tritt hierbei Acylierung eines Benzolrings ein u. zwar in Para-Stellung zur meta-dirigierenden CO-Gruppe. Die Rk. kann als CLAISEN-Rk. formuliert werden, wobei ein Kern-H-Atom durch eine Acylgruppe ersetzt wird. Als Katalysatoren dienen Na, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Mes-MgBr, u. das bin. Gemisch Mg-MgJ₂, welches die besten Ausbeuten liefert. Mit diesem Katalysator wurden durch Umsetzung von I mit folgenden Ketonen: m-Tolylmesitylen, m-Methoxybenzoylmesitylen, Dibrommethylphenylketon u. α -Naphthoylmesitylen die erwarteten Diketone erhalten. o- u. m-Tolyl-MgBr liefern mit I dasselbe Diketon (III). Die Bldg. von 1.4-Diaroylbenzolen scheint für hochsubstituierte Ketone eine allg. Rk. zu sein. Die Arylester von 2.4.6-Triäthyl-, 2.4.6-Triisopropyl- u. 2.3.5.6-Tetramethylbenzoesäure kondensieren sich mit den entsprechenden Arylphenylketonen vorwiegend zu 1.4-Di-(2.4.6-triäthylbenzoyl)-benzol, 1.4-Di-(2.4.6-trisopropylbenzoyl)-benzol u. 1.4-Di-(2.3.5.6-tetramethylbenzoyl)-benzol. Die Umsetzungen verlaufen nach dem allg. Schema:



Die dargestellten Ketone u. die entsprechenden Kondensationsprodd. sind in Tabellen zusammengestellt.



Versuche: Die *Ketone* wurden fast alle nach der Meth. von FRIEDEL-CRAFTS aus Säurechlorid u. KW-stoff dargestellt. Beispiel: *p*-Dimesitylbenzol, durch tropfenweise Zugabe einer Lsg. von 15 g Terephthalsäurechlorid, 40 ccm CS₂ u. 10 ccm Mesitylen zu einer Mischung aus 26 g Mesitylen, 28 g AlCl₃ u. 50 ccm CS₂ bei Zimmer-temp. unter Rühren u. 6 std. Erhitzen zurückfluß. Zers. mittels Eis-HCl, Verdampfen des CS₂ u. Extraktion der Lsg. dreimal mit heißem Bzl., Waschen mit 5%ig. NaOH-Lsg. u. W. u. Krystallisieren unter Kühlung. Ausbeute 12 g vom F. 244—246° aus Benzol. — *Dibrommesitylphenylketon*, durch direkte Bromierung von Benzoylmesitylen in Tetrachlorkohlensäure. — *2.4.6-Tribromphenylmesitoat*, C₁₆H₁₃O₂Br₃, durch Kondensation von 2.4.6-Tribromphenol mit Mesitylchlorid, Nadeln vom F. 86° aus A., Ausbeute 84%. — Kondensation gehinderter Ester mit Aryl-GRIGNARD-Verbb.: Beispiel: *p*-Tolylmesitoat (I) u. *Phenyl-MgBr*. Zu einer Lsg. von 5 g Mg u. 28,2 g Brombenzol in 50 ccm *n*-Butyläther wurde eine Lsg. von 20,4 g I in 60 ccm *n*-Butyläther unter Rühren zugefügt u. 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Zers. mit kalter, verd. HCl u. zweimal Extraktion der wss. Schicht mit Äther. Waschen mit W., dann dreimal mit je 100 ccm 10%ig. NaOH, sodann Waschen der NaOH-Lsg. mit Ae., Ansäuern mit HCl u. Extraktion mit Ae., Trocknen u. Verdampfen des Lösungsm., Rückstand 6,4 g *p*-Kresol. Die ursprüngliche Ätherlsg. ergibt nach Entfernung des Lösungsm. u. Behandlung des zurückbleibenden Öls mit A. 5 g *p*-Dimesitylbenzol (II). — Kondensation gehinderter Ester mit Diarylketonen: Beispiel: *Benzoylmesitylen* u. I. Zufügen einer Lsg. von 11,2 g Benzoylmesitylen u. 12,7 g I in 60 ccm Toluol/*n*-Butyläther (1:1) zu einer Lsg. von Mg/MgJ₂, hergestellt aus 2,5 g Mg u. 12,7 g J in 60 ccm Äther/*n*-Butyläther (1:1) u. Rühren unter N₂ bei 115° (5 Stdn.), Zers. mit kalter, verd. HCl u. Aufarbeitung wie zuvor. Erhalten wurden 4,3 g *p*-Kresol u. 7,4 Dimesitylbenzol u. 0,45 g einer gelben nicht identifizierten Substanz vom F. 189°; an Ausgangsprod. 2 g Benzoylmesitylen u. 3,4 g I. — α -Naphthoylmesitylen u. I: Kondensation analog vorigem Versuch. Erhalten wurden 5,7 g 1.4-Dimesitylnaphthalin vom F. 171° aus A./Bzl., neben *p*-Kresol (aus dem alkal. Extrakt); an Ausgangsprod. zurückgewonnen 3,2 g I u. 2 g α -Naphthoylmesitylen. 1.4-Dimesitylnaphthalin kryst. in 2 Formen. Gelbe Form F. 171°, farblose Form F. 193,5° (Nadeln) durch Erhitzen der gelben Form über ihren F. oder durch Behandlung mit CrO₃ in Eisessig. Synth. dieser Verb. aus 1.4-Dicyannaphthalin (NEWMAN, J. Amer. chem. Soc. 59. [1937.] 2471; C. 1938. I. 587) u. Hydrolyse des Dinitrils nach SCHOLL u. NEUMANN (Ber. dtsh. chem. Ges. 55. [1922.] 118). Durch Kondensation des hieraus gewonnenen Säurechlorids mit Mesitylen wurde ein Gemisch erhalten, aus dem das bei 193,5° schmelzende Diketon isoliert werden konnte. — Als Nebenprod. konnte 1-Mesityl-4-cyannaphthalin, C₂₁H₁₇ON, gewonnen werden, hellgelbe Krystalle vom F. 134° aus Methanol/Petroläther. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2573—76. Nov. 1942. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

PLEISTEINER

Kenneth N. Campbell, Armiger H. Sommers und Barbara K. Campbell, *Die Darstellung von unsymmetrischen sekundären aliphatischen Aminen*. Aldimine können in reinem Zustand u. guter Ausbeute dargestellt werden, indem man den (aliphat.) Aldehyd zur äquimol. Menge eines prim. Amins bei 0° ohne Anwendung von Lösungsm. tropfen läßt, nach Beendigung der Rk. festes KOH zur Bindung des Reaktionswassers zügigt u. über KOH destilliert. Aus ihnen erhält man durch katalyt. Hydrierung bei Zimmertemp. u. 2—3 at, am besten in Alkohollsg. unter Verwendung von vorred. PtO₂, die entsprechenden sek. Amine, wobei ein kleiner Zusatz des ursprünglichen prim. Amins die Spaltung der Aldimine verhindert. Nach dieser Meth. werden Äthylidenpropyl-, Äthylidenbutyl-, Propylidenäthyl-, Propylidenbutyl-, Butylidenäthyl-, Butylidenpropyl-, Butylidenisopropyl-, Butylidencyclohexyl-, Isobutylidenpropyl-, Isoamylidenpropyl- u. Isoamylidenbutylamin u. aus diesen Äthylpropyl-, Äthylbutyl-, Propylbutyl-, Propylisobutyl-, Propylisoamyl-, Butylisopropyl-, Butylisoamyl- u. Butylcyclohexylamin dargestellt u. ihre physikal. Konstanten ermittelt; die sek. Amine werden außerdem durch ihre Hydrochloride u. α -Naphthylthioharnstoffe charakterisiert. (J. Amer. chem. Soc. 66. 82—84. Jan. 1944. Notre Dame, Ind., Univ., Dep. of Chem.)

BOFF

Robert Schwarz und Gisela Bessel, *Pyrogene Kohlenwasserstoffsynthesen im Abschreckrohr*. V. Mitt. Über die Darstellung von Propinal aus Acetylen. (IV. vgl. Ber.

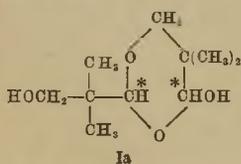
dtsh. chem. Ges. 76. [1943.] 957; C. 1944. I. 750.) Da CO₂ nicht mit Acetylen reagiert, wurde versucht, Propiolsäure über das Propinal entweder aus CO u. C₂H₂ oder aus Formaldehyd u. C₂H₂ herzustellen. Leitet man C₂H₂ u. CO durch ein Abschreckrohr, dessen Heizstab auf 600° erhitzt wird, so erhält man nur geringe Mengen (8%) Kondensat, das aber die für C₂H₂-Kondensation übliche Zus. aufweist. Bei Anwendung von V₂O₅ als Katalysator hob sich die Kondensatsausbeute auf 22% unter starker Vermehrung der leichtflüchtigen Bestandteile. Bei Zusatz von W.-Dampf zum Reaktionsgemisch bildeten sich auch Acetaldehyd u. Aceton u. nur wenig Benzol. Ferner wurden beobachtet: Vinylacetylen, Divinylacetylen, Propinal, das Dimethyl- u. das Diäthylacetal des Propargylaldehyds. Bei der Rk. zwischen C₂H₂ u. Formaldehyd in Ggw. von CO₂ bei 600° entstehen hauptsächlich arom. KW-stoffe in geringer Ausbeute (18—20%). Das Dimethylacetal des Propargylaldehyds wurde nur in einer Ausbeute von 0,01% beobachtet. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 512—15. 31/8. 1944. Königsberg, Univ., Chem. Inst.)

HACKENTHAL

B. F. Daubert und H. E. Longenecker, *Ungesättigte synthetische Glyceride*. III. Mitt. *Ungesättigte symmetrische gemischte Diglyceride*. (II. vgl. J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 2144.) Nach der Meth. von VERKADE u. LEE (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55. [1936.] 267; C. 1937. II. 559) werden außer den bekannten 1-Stearyl-3-trityl- u. 1-Palmityl-3-tritylglycerin 1-Myristyl-3-trityl- u. 1-Lauryl-3-tritylglycerin aus den entsprechenden Monoglyceriden u. Tritylchlorid dargestellt, diese (gelöst in Chinolin) durch Umsetzung mit Oleylchlorid (in Chlf.) in die entsprechenden 1-Acyl-2-oleyl-3-tritylglycerine übergeführt, die bei der Zerlegung mit HCl in PAe. unter Acylwanderung 1-Myristyl-3-oleyl-, 1-Lauryl-3-oleyl-, 1-Stearyl-3-oleyl- u. 1-Palmityl-3-oleylglycerin liefern; ferner wird 1-Stearyl-3-laurylglycerin aus 1-Stearyl-2-lauryl-3-tritylglycerin dargestellt. Für alle neuen Verbb. werden die chem. u. physikal. Konstanten ermittelt (2 Tabellen) u. ihre Konst. durch Hydrierung zu den entsprechenden gesätt. Verbb., sowie durch Umwandlung in bekannte 1,2-Diacyl-3-oleylglycerine ermittelt. Die Brechungsindizes u. die FF. der ungesätt. symm. gemischten Diglyceride steigen mit der Länge der C-Kette des gesätt. Fettsäurerestes an. (J. Amer. chem. Soc. 66. 53—55. Jan. 1944. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Chem.)

BORT

Jared H. Ford, *Über racemisches α-Oxy-β,β-dimethyl-γ-butyrolacton (Pantolacton)*. Aus gereinigtem α,α-Dimethyl-β-oxypropionaldehyd (I) wird über das Cyanhydrin rac. α-Oxy-β,β-dimethyl-γ-butyrolacton (Pantolacton; II) dargestellt, das nach zweimaliger Vakuumdest. den F. 89,8—91,0° zeigt. Ebenso schmilzt (—)II u. die Mischung beider, woraus geschlossen wird, daß (+)- u. (—)-Form eine rac. feste Lsg. bilden, die nach teilweisem Schmelzen in der fl. u. der festen Phase die gleiche Zus. besitzt. —



Ia

28/8. 1943. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co., Res. Laborr.)

BORT

Erwin Baumgarten, Robert Levine und Charles R. Hauser, *Carboxylierung und Carbäthoxylierung von Ketonen mittels Na-Triphenylmethan: β-Ketoestersynthese*. Während zahlreiche Ketone sich mit Diäthylcarbonat in Ggw. von Na-Äthylat leicht carbäthoxylieren lassen, gelingt die Rk. bei Diisobutylketon nur dann, wenn Na-Triphenylmethan (I), (C₆H₅)₃CNa, statt Na-Äthylat benutzt wird. Bei Methyläthylketon versagt auch dieses Mittel. Doch läßt sich Methyläthylketon ebenso wie Methyl-tert.-butylketon, Diisopropylketon u. Diisobutylketon dadurch carboxylieren, daß man I bei niedriger Temp. auf das Keton einwirken läßt u. das Reaktionsprod. mit festem CO₂ behandelt. Die entstandene β-Ketosäure kann dann mit Diazomethan (II) verestert werden. Der Reaktionsmechanismus ist so zu erklären, daß 1 Mol I mit 1 Mol Keton zunächst das Anion des letzteren bildet. Dieses reagiert mit CO₂ unter Entstehung des Carboxylatanions, das sich nicht weiter umsetzt, bzw. mit Diäthylcarbonat unter Entstehung des β-Ketoesters, der sich mit dem noch vorhandenen Ketonanion unter Rückbildg. der Hälfte des Ketons umsetzt. Mit 1 Mol I läßt sich also 1 Mol Keton carboxylieren, aber nur 0,5 Mol carbäthoxylieren. — Die Konst. der Endprod. ist durch Säure- bzw. Ketonspaltung sichergestellt worden.

Versuche: Äthyl-α-isovalerylisovalerat, aus Diisobutylketon u. I u. anschließende 7tägige Behandlung mit Diäthylcarbonat, Kp₁₅ 118—119,5°. — Methylpropionyl-

acetat, C₈H₁₀O₃, aus Methyläthylketon u. I bei -15° u. anschließende Einw. von CO₂ u. II, Kp.₁₈ 73—76° (Cu-Salz, F. 154—156°); liefert mit Phenylhydrazin das 3-Äthyl-1-phenylpyrazolon-5 (F. 97—98°) u. mit Butylbromid das Methyl- α -butylpropionylacetat, C₁₀H₁₈O₃, Kp.₁₆ 108—112°. — Methyl- γ - γ -trimethylacetylacetat, C₈H₁₄O₃, aus Pinakolin u. I bei 0° u. Einw. von CO₂ u. II, Kp.₁₇ 82—84°; liefert mit Phenylhydrazin das 3-tert.-Butyl-1-phenylpyrazolon-5, F. 110,5—111°. — Methyl- α -isobutyrylisovalerat, C₈H₁₄O₃, aus Diisopropylketon u. I bei 0° u. Einw. von CO₂ u. II, Kp.₂₆ 94—96°. — Methyl- α -isovalerylisovalerat, C₁₁H₂₀O₃, aus Diisobutylketon u. I bei 0° u. Einw. von CO₂ u. II, Kp.₁₉ 114—116,5°. (J. Amer. chem. Soc. 66, 862—65, Juni 1944. Durham, N. C., Univ.)

NOUVEL

Erwin Baumgarten und Charles R. Hauser, Carboxylierung und Carbäthoxylierung gewisser Ester mittels Na-Triphenylmethan. Äthyl- u. tert.-Butylester der Essigsäure u. Isobuttersäure werden in der gleichen Weise wie Ketone (vgl. vorst. Ref.) dadurch carboxyliert, daß man (C₆H₅)₃CNa (I) bei niedriger Temp. auf die Ester einwirken läßt u. die Reaktionsprodd. mit festem CO₂ behandelt. Dabei entstehen zuerst Monoester der Malonsäure bzw. der Dimethylmalonsäure. Die Monoäthylester werden jedoch durch NaOH schon bei Zimmertemp. verseift. Während sich die freien Säuren u. ihre Monoäthylester beim Erhitzen leicht entcarboxylieren lassen, wird bei den Mono-tert.-butylestern unter den gleichen Bedingungen Isobuten abgespalten, wobei die freien Säuren gebildet werden. — Auch die Carbäthoxylierung der aus den Essigsäure- bzw. Isobuttersäureestern u. I erhältlichen Reaktionsprodd. mit Diäthylcarbonat erfolgt in derselben Weise, wie dies bei den Ketonen im vorst. Ref. beschrieben ist. Benutzt man Äthyl-4-phenylphenylcarbonat an Stelle von Diäthylcarbonat, so findet ebenfalls Carbäthoxylierung statt. Außerdem aber wird allmählich noch die tert.-Butylgruppe durch die Äthylgruppe ersetzt. — Der Reaktionsmechanismus bei der Carboxylierung u. Carbäthoxylierung der Ester ist ebenso zu erklären wie der bei den Ketonen.

Versuche: Malonsäure, aus Essigester u. I bei 0°, Einw. von CO₂ u. Behandlung mit NaOH. — Dimethylmalonsäure, aus Isobuttersäureäthylester u. I bei Zimmertemp., Einw. von CO₂ u. Behandlung mit NaOH, F. 193—194° Zers. — Malonsäuremono-tert.-butylester, C₇H₁₂O₄, aus Essigsäure-tert.-butylester u. I bei 0° u. Einw. von CO₂; daraus Malonsäure durch Erhitzen auf 120°. — Dimethylmalonsäuremono-tert.-butylester, C₉H₁₆O₄, aus Isobuttersäure-tert.-butylester u. I bei Zimmertemp. u. Einw. von CO₂, F. 80—80,9°; daraus Dimethylmalonsäure durch Erhitzen auf 140—150° unter Abspaltung von Isobuten. — Malonsäurediäthylester, aus Essigester u. I u. Einw. von Diäthylcarbonat. — Dimethylmalonsäurediäthylester, aus Isobuttersäureäthylester u. I u. Einw. von Äthyl-4-phenylphenylcarbonat, Kp._{18,5} 87—88°. — Malonsäureäthyl-tert.-butylester, aus Essigsäure-tert.-butylester u. I u. Einw. von Äthyl-4-phenylphenylcarbonat, Kp._{18,5} 100—101°; Ausbeute nach 90 Min. 23%, nach 12 Stdn. 0%. (J. Amer. chem. Soc. 66, 1037—38, Juni 1944. Durham, N. C., Univ.)

NOUVEL

W. B. Renfrow jr., Die Verwendung von Kalium-tert.-amylat bei der Alkylierung von Acetessigester und seinen Alkylsubstitutionsprodukten. Bei der Alkylierung von Acetessigsäureäthylester (I) mit prim. geradkettigen Alkylbromiden ist tert.-Amylat in tert.-Amylalkohol von etwa gleicher Wrkg. wie Äthylat in A., bei der Darst. von α -Isopropyl-I, α -Isobutyl-I, α , α -Diäthyl-I u. α , α -Dibutyl-I erhält man mit ihm jedoch erheblich bessere Ausbeuten. Diese Überlegenheit wird hauptsächlich seinem stärker bas. Charakter zugeschrieben, der einer Verschiebung des Gleichgewichts $\text{CH}_3\text{COCRR}'\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{HOR}'' \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOR}'' + \text{HCRR}'\text{COOC}_2\text{H}_5$ nach rechts entgegenwirkt u. die Enolisierung fördert. Die experimentelle Ausführung der Meth. wird beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 66, 144—46, Jan. 1944. 17/9. 1943. Los Angeles, Calif., Occidental Coll., Dep. of Chem.)

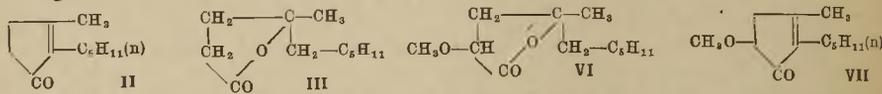
BOIT

A. Neuberger, Die Reaktion zwischen Histidin und Formaldehyd. Ausführliche Erörterung der Literatur über die Rk. von Aminosäuren mit Formaldehyd, bes. von Histidin. Histidin bildet bei 37° mit 2 oder mehr Mol CH₂O eine sehr wenig lösl. Verb., welche 2 C-Atome mehr enthält als Histidin. Diese Verb. A dissoziiert beim Erhitzen oder Ansäuern unter Abspaltung eines Mol. CH₂O. Eine neue stabile Verb. B entsteht, die nur 1 C-Atom mehr enthält als Histidin. Sie kann auch erhalten werden, wenn Histidin exakt mit 1 Mol CH₂O behandelt wird. Bei Zugabe von 1 Mol CH₂O verwandelt sich B unmittelbar in A, welches demnach dieselbe Grundstruktur hat wie B u. nur ein N-Methoxyderiv. von B ist. Es werden die Darst. von A u. B beschrieben sowie die Umwandlung von B in A, ferner der Vers. der Kondensation von α -N-Benzoylhistidin mit CH₂O sowie die Decarboxylierung von B zu 1.2.5.6-Tetrahydropyrido-3.4-imidazol sowie die Darst. von 3.4-Dibenzamido-N-benzoyl-1.2.5.6-tetrahydropyridin. Es

wird damit gezeigt, daß Histidin mit 1 Mol CH₂O unter Bldg. einer Tetrahydropyridimidazolcarbonsäure reagiert. Die Struktur dieser Säure wird mittels Decarboxylierung entsprechend einer BAMBERGER-BERLE-Spaltung erwiesen. In Ggw. von CH₂O-Überschuß entsteht ein wenig lösl. Methoxyderiv. dieser Verbindung. Es werden die Dissoziationskonstanten der beiden Verb. bestimmt u. mit der des Histidins verglichen. Die Kinetik der Rk. wurde geprüft u. die Bedeutung der Befunde für die CH₂O-Titration des Histidins diskutiert. (Biochemic. J. 38, 309—14. 1944. London, Nat. Inst. for Med. Res.)

LANGBECKER

Robert L. Frank, Peter G. Arvan, John W. Richter und Clinton R. Vanneman, Die Darstellung von Cyclopentenonen aus Lactonen. Durch Umsetzung von Lävulin säureäthylester (I) mit *n*-Hexyl-Mg-halogenid wird γ -Methyl- γ -decanolacton (III) erhalten, das bei der Dehydratisierung mit P₂O₅ nach einer von PLATTNER u. PFAU (Helv. chim. Acta 20. [1937.] 1474; C. 1938. I. 870) angegebenen Meth. in Dihydrojasmon (II) übergeht. Aus III entsteht durch Bromierung über die nicht gefaßte α,γ -Dibrom- γ -

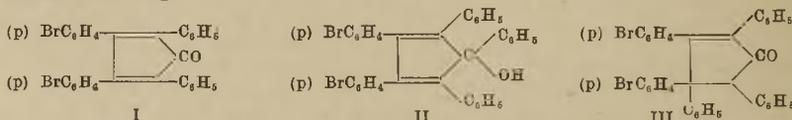


methylcaprinsäure (IV) α -Brom- γ -methyl- γ -decanolacton (V), das durch NaOCH₃ in α -Methoxy- γ -methyl- γ -decanolacton (VI) übergeführt wird. Die beabsichtigte Dehydratisierung von VI zu 2-*n*-Amyl-3-methyl-5-methoxycyclopenten-2-on-1 (VII) gelingt nicht; an seiner Stelle entsteht vermutlich XI, dessen Bldg. diskutiert wird.

Versuche: I, aus Lävulin säure, A. u. konz. H₂SO₄ in Bzl. durch 15std. Rückflußkochen, Kp.₁₈ 93—94°, n_D²⁰ = 1,4212. — III, C₁₁H₂₀O₂, aus I u. *n*-Hexyl-Mg-chlorid oder -bromid in Bzl. + Ae. u. Zers. mit Eis-H₂SO₄, Kp.₄₋₅ 120—125°, n_D²⁰ = 1,4487, D.₄²⁰ = 0,950. — II, aus III u. P₂O₅, Kp.₂ 91°, n_D²⁰ = 1,4785, D.₄²⁰ = 0,920, UV-Absorptionsmaximum bei 235 m μ , log 4,33. — V, C₁₁H₁₉O₂Br, aus III u. Br₂ in CCl₄ bei 70—75° im Hg-Dampf-Licht, Kp.₁ 121—122°, Kp.₅ 151—154°, n_D²⁰ = 1,4890, D.₄²⁰ = 1,243. — VI, C₁₂H₂₂O₃, aus V u. NaOCH₃, Kp.₃ 107—108°, n_D²⁰ = 1,4408, D.₄²⁰ = 0,964; ein gelegentlich erhaltenes höher sd. Isomeres hat Kp.₃₋₄ 151—170°, n_D²⁰ = 1,4710, D.₄²⁰ = 1,020. — XI (?), C₁₀H₁₈O₂, aus VI u. P₂O₅, Kp.₃₋₅ 112—115°, n_D²⁰ = 1,4720. (J. Amer. chem. Soc. 66, 4—6. Jan. 1944. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

BORT

C. F. H. Allen und J. Van Allan, Über die 1,3-Wanderung einer Phenylgruppe. Das aus Tetraphenylcyclopentadienon u. Phenyl-Mg-bromid entstehende Phenylcarbinol wird durch Erhitzen zu einem Pentaphenylcyclopentenon isomerisiert (vgl. ALLEN u. VAN ALLAN, J. Amer. chem. Soc. 65. [1942.] 1384). Hierbei wandert die neu eingetretene Phenylgruppe von C₃, denn das aus 4,4'-Dibromtetraphenylcyclopentadienon (I) u. Phenyl-Mg-bromid gebildete Carbinol (II) wird analog zu 2,4,5-Triphenyl-3,4-di-(*p*-bromphenyl)-cyclopenten-(2)on-(1) (III) umgelagert, dessen Konst. u. a. aus seiner Oxydierbarkeit zu *p*-Brombenzophenon, *p*-Brombenzoesäure u. Benzoesäure folgt.



Versuche: I, aus 4,4'-Dibrombenzil nach DILTNEY u. a. (J. prakt. Chem. 141. [1934.] 1346). — II, C₃₅H₂₄OBr₂, aus I u. Phenyl-Mg-bromid in Bzl., Nadeln aus *n*-Butylalkohol, F. 195°, enthält 1 akt. H-Atom, gibt mit konz. H₂SO₄ Tiefrotfärbung. — II-Maleinsäureanhydrid-Addukt, C₃₉H₂₆O₄Br₂, aus den Komponenten durch Erhitzen auf 200°, Krystalle aus Xylol, F. 222°. — III, C₃₅H₂₄OBr, aus II durch 2std. Erhitzen auf 260—265°/14 mm, Krystalle aus *n*-Propylalkohol oder Eisessig, F. 178°, gibt mit konz. H₂SO₄ gelbe Farbrk., enthält kein akt. H-Atom. — *p*-Brombenzophenon, aus III u. CrO₃ in Eisessig, neben Benzoesäure u. *p*-Brombenzoesäure, F. 77—78° (Misch-F. 78 bis 79°); 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₉H₁₃O₄N₄Br, orangefote Blättchen aus Dioxan + A., F. 207—209°. (J. Amer. chem. Soc. 66, 7—8. Jan. 1944. Rochester, N. Y., Kodak Res. Laborr.)

BORT

Dorothy Nightingale und J. R. Janes, Die Alkylierung von *o*- und *p*-Xylol. O-Xylol liefert mit tert.-Butylchlorid u. FeCl₃ oder mit tert.-Butylalkohol u. BF₃ in guter

Ausbeute 1.2-Dimethyl-4-tert.-butylbenzol; p-Xylol hingegen läßt sich nur schwierig alkylieren. Mit tert.-Butylalkohol u. BF₃ entsteht ein nicht zerlegbares Gemisch, während mit tert.-Butylalkohol u. H₂SO₄, mit tert.-Butylchlorid u. FeCl₃ oder mit Isobutylen u. FeCl₃ keine Umsetzung erfolgt.

Versuche: 1.2-Dimethyl-4-tert.-butylbenzol, C₁₂H₁₈, aus Butylchlorid, o-Xylol u. wasserfreiem FeCl₃ durch 7std. Verrühren bei -3 bis 10° (Ausbeute 30,5 g), oder aus tert.-Butylalkohol, o-Xylol u. Einleiten von BF₃, Kp.₃ 76—81°, n_D²⁰ = 1,4970. — 2-Methyl-4-tert.-butylbenzoesäure, C₁₂H₁₆O₂, aus vorst. Verb. in Pyridin durch Oxydation mit KMnO₄ bei 80°, Nadeln aus verd. A., F. 140—141°. (J. Amer. chem. Soc. 66, 154—55. Jan. 1944. Columbia, Mo., Univ.)

BORT

Horst Böhme und Ho-Djün Huang, Zur Kenntnis der Acylbisalkylsulfonylemethane. Acylbisulfonylemethane vom Typ (RO₂S)₂CH·COR schienen vom pharmakol. Standpunkt aus von Interesse, da sie in naher Beziehung zum Sulfonal stehen; bei Einführung geeigneter Gruppen war mit einem hypnot. Effekt zu rechnen; die bisher untersuchten Verbb. erwiesen sich jedoch als unwirksam. Die für die geplante Umsetzung mit Säurechloriden erforderlichen Na-Verbb. werden am einfachsten durch Umsetzung der Methylenbisalkylsulfone mit Na-Alkoholat in A. dargestellt. — Beim Erhitzen der Lsg. eines Methylenbisalkylsulfons in Dioxan mit metall. Na auf dem Wasserbad scheidet sich das in Dioxan schwer lösl. Na-Salz des Methylenbisalkylsulfons kryst. aus. Mit Benzoylchlorid wird das Benzoylbisäthylsulfonylemethan, C₆H₅-CO-CH(SO₂-C₂H₅)₂ (I) erhalten. Die Substanz läßt sich als einbas. Säure titrieren u. reagiert mit Diazomethan unter N-Entwicklung. Dabei bildet sich das 1-Phenyl-1-methoxy-2,2-bisäthylsulfonyleäthylen. — Dem bei der Umsetzung von Benzoylchlorid mit Methylenbisäthylsulfon entstandenen zweiten Reaktionsprod. vom F. 185° könnten Formel II oder wahrscheinlich III zukommen. — 1.1-Bisäthylsulfonyle-2-phenyl-2-benzoyloxyäthylen, C₁₉H₂₀O₆S₂; aus Methylenbisäthylsulfon mit Na u. absol. Dioxan bei schwachem Sieden u. Zusatz von Benzoylchlorid; Krystalle aus Bzl. u. Essigester; F. 185°. Gibt bei Verseifung mit 0,1-nalkohol. KOH aufsd. Wasserbad Benzoylbisäthylsulfonylemethan, C₁₂H₁₆O₅S₂ (I), Krystalle aus Essigester, F. 153°. Die Verb. läßt sich auch in geringer Menge durch Phthalmonopersäureoxydation von Phenylbisäthylmercaptomethylketon gewinnen, das bei der Umsetzung von Dibromacetophenon mit Äthylmercaptan-Na als gelbliches Öl vom Kp.₁₂ 150—153° entsteht.

— 1.1-Bisäthylsulfonyle-2-phenyl-2-methoxyäthylen, C₁₃H₁₈O₆S₂; gibt mit äther. Diazomethanlsg. im Überschuß Verb. C₁₃H₁₈O₆S₂; Krystalle aus Essigester nach Behandeln mit 20% ig. Sodalsg., F. 173°. — 1.1-Bisäthylmercaptoacetone, C₇H₁₄O₅S₂; aus einer Lsg. von Na in absol. A. mit Äthylmercaptan u. anschließend 1.1-Dichloracetone auf sd. Wasserbad; Kp.₁₂ 110—112°. — Acetylbisäthylsulfonylemethan, C₇H₁₄O₅S₂; aus 1.1-Bisäthylmercaptoacetone mit einer Lsg. von Phthalmonopersäure bei -5° in Ae.; Krystalle aus Bzl. sowie CH₃OH, F. 134°. — 1.1-Bisäthylsulfonyle-2-methyl-2-methoxyäthylen, C₉H₁₆O₆S₂; aus der vorst. Verb. mit äther. Diazomethanlsg.; Krystalle aus Chlf. + PAe.; sublimiert im Hochvakuum aus einem Luftbad von 120—130° bei 0,01 mm; F. 128°. — 1.1-Bismethylmercaptoacetone, C₅H₁₀O₅S₂; aus Methylmercaptan mit Na in absol. A. + 1.1-Dichloracetone; Kp.₁₁ 94—96°. — Acetylbisäthylsulfonylemethan, C₆H₁₀O₅S₂; aus 1.1-Bismethylmercaptoacetone in Ae. bei -15° mit Phthalmonopersäure, Krystalle, getrocknet im Hochvakuum (0,01 mm, 110—120°), sublimiert u. aus absol. A., F. 128°. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 21, 9—16. 14/2. 1944. Berlin, Univ., Pharmazent. Inst.)

BUSCH

Horst Böhme und Ho-Djün Huang, Über Bismethylsulfonyle- und Bisäthylsulfonyleessigsäure. (Vgl. vorst. Ref.) Bisäthylmercaptoessigsäureäthylester, C₈H₁₆O₂S₂ (I), aus 4,6 g Na in 100 ccm absol. A. mit 12,4 g Äthylmercaptan u. 31 g Dichloroessigsäure am Rückfluß; Kp.₁₂ 130—133°. — Bisäthylsulfonyleessigsäureäthylester, C₈H₁₆O₆S₂, aus I in Ae. mit Phthalmonopersäure bei -15°, Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 90°. — α,α-Bisäthylsulfonylepropionsäureäthylester, C₉H₁₈O₆S₂, aus der vorst. beschriebenen Substanz mit Diazomethanlsg. im Überschuß u. Dest. im Hochvakuum, Krystalle aus 50% ig. A., F. 58—59°, gibt mit sd. 10% ig. NaOH 1.1-Bisäthylsulfonyleäthylen. — Bismethylmercaptoessigsäureäthylester, C₆H₁₂O₆S₂, aus Methylmercaptan mit Na in A. u. Dichloroessigsäure, wobei sich das Gemisch bis zum Sieden erwärmt. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert; Kp.₁₂ 115—117°. — Bismethylsulfonyleessigsäureäthylester, C₆H₁₂O₆S₂, aus Bismethylmercaptoessigsäure mit einer auf -15° abgekühlten Lsg. von Phthalmonopersäure in Ae., Krystalle aus Chlf. + PAe., F. 76°, die Enoltitration

entsprach 96% Enol. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 21. 16—20. 14/2. 1944.)

BUSCH

John H. Billman, Bernard Wolnak und David K. Barnes, *Eine verbesserte Methode zur Herstellung von Chinon*. Die Dauer der Oxydation von Hydrochinon zu Chinon kann bei gleichbleibender Ausbeute auf den 8. Teil herabgesetzt werden, wenn verhältnismäßig viel NH_4VO_3 an Stelle von V_2O_5 als Katalysator verwendet wird.

Versuche: *Chinon*, durch Zusatz von 1,4 g NH_4VO_3 zu einer Mischung von 110 g Hydrochinon, 60 g NaClO_3 u. 1000 cem 2%ig. H_2SO_4 bei 40° u. zeitweiser Kühlung innerhalb von 30 Min., F. 97—99°, Ausbeute 101—103 g (93—95%). (J. Amer. chem. Soc. 66. 652. April 1944. Bloomington, Ind., Ind. Univ.)

NOUVEL

Y. R. Naves, *Hydrogenolyse von Benzylestern an Nickelkatalysatoren*. Benzylester werden bei Temp. von 30—50° u. H_2 -Drucken von wenig unter 1 at in Ggw. von RANEY-Ni glatt u. vollständig hydrogenolysiert, d. h. zu der entsprechenden Säure + Toluol red., während unter gleichen Bedingungen die Ester von Alkoholen u. Phenolen, die dem Benzylalkohol nahe verwandt sind, wie Dimethylphenylcarbinol, β -Phenyläthylalkohol, Zimtalkohol, p-Kresol, Isoeugenol u. Eugenol nur langsam oder gar nicht reduzierend aufgespalten, sondern nur gegebenenfalls an der Doppelbindung red. werden. Diese Feststellung kann zum Nachweis von Benzylestern in äther. Ölen, natürlichen Parfümen, Balsamen u. verwandten Drogen benutzt werden, wie an Jasm. u. Ylang-Ylang-Essenzen, Fraktionen derselben u. Mischungen mit Benzylacetat u. Benzylbenzoat gezeigt wird. Im Falle der Mischungen kann der %-Geh. der Mischungen an äther. Ölen ermittelt werden. — Die Hydrierung des Zimtsäurebenzylesters führt über die Zwischenstufe des Phenylpropionsäurebenzylesters zu Toluol + Phenylpropionsäure; wird die Hydrierung aber bei 135—140° unter 10 at H_2 -Druck durchgeführt, so entsteht über eine Dimerisierung in α -Stellung α,α' -Dibenzylbernsteinsäure. — Obige Vers. wurden mit A. oder Äthylacetat als Lösungsm. durchgeführt. Dioxan als Lösungsm. beschleunigt, Dimethylanilin verzögert die Hydrierung. (Helv. chim. Acta 27. 261—68. 15/3. 1944. Genf-Vernier, L. Giraudan u. Co., Wissenschaftl. Labor.)

REITZ

Herbert Haeußler und Carl Brugger, *Über die Kondensation von Butanon mit Aldehyden*. Aus einer Zusammenstellung der Literaturangaben wird entnommen, daß sich *Butanon-2* mit Aldehyden in alkal. Lsg. zu 1-Kondensaten verbindet, wenn der Aldehyd ein quartäres C-Atom $\equiv\text{C}\cdot\text{CHO}$ (Benzaldehyd, β -Cyclocitral) oder eine Methingruppe $\text{R}_1\text{R}_2\text{CH}\cdot\text{CHO}$ (Dialkylacetaldehyde, α -Cyclocitral) aufweist. Mit einer Methingruppe = $\text{CH}\cdot\text{CHO}$ (Citral) entsteht ein Gemisch von 1- u. 3-Kondensat, mit einer Methylengruppe (Monoalkylacetaldehyd, auch Acetaldehyd u. Formaldehyd) 3-Kondensat. Arbeitet man in saurem Medium, so bilden sich stets 3-Kondensate, mit m-Oxy- u. m-Methoxybenzaldehyd 1,3-Dikondensate. Neu untersucht wurden Zimtaldehyd, p-Methoxyzimtaldehyd u. Crotonaldehyd, welche bei beiden Reaktionsarten in 3-Stellung angreifen.

Versuche: 3-Methyl-6-phenylhexadienon-2, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$. a) Aus 100 cem Zimtaldehyd u. 300 cem Butanon in einer Lsg. von 20 g NaOH in 2700 cem W. u. 375 cem Alkohol bei Zimmertemp., Ausbeute 44% der Theorie. b) Aus 125 cem Butanon u. 133 cem Zimtaldehyd durch Einleiten von trockenem HCl bei 0°, Ausbeute 63% der Theorie. Krystalle aus A., F. 71—72°. Beide Präpp. liefern ident. *Semicarbazone*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ (F. 229—232°) u. *Phenylhydrazone*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (F. 167—170°) u. geben die Jodoformreaktion. Bei der Oxydation mit Natriumhypochloritlsg. bei 0° entsteht 1-Methyl-4-phenylbutadien-1,3-carbonsäure-1, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Bei der Hydrierung in Ggw. von Pd-BaSO₄ bei Zimmertemp. entsteht zunächst 3-Methyl-6-phenylhexanon-2, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$, Kp.₆ 130—131°, dann 3-Methyl-6-phenylhexanonol-2, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$, Kp.₂ 120—121°. — 3-Methyl-6-[p-methoxyphenyl]-hexadienon-2, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Bldg. analog der ersten Verb., Ausbeute nach a) 25%, nach b) 62% der Theorie. *Semicarbazone*, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$, F. 217 bis 219°. *Phenylhydrazon*, $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ON}_2$, F. 156—158°. — 3-Methylheptadien-3,5-on-2, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$. Aus Crotonaldehyd u. Butanon in verd. NaOH bei Zimmertemp., Kp.₁₀ 80—90°. Bei der Oxydation mit Hypochloritlsg. in der Kälte entsteht α -Methylsorbinsäure, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ (F. 93—95°). (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 152—58. 26/4. 1944. Hannover, TH.)

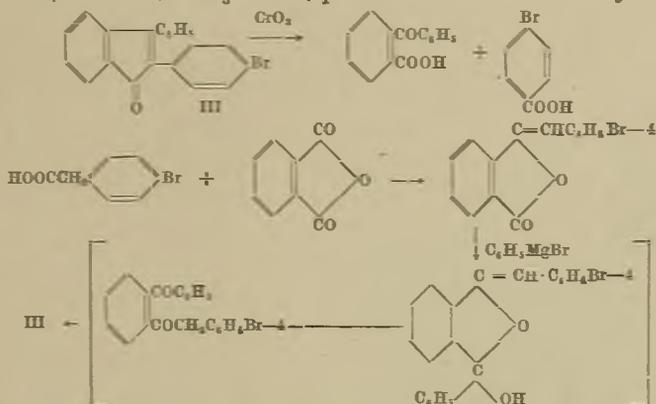
HACKENTHAL

Herbert E. Ungnade und A. Douglas McLaren, *Die Darstellung von Cyclohexanolen durch katalytische Reduktion von Phenolen*. Durch Hydrierung der entsprechenden Alkylphenole mit RANEY-Ni bei Temp. oberhalb 80° u. 100—300 at werden *trans-4-Methyl-, 3-Äthyl-, 4-Äthyl-, cis-2-n-Propyl-, (1)2c.4t-Dimethyl-, (1)2c.5-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl-, (1)3c.5c-Dimethyl-, (1)2c.6c-Di-n-propyl-, 4-Methyl-2-tert.-butyl-, 2,3,5-Trimethyl-, 2,4,6-Trimethyl- u. 4-Methyl-2,6-diäthylcyclohexanol* dargestellt u. durch Kpp., FF., Phenylurethane u. α -Naphthylurethane charakterisiert. Ein geringer Alkali-

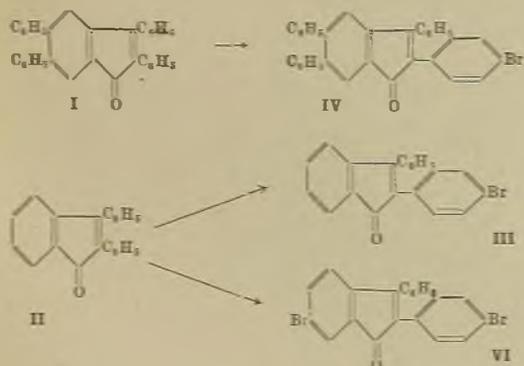
zusatz beschleunigt die Reaktion. Alkylphenole, z. B. 2-Allylphenol, werden bei niedriger Temp. zu Alkylphenolen hydriert. Acylphenole liefern bei niedriger Temp. Alkylphenole, in Ggw. von Alkali außerdem Oxyalkylcyclohexanole, während bei höherer Temp. Alkylcyclohexanole, in Ggw. von Alkali außerdem Oxyalkylcyclohexanole entstehen. Es werden erhalten: aus 2-Acetylphenol *cis-2-Äthylcyclohexanol*, aus 4-Acetylphenol *4-Äthylphenol*, *4-(1-Oxyäthyl)-cyclohexanol* u. *4-Äthylcyclohexanol*, aus 2-Acetyl-4-methylphenol *2-Äthyl-4-methylphenol*, aus 2-Acetyl-4-methyl-6-äthylphenol *2,6-Diäthyl-4-methylphenol*, aus 2-Propionylphenol *cis-2-n-Propylcyclohexanol*, *2-n-Propylphenol* u. *2-(1-Oxypropyl)-cyclohexanol*. (J. Amer. chem. Soc. 66. 118—22. Jan. 1944. Columbia, Mo., Univ., Chem. Dep.)

Bort

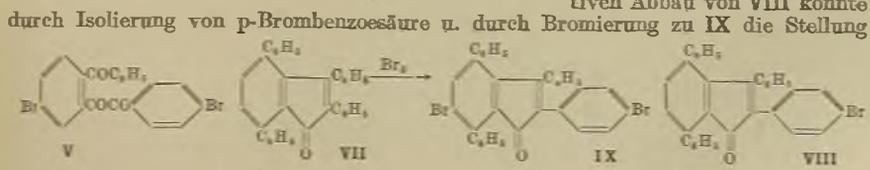
C. F. H. Allen und J. W. Gates jr., *Eine anscheinend anomale Bromierung in der Reihe der Polyphenylindene*. (Vgl. ALLEN u. GATES, J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 2127.) *2.3.5.6-Tetraphenylindenon* (I) wird in essigsaurer Lsg. sehr langsam unter HBr-Abspaltung bromiert. Zusatz von HBr zur Essigsäure steigert die Bromierungsgeschwindigkeit erheblich. Auftreten einer inakt. Monobromverb.; das Br-Atom ist arom. gebunden. Substitution durch Br erfolgt nicht am arom. Kern des Indenringssyst., sondern an einer der Phenylgruppen. — Bromierung mit äquivalenter Menge Br von 2.3-Diphenylindenon (II) ergibt *2-(4'-Bromphenyl)-3-phenylindenon* (III); oxydativer Abbau von III mit CrO₃ führt zu *p-Brombenzoesäure* u. *o-Benzoylbrenzoesäure*.



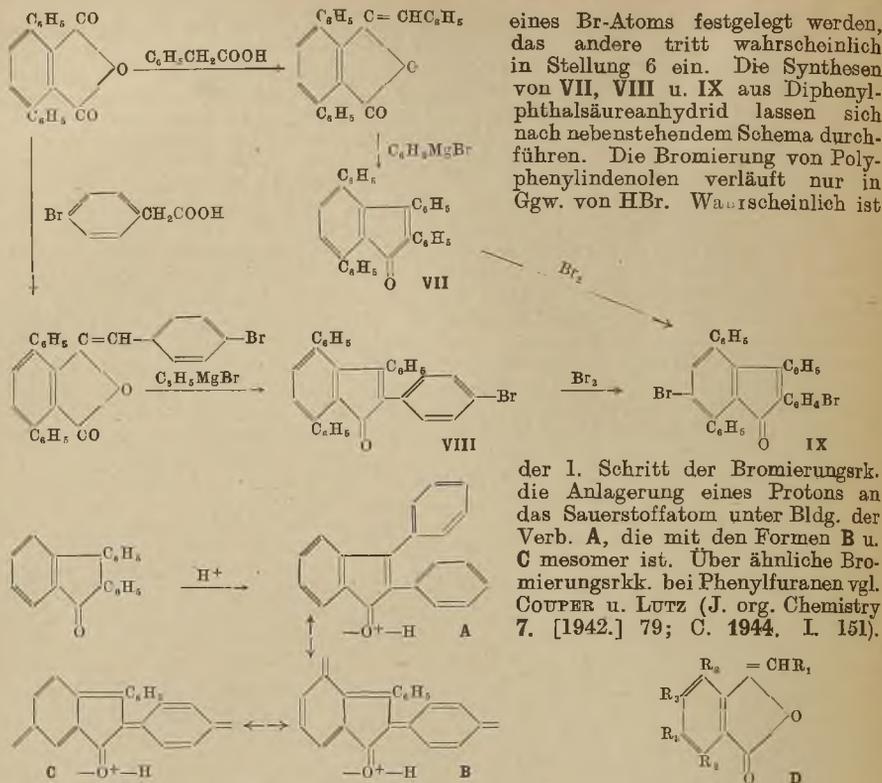
Die Bromierung von Verb. I führt zu *2-(4'-Bromphenyl)-3.5.6-triphenylindenon* (IV), dessen oxydativer Abbau *4.5-Diphenyl-2-benzoylbrenzoesäure* (F. 240—241°) ergibt.



Überschüssiges Br führt bei II zu der Dibromverb. (VI) mit einem Br-Atom an arom. Ring des Inden-Systems. Der Abbau von VI führt zu dem Benzil (V), dessen Spaltung wiederum *2-Benzoyl-5-brombenzoesäure* u. *p-Brombenzoesäure* liefert. Bromierung von *2.3.4.7-Tetraphenylindenon* (VII) führt zu einem Gemisch von bromierten Prodd., darunter Verb. IX. IX läßt sich auch durch Weiterbromierung von VIII gewinnen, das unabhängig synthet. gewonnen wurde. Beim oxydativen Abbau von VIII konnte



durch Isolierung von *p-Brombenzoesäure* u. durch Bromierung zu IX die Stellung



eines Br-Atoms festgelegt werden, das andere tritt wahrscheinlich in Stellung 6 ein. Die Synthesen von VII, VIII u. IX aus Diphenylphthalsäureanhydrid lassen sich nach nebenstehendem Schema durchführen. Die Bromierung von Polyphenylindenolen verläuft nur in Ggw. von HBr. Wahrscheinlich ist

der 1. Schritt der Bromierungsrk. die Anlagerung eines Protons an das Sauerstoffatom unter Bldg. der Verb. A, die mit den Formen B u. C mesomer ist. Über ähnliche Bromierungsrk. bei Phenylfuranen vgl. COOPER u. LUTZ (J. org. Chemistry 7. [1942.] 79; C. 1944. I. 151).

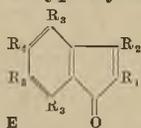
Eigg. der dargestellten Verb. D:

R ₁	R ₂	R ₃	F. (°C)
C ₆ H ₅ Br-4	H	H	154—155
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	166—167
C ₆ H ₄ Br-4	C ₆ H ₅	H	213—214

Benzaldehyd

R ₁	R ₂	R ₃	F. (°C)
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	232—233
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	338—340
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	212—213

Eigg. der Polyphenylindenone E:

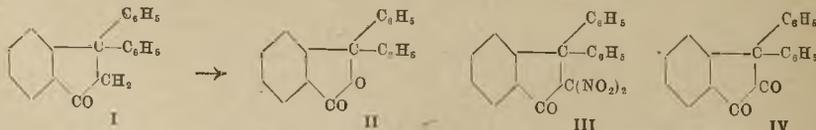


(J. Amer. chem. Soc. 65. 419—22. März 1943. Rochester, N. Y., Kodak Res. Laborr.) HUMMEL

Polyphenylindenone

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	F. (°C)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	279—280
C ₆ H ₄ Br-4	C ₆ H ₅	H	H	H	145—146
C ₆ H ₄ Br-4	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	257—258
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	204—205
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	234—235
C ₆ H ₄ Br-4	C ₆ H ₅	H	H	Br	201—202
C ₆ H ₄ Br-4	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	Br	254—255
C ₆ H ₄ Br-4	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	200—201

Paul E. Gagnon, R. Hudon, I. Cantin und J. Ganas, Beiträge zur Kenntnis des 3.3-Diphenyl-1-hydrindons und 3.3-Diphenylindandions. — Synthese der Triphenylmethan-2-(α-oxocarbonsäure). Zunächst wurden die Rkk. von 3.3-Diphenyl-1-hydrindon (I)

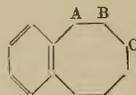


mit Oxydationsmitteln untersucht. Mit H₂SO₄ u. mit alkal. KMnO₄ entsteht das Diphenylphthalid, F. 115—117° (II). Mit HNO₃ bilden sich daneben noch ein

Dinitroderiv. u. ein *Diketon*, F. 130—150° (III u. IV). Vom *Dinitroderiv.* läßt sich leicht ein *Additionsprod.* mit NH₃ erhalten, das beim Erwärmen NH₃ wieder abgibt. Vom *Diketon* gibt nur eine CO-Gruppe die charakterist. Rkk.: *Oxim*, F. 100—110°, *Hydrazon*, F. 163—164°, *Phenylhydrazon*, F. 186—188°, *p-Nitrophenylhydrazon*, F. 238 bis 240°, u. ein *Deriv. mit o-Phenylendiamin*, F. 241—242°. Die reagierende CO-Gruppe ist wahrscheinlich die in 1-Stellung, da man mit PBr₅ ein *Dibromid* erhält, das einen anderen F. als *3,3-Diphenyl-2,2-dibrom-1-hydrindon* hat. Das *Diketon* wurde außerdem nach der Meth. von SCHÖNBERG u. MICHAELIS (J. chem. Soc. [London] 1937, 627; C. 1937, II, 63) dargestellt u. durch Best. des Misch-F. beider Ketone identifiziert. Mit KOH behandelt, gibt *3,3-Diphenylindandion Triphenylmethan-2-(α-oxocarbonsäure)* (V), F. 224—226°, wie durch Nebenverss. festgelegt werden mußte, da sich hierbei 3 Säuren verschied. Konst. bilden können. Das *Dichlorid* (F. 134—135°) u. das *Dibromid* (F. 110 bis 115°) erhält man durch Erhitzen des *Diketons* mit PCl₅ bzw. PBr₅ über freier Flamme. — Die aus dem *Diketon* erhaltene V ist leicht lösl. in Bzl., Ae. u. Eisessig, wenig in A., PAe. u. CS₂. Aus dem *Ag-Salz* entsteht mit CH₃J der *Methylester*, F. 93 bis 94°. Dieser läßt sich auch durch Chlorierung der Säure mit PCl₅ in CS₂, Verdampfen des CS₂ u. Einw. von Methanol auf den Rückstand gewinnen. Aus diesem u. konz. NH₃ entsteht nicht das Säureamid, sondern ein Harz, F. 69—70° nach Umkrystallisation aus A., das als der *Äthylester* identifiziert wurde. Das *Hydrazon* erhält man durch Behandlung der Säure mit Hydrazin in warmem A., F. 205°. Durch Oxydation mit alkal. H₂O₂ ergibt sich *Triphenylmethan-2-carbonsäure*, die zum Vgl. auch nach BAEYER dargestellt wurde. FF. der beiden Säuren u. des Gemisches 155—157°. (Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III [3] 33, 47—58, Mai 1939. Quebec, Laval Univ., Dep. of Chem.)

KALIX

R. B. Thompson, *Reaktion von Diazomethan mit α-Tetralon*. Während PAULI (Diss. Marburg 1935) aus α-Tetralon u. Diazomethan ein Gemisch von Äthylendioxyden u. eine nicht identifizierte Ketonfraktion erhalten hat, gewinnt Vf. 6—7% eines Ketons C₁₂H₁₄O vom F. 73—75°, das offenbar durch Eintritt zweier CH₂-Gruppen in das Tetralon-Mol. unter Ringverweiterung entstanden ist. Von den für die CO-Gruppe in Frage kommenden Stellungen A, B u. C der neuen Verb. wird B als die wahrscheinlichste angesehen, denn die Verb. mit C-ständiger CO-Gruppe schmilzt bei 49—50° (FRY u. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 62, [1940.] 3489; C. 1941, I, 3362), u. gegen die A-Stellung sprechen das Verh. von Acetophenon gegen CH₂N₂ u. das von α-Tetralon gegen N₃H, wobei CH₂ bzw. NH neben den Benzolkern eintreten.



Versuche: 146 g α-Tetralon werden mit 130 cem absol. A., 1,5 g Na₂CO₃ u. 246 g Nitrosomethylurethan 28 Tage lang bei 10—15° gerührt. Durch Fraktionierung erhält man 80—85% unverändertes Tetralon, 7—8% nicht keton. Prod. u. 6—7% des Ketons C₁₂H₁₄O, Kp._{0,7}, 103—106°, das nach Reinigung über das Semicarbazon u. Krystallisation aus CH₃OH campherartig riechende Krystalle vom F. 73—75° bildet. Das *Oxim* schmilzt bei 164—165° (aus A.). (J. Amer. chem. Soc. 66, 156, Jan. 1944. Chicago, Ill.)

BOIR

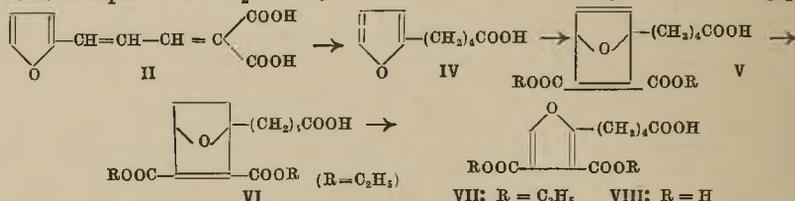
Paul E. Gagnon und R. Hudon, *Beitrag zur Kenntnis der β-Phenyl-β-(anthron-(9)-yl-(10)-propionsäuren und ihrer Derivate*. Die β-[3-Nitrophenyl]-β-[anthron-9-yl-(10)-propionsäure gibt im Gegensatz zur nichtnitrierten Verb. mit konz. H₂SO₄ (oder ihr Chlorid mit AlCl₃) keine Hydrindonderiv., sondern nur eine Oxysäure u. ein Lacton mit Spuren eines Benzanthronderiv., was auf Stabilisierung von H in der 6-Stellung durch die NO₂-Gruppe zurückzuführen ist. Es wurde nun untersucht, ob das 4-Nitroderiv. dieselben Rkk. gibt. Es wurde durch Kondensation von 4-Nitrobenzaldehyd mit Diäthylmalonat hergestellt, wobei sich 4-Nitrobenzylidendiäthylmalonat bildete. Dies gab mit Anthron den Diäthylester von β-[4-Nitrophenyl]-β-[anthron-(9)-yl-(10)-isobornsteinsäure, der durch Verseifung das Propionsäurederiv. lieferte. Durch Behandlung desselben mit PCl₅ wurde das Säurechlorid erhalten, F. 170—175°, identifiziert durch das *Amid*, F. 225—227°, u. *Anilid*, F. 110°. Es wurde mit AlCl₃ in Benzollsg. behandelt u. ergab dabei wie die 3-Nitroverb. das entsprechende 10-Oxo-9-[α-(4-nitrophenyl)-β-benzoyläthyl]-9,10-dihydroanthracen (I), F. 170—172°. Bei Verwendung von CS₂ statt Bzl. als Lösungsm. ergaben sich eine starke Entw. von HCl u. die freie Säure als Reaktionsprod., F. 230—232°. Die freie Säure gibt bei Behandlung mit konz. H₂SO₄ ebenso wie die 3-Nitrosäure weder ein Hydrindon- noch ein Benzanthronderiv. noch eine Oxysäure. Eine solche entsteht auch nicht (wie beim 3-Nitroderiv.) durch Einw. von alkal. KMnO₄, sondern nur 4-Nitrobenzoesäure u. Anthrachinon. Das Säurechlorid gibt nach 3std. Kochen mit Methanol den *Methylester*, F. 202—203°, lösl. in Bzl. u. A., wenig in Methanol, nicht in Äther. Auf die gleiche Weise erhält man

den Äthylester, F. 137—138°, lösl. in Bzl., A., Methanol, unlösl. in Äther. Das Oxim erhält man aus I mit Hydroxylamin-HCl + Na-Acetat durch 10std. Kochen in A., F. 187—188°. Ebenso wird das Oxim der 3-Nitroverb. dargestellt, F. 189—190°. Die Oxyssäure erhält man durch Behandlung von β -Phenyl- β -[anthron-(9)-yl-(10)]-propionsäure mit alkal. KMnO₄ durch 24std. Stehenlassen bei Zimmertemp. als weißen Nd., der alle typ. Saurerkk. gibt, beim Vers., ihn mit Wärme oder CaCl₂ zu trocknen, jedoch sofort in das Lacton übergeht, F. 213—215°, lösl. in den meisten organ. Lösungsmitteln. Zur Identifizierung wurde es mit alkal. KMnO₄ oxydiert, wobei Anthrachinon u. Benzoesäure entstanden. (Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III [3] 33. 37—46. Mai 1939. Quebec, Laval Univ., Dep. of Chem.)

KALIX

Klaus Hofmann, Die Synthese von 3,4-Dicarboxyfuran-2-valeriansäure und einiger ihrer Derivate. Nach dem Vorbild der Furan-3,4-dicarbonsäuresynth. von ALDER u. RICKERT (Ber. dtsh. chem. Ges. 70. [1937.] 1354; C. 1937. II. 2513) wird 3,4-Dicarboxyfuran-2-valeriansäure (VIII) dargestellt durch Kondensation von Furylacrolein mit Malonsäure zu 4-(2-Furyl)-butadien-1,1-dicarbonsäure (II), Hydrierung u. Decarboxylierung zu Furan-2-valeriansäure (IV), die sich als Dien an Acetylendicarbonsäureester zu V addiert, aus der durch Hydrierung VI u. daraus durch Erhitzen unter Äthylenabspaltung der Diäthylester VII von VIII entsteht. VIII zeigt im UV-Absorptionsspektr. weitgehende Ähnlichkeit mit Furan-3,4-dicarbonsäure. Von VIII werden einige Derivv. dargestellt.

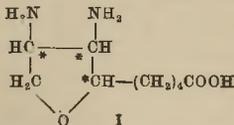
Versuche (alle FF. korrt.): 4-(2-Furyl)-1,3-butadien-1,1-dicarbonsäure, C₁₀H₈O₅ (II), aus Furylacrolein, Malonsäure u. Piperidin in Pyridin durch 4std. Erhitzen auf dem Dampfbad im CO₂-Strom, rote Nadeln aus verd. CH₃OH, Zersetzungspunkt



190—195°. — Furan-2-valeriansäure, C₉H₁₂O₃ (IV), aus II durch Hydrierung in CH₃OH mit Pd-Schwarz u. Erhitzen des nach Eindampfen erhaltenen Sirups mit Pyridin auf 130—140° bis zum Aufhören der CO₂-Entw., F. 42—43° aus PAe. — Anilid von IV, C₁₅H₁₇O₂N, aus IV u. Anilin durch 12std. Erhitzen auf 180°, Nadeln aus Ae.-PAe., F. 75—76°. — 3,4-Dicarboxyfuran-2-valeriansäure (VII), aus IV u. Acetylenedicarbonsäurediäthylester durch 12std. Erhitzen auf dem Dampfbad, Hydrierung des entstandenen Öles (V) in CH₃OH mit Pd-Schwarz bis zur Aufnahme von 1 Mol H₂ u. Erhitzen des erhaltenen Rückstandes (VI) auf 190—200°/16 mm, Kp._{0,02} 205—210°. — 3,4-Dicarboxyfuran-2-valeriansäure, C₁₁H₁₂O₇ (VIII), aus VII durch Verseifung mit 5nKOH-Lsg., Nadeln aus CH₃OH + Essigester, F. 188—190°. — VIII-Triäthylester, aus VIII oder VII, absol. A. u. konz. H₂SO₄ durch 12std. Erhitzen am Rückfluß, Kp._{0,02} 165—166°, n_D²⁴ = 1,4741, D₄²⁴ = 1,124. — 3,4-Dicarboxyfuran-2-valerylchlorid, aus VII u. SOCl₂ durch Erhitzen auf dem Dampfbad, Kp._{0,02} 177—178°. — 3,4-Dicarboxyfuran-2-valeriansäurepiperidid, aus vorst. Chlorid in Ae. u. Piperidin in Ae., Kp._{0,02} 210—211°, n_D²⁴ = 1,5006, D₄²⁴ = 1,132. — 3,4-Dicarboxyfuran-2-valeriansäurepiperidid, C₁₆H₂₁O₆N, aus vorst. Piperidid durch 2std. Erhitzen mit 5nKOH u. CH₃OH am Rückfluß, wetzsteinförmige Nadeln aus verd. A., F. 132—133°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 51—53. Jan. 1944. Summit, N. J., Res. Laborr. of Ciba Pharmaceut. Prodd.)

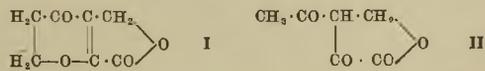
BOFF

Klaus Hofmann, Die Synthese zweier stereoisomerer 3,4-Diaminotetrahydrofuran-2-valeriansäuren. Aus Furan-2-pentanol u. Acetylendicarbonsäurediäthylester wird nach der im vorst. Ref. beschriebenen Meth. 3,4-Dicarboxyfuran-2-pentanol dargestellt u. dieses unter hohem Druck hydriert. Man behandelt die Reduktionsprodd. mit Hydrazin, wobei 2 Dihydrazide, C₁₁H₂₂O₄N₄, F. 208—211° u. F. 177—180°, der stereoisomeren 3,4-Dicarboxytetrahydrofuran-2-pentanole erhalten werden, die beim CURTIUS-Abbau die entsprechenden 3,4-Diaminocarboxyverb., C₁₅H₂₅O₂N₂, F. 110—113° u. F. 128—130°, u. weiter bei Oxydation der prim. Alkoholgruppe mit CrO₃ in Eisessig die 3,4-Diaminocarboxytetrahydrofuran-2-valeriansäuren, F. 118—124° u. F. 157 bis 160°, liefern. Durch Hydrolyse mit Ba(OH)₂ entstehen daraus die entsprechenden



3.4-Diaminotetrahydrofuran-2-valeriansäuren (I), charakterisiert als Dibenzoylmethyl-ester, F. 183—186° u. F. 171—172°. Da das I-Mol. 3 asymm. C-Atome enthält, sind 4 Racemate (je 2 mit cis- u. mit trans-ständigen NH₂-Gruppen) zu erwarten, von denen die dargestellten Säuren zweifellos zwei repräsentieren. (J. Amer. chem. Soc. 66. 157. Jan. 1944. Summit, N. J., Res. Laborr. of Ciba Pharmaceut. Prodd.) BORT

Bruno Puetzer, Cyril H. Nield und Richard H. Barry, *Die Synthese eines Clavacin-isomeren und verwandter Verbindungen*. Für Clavacin kommt neben anderen isomeren bzw. tautomeren Strukturen auch die Konst. I in Frage. Vff. synthetisierten I u. stellten fest, daß es nicht ident. ist mit Clavacin; die Absorptionsspektren sind zwar durchaus ähnlich. — α -Keto- β -acetylbutyrolacton, C₈H₈O₄ (II), aus Na-Acetylbutyrolactonäureäthylester mit wss. CH₂O bei 20—25°, Krystalle mit 1H₂O aus W., die das W. bei 50—55° verlieren. F. 127—128°, gibt mit wss. FeCl₃ Rotfärbung; bildet mit Eisessig + HCl bei 90° ein Acetat, C₈H₈O₅, F. 79°. — Methyl- $[\beta$ -ketobutyl]-äther (III), aus Methylvinylketon u. NaOCH₃-Lsg. bei 35—37°, Kp. 136—138°, Kp. 99,82—86°. — $[\beta$ -Methoxypropionyl]-brenztraubensäuremethyl-ester, C₈H₁₂O₅ (IV), aus III, Dimethyl-oxalat u. NaOCH₃ in Ae. bei 0—5°, gelbes Öl, Kp. 2-3 108—109,5°, D. 25 1,1866, n_D²⁵ (weißes Licht) = 1,4830. — α -Keto- β - $[\beta$ -methoxypropionyl]-butyrolacton, C₉H₁₀O₅ (V), durch Behandeln des Reaktionsprod. aus III, Diäthyl-oxalat u. NaOCH₃ in Ae. mit wss. CH₂O oder aus IV mit wss. CH₂O in Ggw. von 1 Mol NaOH, Krystalle aus W., F. 126°. — 3-Oxymethyl-5.6-dihydro- γ -pyroncarbonsäure-2-lacton, C₇H₈O₄ (I), durch Kochen von V in Dioxan bei Ggw. von konz. H₂SO₄ (6 Stdn.), Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 87°. — α -Keto- β - $[\beta$ -dimethylacryloyl]-butyrolacton, C₉H₁₀O₄ (VI), durch Einw. von wss. CH₂O auf die Na-Enolate, die bei der Rk. von Mesityloxyd mit Diäthyl-oxalat u. NaOCH₃ bei 5—10° oder von 6.6-Dimethyl-5.6-dihydro- γ -pyroncarbonsäure-2-butylester mit NaOCH₃ in Methanol bei 20° entstehen, Krystalle aus Isopropanol oder Isobutylacetat, F. 150°, zeigt bakterio-stat. Wrkg. auf Staph. aureus. Lagert sich beim Erhitzen über den F. sowie mit A. bei Ggw. von Piperidin oder am besten mit wss.-alkohol. HCl um in 6.6-Dimethyl-3-oxymethyl-5.6-dihydro- γ -pyroncarbonsäure-2-lacton, C₉H₁₀O₄ (VII), Krystalle aus verd. A., F. 84—85°, Kp. 138°, das mit 1 Mol methylalkohol. NaOCH₃ VI leicht zurückbildet, was auch durch wss. Na₂CO₃ oder NaHCO₃ bewirkt werden kann. — α -Keto- γ -methyl- β - $[\beta$ -dimethylacryloyl]-butyrolacton, C₁₀H₁₂O₄, Krystalle aus PAe. + Bzl., F. 102—103°. Kurzes Erhitzen mit alkohol. HCl isomerisiert zu 6.6-Dimethyl-3- $[\alpha$ -oxyäthyl]-5.6-dihydro- γ -pyroncarbonsäure-2-lacton, C₁₀H₁₂O₄, Krystalle aus A., F. 142°. — Die besser als nach RIEGEL u. ZWILGMEYER (Org. Synthesen Coll.-Vol. II. [New York 1943]. S. 126) durch Rk. von Diäthyl-oxalat u. Aceton mit NaOCH₃ in PAe. bei 50—60° dargestellte Di-Na-Verb. von Xanthochelidonsäureäthylester gibt mit wss. CH₂O 3.5-Bis-[oxymethyl]-xanthochelidonsäuredilacton, C₉H₈O₇, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 187° Zers., leicht lösl. in W., wenig lösl. in verd. HCl, gibt mit FeCl₃ Grünfärbung. Geht beim Erhitzen mit Eisessig u. konz. HCl über in 3.5-Bis-[oxymethyl]-chelidonsäuredilacton, C₉H₈O₆, Nadeln aus Eisessig, F. 265°. — α -Keto- β -[2-oxymethyl]-butyrolacton, C₁₁H₁₂O₅, aus der Di-Na-Verb. des 2-Oxybenzoylbrenztraubensäureäthylesters (aus 2-Oxyacetophenon mit Diäthyl-oxalat u. NaOCH₃ in PAe. bei 50—60°) mit wss. CH₂O, gelbe Krystalle aus Aceton + W., F. 204° Zers., gibt mit wss.-alkohol. FeCl₃ Braunrotfärbung; beim Erhitzen mit Eisessig + konz. HCl entsteht 3-[Oxy-



methyl]-chromoncarbonsäure-2-lacton, C₁₁H₈O₄, Krystalle aus verd. Eisessig, F. 242°. — 4-Oxy-6.6-dimethyl-3-oxymethyl-5.6-dihydro-1.4-pyran-carbonsäure-2-lacton, C₉H₁₂O₄, aus VII mit H₂ (+ Pd-Kohle in Essigester oder RANEY-Ni in A. oder PtO₂ in A. + Eisessig) unter Druck, Krystalle aus Bzl., F. 120,5—121,5°. Oxydation mit Chromschwefelsäure ergibt VII; beim Behandeln mit Br in W. unterhalb 10° entsteht eine Verb. C₉H₁₀O₅Br, Krystalle aus A., F. 159° Zers., die bei kurzem Erhitzen mit einem neutralen wss. Phosphatpuffer eine Verb. C₉H₁₄O₆, F. 193°, liefert. — Ein Monobromderiv. von VII, C₉H₈O₄Br, entsteht aus VII mit Br in Eisessig bei 95°, Krystalle aus Isopropanol + Essigester, F. 142—143°. — 6.6-Dimethyl-3-oxymethyl-5.6-dihydro- γ -pyroncarbonsäure-2-amid, C₉H₁₂O₄N, aus VII mit konz. NH₃, Krystalle aus Isopropanol, F. 157 bis 158° Zersetzung. Kurzes Erhitzen mit verd. HCl bildet VII zurück. (J. Amer. chem. Soc. 67. 832—37. Mai 1945. New York, N. Y., Vick Chem. Co.) BEHRLE

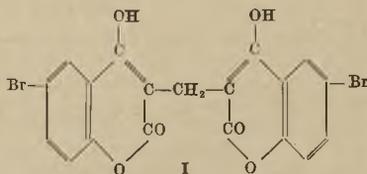
H. R. Snyder und George W. Cannon, *Kohlenstoff-Kohlenstoff-Spaltung bei der Hydrogenolyse von Äthylendiol und seinen Äthern durch Raney-Nickel-Katalysator*. Bei der Hydrogenolyse des Bisphenylhydantoin aus ω . ω' -Bimethionin durch RANEY-Ni entstehen erwartungsgemäß *d.l.*-3-Phenyl-5-äthylhydantoin u. Äthan (I) (vgl. SNYDER u. a., J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 2211), daneben aber auch Methan (II), woraus zu

schließen ist, daß die Hydrogenolyse nach 2 Richtungen verläuft: $\text{CH}_3\text{-CH}_3 + 2\text{RH} \leftarrow \text{R-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-R (III)} \rightarrow 2\text{RH} + 2\text{CH}_4$. Die Unters. anderer Verbb. vom Typ III (mit $\text{R} = \text{H}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COCH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{R} = \text{HOOC-}$

$\text{CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{R} = \text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) zeigt, daß auch hier neben I (Hauptprod.) II gebildet wird (mit Ausnahme des letzten Beispiels), so daß die C-C-Spaltung als wichtige Nebenrk. bei der Hydrogenolyse von Äthylendithiolderivv. auftreten kann. (J. Amer. chem. Soc. 66, 155—56. Jan. 1944. Urbana, Ill., Univ.) Bort

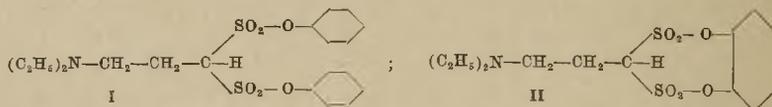
Charles F. Huebner und Karl Paul Link, *Bromierte 4-Oxycumarine*. Durch intramol. Kondensation von 2-Acetoxy-5-brombenzoesäuremethylester entsteht 4-Oxy-6-bromcumarin. Dieses wird mit CH_2O in 3,3'-Methylen-bis-(4-oxy-6-bromcumarin) (I) übergeführt. Letzteres ist ein Antikoagulationsmittel; es läßt sich in der üblichen Weise veräthern. — Geht man von 2-Phenylacetoxy-5-brombenzoesäuremethylester aus, so erhält man 3-Phenyl-4-oxy-6-bromcumarin. Dieses kann, da die 3-Stellung bereits substituiert ist, nicht mehr mit CH_2O umgesetzt werden.

Versuche: 2-Phenylacetoxy-5-brombenzoesäuremethylester, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$, aus 5-Bromsalicylsäuremethylester u. Phenylacetylchlorid, Krystalle, F. 68—70°. — 3-Phenyl-4-oxy-6-bromcumarin, $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}$, durch Erhitzen des vorigen mit Na auf 200°, Krystalle, F. 252—254°. — 2-Acetoxy-5-brombenzoesäuremethylester, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{Br}$, aus 5-Bromsalicylsäuremethylester u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von H_2SO_4 , Krystalle, F. 33—35°. — 4-Oxy-6-bromcumarin, durch Erhitzen des vorigen mit Na auf 200°.



— 3,3'-Methylen-bis-(4-oxy-6-bromcumarin), $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Br}_2$ (I), durch Kochen des vorigen mit CH_2O in Ggw. von A., Krystalle, F. 326—327°. — 3,3'-Methylen-bis-(4-methoxy-6-bromcumarin), $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Br}_2$, durch Behandlung des vorigen mit Diazomethan, Krystalle, F. 218—220°. (J. Amer. chem. Soc. 66, 656. April 1944. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin.) NOUVEL

B. H. Ringier, *Über stickstoffhaltige Derivate der Methionsäure*. Vf. bestätigte Verss. von SCHROETER (vgl. Liebigs Ann. Chem. 418, [1919.] 161). Er versuchte bas. Substituenten in die Methylengruppe von Arylestern der Methionsäure einzuführen, mit Diäthylaminoäthylchlorid entstanden Diäthylaminoäthylmethionsäurediphenylester (I) u. Diäthylaminoäthylmethionsäurebrenzcatechinester (II). Analog wurden her-



gestellt: Methionsäure-4,4'-diaminodiphenylester (III), Methionsäure-4,4'-diaminodiphenyldiamid (IV) u. Methionsäuredichinolyl-(8)-ester (V). Rk. von Methionsäurechlorid u. einigen Vertretern der Sulfanilamidreihe führte mit p-Aminophenylsulfonamid zum Methionsäure-4,4'-di-amidosulfondiphenyldiamid (VI) u. mit Sulfalbazol zum Methionsäure-4,4'-di-thiazolylamidosulfondiphenyldiamid (VII). — III u. IV wurden diazotiert u. durch Kupplung mit α -Naphthol, R-Säure oder Acetyl-H-Säure in die entsprechenden Azofarbstoffe übergeführt. — I, $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{NS}_2$, aus 19 g Methionsäurediphenylester u. 25 g Diäthylaminoäthylchlorid mit 1,32 g Na in 100 cc Toluol, F. 90°, Hydrochlorid, F. 142—145°. — Aus Brenzcatechin u. Methionsäurechlorid in Tetrachloräthan unter Zusatz von Pyridin wird zunächst bei Zimmertemp. u. anschließend bei 70° der Ester des Brenzcatechins mit Methionsäure, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}_2$, dargestellt, F. 195—200°. Gibt mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$; HCl u. NaOH in Aceton II, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{NS}_2$, F. 161°. — Analog Methion-4,4'-diacetylaminodiphenylester, $\text{CH}_2(\text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$, woraus mit NaOH III, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$, aus Methanol, F. 141—146°. — IV, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$, aus Methionsäure-4,4'-dinitrodiphenyldiamid durch Red. mit Natrium-dithionit in W. im Beisein von Na_2CO_3 , Krystalle, F. 230° Zers. — V, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$, F. 140—150°. — Methionsäure-bis-[5-chlorchinolyl-(8)-ester], $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}_2\text{S}_2$, F. 161 bis 167°. — Ebenso aus 5-Chlor-7-acetamino-8-oxychinolin der entsprechende Ester von gelber Farbe, $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_4\text{Cl}_2\text{S}_2$, F. 200° Zers. — VI, $\text{CH}_2(\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2)_2$, aus 20 g Sulfanilamid u. 12,4 g Methionsäurechlorid in 120 cc Dioxan u. 9,5 g Pyridin. 2 Stdn. bei 90—100°, Krystalle aus A., F. 260—265°. Als Nebenprod.

wurde erhalten *Methionsäure-4-amidosulfomonophenylamid*. — VII, C₁₉H₁₈O₆N₆S₂, F. 210°. (Helv. chim. Acta 27, 1790—95. 1/7. 1944. Basel, Ciba, Pharmazeut. Abtlg.)

MENGELEBERG

Hans Vogt, Darstellung und baktericide Wirkung quartärer Salze von 8-Oxychinolin-fettsäureestern. Von KUHN u. WESTPHAL wurde früher (Ber. dtsh. chem. Ges. 73. [1940.] 1105; C. 1940. II. 3223) gefunden, daß quartäre Salze von *Oxychinolinäthern* erhebliche baktericide Kraft besitzen. — Auf Veranlassung von ROSENMUND wird geprüft, ob quartäre Salze von *Oxychinolinestern* ebenfalls gegen Bakterien in so hohem Maße wirksam sind. Die Voraussetzungen für W.- u. Lipoidlöslichkeit waren hier durch die Form der quartären Salze u. die Einführung höherer Acylreste bei der Esterbildung gegeben. Die mit den verschied. Fettsäuren hergestellten Ester des 8-Oxychinolins ließen sich bei steigenden Temp. als klare, farblose Fl. dest., wobei bei der Laurinsäure- u. Myristinsäureverb. im Hochvakuum gearbeitet wurde. Durch Behandeln der Ester mit Dimethylsulfat wurden daraus die quartären Salze erhalten. Durch Kochen mit HCl wird, wie am *N-Methyl-8-oxychinolinacetylesterestermethosulfat* gezeigt wird, nicht nur der Acylrest abgespalten, sondern auch am N eine Veränderung bewirkt in der Weise, daß dabei *N-Methyl-8-oxychinoliniumchlorid* entsteht. Mit zunehmender Anzahl von C-Atomen im Acyl steigt auch die baktericide Kraft dieser Substanzen. Die beste Wrkg. erreichte das *N-Methyl-8-oxychinolinmyristinsäureesterestermethosulfat*, das sowohl Staphylokokken wie auch Colibakterien bis 1:3200 abtötete, während das *N-Methyl-8-oxychinolinlaurinsäureesterestermethosulfat* den gleichen Effekt bis 1:1600 zeigte. Trotz des noch größeren Acylrestes ist die Wirksamkeit gegen Bakterien bei der entsprechenden Palmitinsäureverb. nicht gestiegen. — In 4 Tabellen werden die Abtötungsgrenzen dargestellt. *N-Methyl-8-oxychinolinmethosulfat*, C₁₁H₁₃O₆NS; aus 8-Oxychinolin in trockenem Toluol mit Dimethylsulfat am Rückfluß; Krystalle aus A., F. 145—146°. — *N-Methyl-8-oxychinolinacetylesterestermethosulfat*, C₁₈H₁₅O₆NS, gelbweiße Krystalle, F. 132°. gibt mit sd. 2nHCl *N-Methyl-8-oxychinoliniumchlorid*, C₁₀H₁₀ONCl, gelbe Krystalle, aus W. + Aceton, F. 233°. — *8-Oxychinolinbuttersäureester*, aus 8-Oxychinolin mit Butyrylchlorid am Rückfluß. Beim Kochen von 8-Oxychinolin mit Butyrylchlorid bildet sich durch die freierende HCl das HCl-Salz des *Butyryloxychinolins*, Kp.₁₀ 180—184°; schwach gelbliches Öl, das allmählich durchkrystallisiert. — *N-Methyl-8-oxychinolinbuttersäureesterestermethosulfat*, C₁₆H₁₉O₆NS, Krystalle aus A. + Essigester, F. 167°. — *8-Oxychinolinlaurinsäureester*, Öl, Kp._{0,4} 205°. — *N-Methyl-8-oxychinolinlaurinsäureesterestermethosulfat*, C₂₃H₃₅O₆NS, Krystalle aus Aceton u. wenig W. + Essigester, F. 158°. — *8-Oxychinolinmyristinsäureester*, Öl, Kp._{0,2} 215—219°. — *N-Methyl-8-oxychinolinmyristinsäureesterestermethosulfat*, C₂₅H₃₉O₆NS; Nadeln aus Aceton mit wenig W., F. 156°. — *8-Oxychinolinpalmitinsäureester*, gelblichweiße Krystalle aus Methanol, F. 48°. — *N-Methyl-8-oxychinolinpalmitinsäureesterestermethosulfat*, C₃₇H₄₃O₆NS, Krystalle aus Aceton u. wenig W., F. 156°. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 21. 27—32. 14/2. 1944. Kiel, Univ., Pharmazeut. Inst.) BUSCH

H. L. Lochte, E. D. Thomas und Price Truitt, Die Stickstoffverbindungen in Petroleumdestillaten. XXV. Mitt. *Isolierung und Identifizierung von 3- und 4-Cyclopentylpyridinen aus Californischem Petroleum.* (XXIV. vgl. J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 2753). Wenn man Petroleum der Chlf.-Extraktionsmeth. von BAILEY unterwirft, so finden sich alkylsubstituierte Pyridine in der Chlf.-Schicht u. die Hydrochloride cycl. substituierter Pyridine in der wss. Schicht. Aus dem von 210—213° sd. Anteil der aus der wss. Schicht erhältlichen Basen haben die Vff. zwei Cyclopentylpyridine isoliert. Bei diesen handelt es sich um das 3- u. 4-Deriv., was aus der Identitätsprüfung mit synthet. hergestelltem 2-, 3- u. 4-Cyclopentylpyridin hervorgeht.

Versuche: Der zwischen 210 u. 213° sd. Teil der Basen wird einer fraktionierten Säureextraktion ausgesetzt u. der Extrakt mit Pikrinsäure behandelt. Das 3-Cyclopentylpyridin bildet ein bei 117,5° schmelzendes Pikrat. Das Pikrat des 4-Cyclopentylpyridins schmilzt bei 145—146°, das Chloroplatinat bei 225—227°. — Synthesen: *1-(2-Pyridyl)-cyclopentanol*, C₁₀H₁₃ON, aus Pyridin u. Cyclopentanon in Ggw. von Al, J u. HgCl₂, F. 83°. — *1-(2-Pyridyl)-cyclopenten-1*, durch Istd. Erhitzen des vorigen mit konz. H₂SO₄, Sirup, Kp.₇₄₈ 238—239°. — *2-Cyclopentylpyridin*, C₁₀H₁₃N, durch Hydrierung des vorigen, Kp.₇₅₀ 217—218° (Pikrat, C₁₆H₁₆O₄N₄, F. 106,5°; Mischungen mit den obigen Pikraten schmelzen unter 100°). — *2-Cyclopentyl-2-(β-carbäthoxyäthyl)-malonsäurediäthylester*, C₁₇H₂₈O₆, aus Cyclopentylmalonsäurediäthylester u. 3-Brompropionsäurediäthylester in Ggw. von Na u. Xylol, Kp._{2,4} 163—170°, n_D²⁰ = 1,4589, D₄²⁰ = 1,068. — *2-Cyclopentylglutarsäure* (hochschmelzende Form), C₁₀H₁₆O₄, durch 48std. Kochen des vorigen mit KOH u. Ansäuern mit HCl, F. 152,5°. — *2-Cyclopentyl-2-(2-cyanäthyl)-malonsäurediäthylester*, C₁₅H₂₃O₄N, aus Cyclopentylmalonsäurediäthylester u. Acrylonitril in Ggw. von Na-Äthylat u. Dioxan, Öl, Kp.₂ 162°, n_D²⁰ = 1,4612,

D.₄²⁰ = 1,0614. — 2-Cyclopentylglutarsäure (niedrigschmelzende Form), C₁₀H₁₆O₄, durch 12std. Kochen des vorigen mit konz. HCl, F. 69°. — 2-Cyclopentylglutarsäuredichlorid, C₁₀H₁₄O₂Cl₂, durch Erhitzen der vorigen mit SOCl₂, Kp._{4,5} 140–142°. — 2-Cyclopentylglutarsäurediamid, C₁₀H₁₆O₂N₂, aus dem vorigen u. NH₃, Krystalle, F. 174° Zers. — 3-Cyclopentylglutarimid, C₁₀H₁₆O₂N, durch Erhitzen des vorigen auf 200° unter 5 mm Druck oder durch Erhitzen des Anhydrids der hochschmelzenden 2-Cyclopentylglutarsäure mit NH₃, Flocken, F. 131°. — 2.5.6-Trichlor-3-cyclopentylpyridin, C₁₀H₁₀NCl₃, durch Erhitzen des vorigen mit PCl₅, F. 141°. — 3-Cyclopentylpyridin, C₁₀H₁₃N, durch Behandeln des vorigen mit H₂ in Ggw. von Pd-Kohle, Öl (Pikrat, F. 118,7°; keine Depression mit dem oben erwähnten Pikrat vom F. 117,5°). — 3-Cyclopentyl-2.4-dicyanoglutarsäurediamid, C₁₂H₁₆O₂N₄, aus Cyclopentylaldehyd u. Cyanacetamid in Ggw. von KOH u. A., Pulver, F. 213° Zers. — 3-Cyclopentylglutarsäure, C₁₀H₁₆O₄, durch 5std. Kochen des vorigen mit HCl, F. 111,5°. — 4-Cyclopentylpyridin, C₁₀H₁₃N, durch Erhitzen der vorigen mit Acetylchlorid, 1std. Erhitzen des gebildeten Anhydrids mit NH₃ auf 130°, 1/4std. Erhitzen des Amids auf 210–230°, Behandeln des Imids mit PCl₅ u. Behandeln der Trichlorverb. mit H₂ (Pikrat, F. 146°; keine Depression mit dem oben erwähnten Pikrat vom F. 145–146°). (J. Amer. chem. Soc. 66, 550–52. April 1944. Austin, Tex., Univ. of Texas.) NOUVEL

E. K. Gladding und C. B. Purves, 2.3.4-Triacetyl- α -methylglucopyranosid-6-nitrat und 3.4.6-Triacetyl- β -methylglucopyranosid-2-nitrat. Die Nitrierung von 2.3.4-Triacetyl-6-trityl- α -methylglucosid liefert neben Triphenylmethylcarbinol 2.3.4-Triacetyl- α -methylglucosid-6-nitrat (I); eine Acetylwanderung findet dabei nicht statt, da I auch durch Erhitzen von 2.3.4-Triacetyl-6-jod-6-desoxy- α -methylglucopyranosid (COMPTON, J. Amer. chem. Soc. 60, [1938.] 395; C. 1938, I, 3340) mit AgNO₃ in Acetonitril erhalten wird u. umgekehrt die 6-Jod-Verb. aus I durch Erhitzen mit NaJ in Acetonylacetone entsteht. Da I gegenüber Triacetyl- β -methylglucopyranosid-6-nitrat (OLDHAM, J. chem. Soc. [London] 1925, 2840) dieselbe Differenz in der Mol.-Rotation aufweist wie Tetraacetyl- α - gegenüber Tetraacetyl- β -methylglucosid, ist der Schluß zu ziehen, daß sich beide Nitrate nur in der Konfiguration des glykosid. C-Atoms unterscheiden. — Die Nitrierung von 3.4.6-Triacetyl- β -methylglucopyranosid, für das eine verbesserte Darst. angegeben wird, liefert 3.4.6-Triacetyl- β -methylglucopyranosid-2-nitrat.

Versuche: 2.3.4-Triacetyl- α -methylglucosid-6-nitrat, C₁₅H₁₉O₁₁N (I), aus 2.3.4-Triacetyl-6-trityl- α -methylglucosid (dargestellt aus α -Methylglucopyranosid u. Triphenylmethylchlorid u. Acetylierung), HNO₃ u. P₂O₅ in Chlf. bei 3–5° neben Triphenylmethylcarbinol, Prismen aus CH₃OH, F. 112–113°, [α]_D²⁰ = 132° (1,11% in Chlf.). — 3.4.6-Triacetyl- β -methylglucosid-2-nitrat, C₁₃H₁₉O₁₁N, aus 3.4.6-Triacetyl- β -methylglucopyranosid, HNO₃ u. P₂O₅ in Chlf., kleine Prismen aus CH₃OH, F. 117 bis 118°, [α]_D²⁵ = –1° (3,69% in Chlf.). (J. Amer. chem. Soc. 66, 153–54. Jan. 1944. Cambridge, Mass., Massachusetts, Inst. of Technol., Res. Labor. of Organ. Chem.) BOIR

Perrenoud, *Kolloidchemie des Lignins*. Nach Besprechung der allg. koll. Eig. des Lignins berichtet Vf. über eigene Verss. an Lignin aus dem Holz der Weißtanne, das mit 0,2% HCl enthaltendem Dioxan bei 100° extrahiert wurde. Diese Ligninsorte ist bes. leicht dispergierbar, zeigt ein ausgesprochenes Adsorptionsvermögen gegenüber Sauerstoff (Titrationskurven) u. ergibt nach dem Dialyseverf. von BRINTZINGER ein Mol.-Gew. von ca. 2300; beim Behandeln mit verd. H₂SO₄ oder O₂ entstehen Teilchen vom doppelten Mol.-Gewicht. (Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. 34, 327–32. 1943. Zürich.) HENTSCHEL

Hermann Richtzenhain, *Enzymatische Versuche zur Entstehung des Lignins*. II. Mitt. Die Dehydrierung des 5-Methylpyrogallol-1.3-dimethyläthers. (I. vgl. FREUDENBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, [1943.] 997; C. 1944, II, 532.) In der I. Mitt. war über die enzymat. Dehydrierung von Verb. der Guajacol- u. Syringareihe berichtet worden, die zum Teil zu ligninartigen Stoffen geführt hatte. Zur Aufklärung dieser Rk. wurde sie an 5-Methylpyrogallol-1.3-dimethyläther näher untersucht, da hier das reaktionsfähige C₅-Atom abgedeckt ist. Die Verb. wurde bei p_H 7–8 in 0,8%ig. wss. Lsg. schon durch Luft-O₂ rasch verändert. Es entstehen 4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethoxystilben, 4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethoxydibenzyl u. wahrscheinlich 2-Methyl-4'.5-dioxy-4.6.3'.5'-tetramethoxydiphenylmethan (I). Diese Rk. wird vielleicht durch Schwermetallspuren katalysiert. In Ggw. von Champignonferment bei p_H 8 entstehen durch Luftsauerstoff außerdem Syringylalkohol, Syringaldehyd (II), 2.6-Dimethoxybenzochinon, ferner 4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethoxydiphenylmethan; doch ist es nicht sicher, ob sich der letztgenannte Stoff nicht auch in Abwesenheit des Ferments bildet. Schließlich wurde ein nicht näher untersuchter, schwerlös., violetter Stoff erhalten. Die Ausbeuten wechselten stark.

Es wurde nachgewiesen, daß 2,6-Dimethoxybenzochinon das Endprod. der fermentativen Oxydation ist, u. daß Syringylalkohol u. Syringaaldehyd Zwischenglieder dieser Rk. sind. Sie verläuft jedoch nicht einheitlich; es werden weitere Oxydationsprodd. vermutet. Bes. hingewiesen wird auf die fermentative Oxydation einer Methylgruppe zur Alkoholgruppe in vitro. Über die Aufarbeitung der Oxydationsmischungen s. das Original. Folgende bisher noch nicht beschriebene Verbb. wurden erhalten: 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethoxystilben, C₁₈H₂₀O₈. Rhomben, F. 242°. Wird an der Luft schnell rötlich. Diacetat, C₂₂H₂₄O₈. Prismen aus Eisessig, F. 224—226°. — 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethoxydibenzyl, C₁₈H₂₀O₆. Rosafarbene Blättchen, F. 179°. Diacetat, C₂₂H₂₆O₈. Nadeln aus A., F. 157—158°. — 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethoxydiphenylmethan, C₁₇H₂₀O₆. Blaßgelbe Nadeln aus Cyclohexan u. verd. A., F. 113°. Diacetat, C₂₁H₂₄O₈. Nadeln aus A., F. 200°. — 2-Methyl-4,5,6,3',4',5'-hexamethoxydiphenylmethan, C₂₀H₂₆O₆. Bldg. bei der Methylierung der Prodd. der nicht fermentativen Oxydation von 5-Methylpyrogallol-1,3-dimethyläther oder aus 5-Methylpyrogallol-trimethyläther u. 3,4,5-Trimethoxybenzylalkohol in 73%ig. H₂SO₄ bei 40°. Blättchen aus A., F. 101°. — Trimethylgallusthioaldehyd, C₁₀H₁₂O₃S. Aus dem Aldehyd u. H₂S in alkohol. HCl. Krystalle aus Essigester, F. 203—204°. Bei der Dest. mit Eisenpulver entsteht 3,4,5,3',4',5'-Hexamethoxystilben, Nadeln aus A., F. 215—216°. — 3,4,5,3',4',5'-Hexamethoxydibenzyl, C₂₀H₂₆O₆. Durch Hydrierung der vorst. Verb. mit Pd-BaSO₄ in Eisessig. Rhomben, F. 138—139°. — 2,3,4,3',4',5'-Hexamethoxydiphenylmethan, C₁₉H₂₄O₆. Aus Pyrogalloltrimethyläther u. 3,4,5-Trimethoxybenzylalkohol in 73%ig. H₂SO₄ bei 40°. Krystalle aus A., F. 74°. — 3,4,5,3',4',5'-Hexamethoxybenzoin, C₂₀H₂₄O₈. Beim Kochen von 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd mit KCN in Alkohol. Blättchen aus A., F. 148°. — 3,4,5,3',4',5'-Hexamethoxybenzophenon, C₁₉H₂₂O₇. Aus Hexamethoxybenzilsäure durch CrO₃ in Eisessig. Ausbeute 66%. Blättchen aus A., F. 163°. Hydrazon, C₁₉H₂₄O₆N₂. Krystalle aus A., F. 120°. — 3,4,5,3',4',5'-Hexamethoxydiphenylmethan, C₁₉H₂₄O₆. Aus dem vorst. Hydrazon beim 5std. Erhitzen mit Na-Alkoholat-Lsg. im Rohr auf 160°. Blättchen aus A., F. 108—109°. — 3,4,5,3',4',5'-Hexamethoxydiphenylcarbinol, C₁₉H₂₄O₇. Durch Hydrierung von 3,4,5,3',4',5'-Hexamethoxybenzophenon mit RANEY-Ni in A., Prismen, F. 131°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 409—17. 31/8. 1944. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.) HACKENTHAL

Hermann Leuchs, Elisabeth Tuschen und Margarete Mengelberg, Bruzon oder Diaminobrucin und Strychnon; ihre Darstellung und Umsetzungen. Über Strychnos-Alkaloide. 120. Mitt. (119. vgl. C. 1944. I. 651.) Bei Einw. von H₂O₂ auf Pseudobrucin (9-Oxybrucin) in essigsaurer Lsg. entsteht ein um 2 H-Atome ärmeres Bruzon C₂₃H₂₄O₃N₂, das mit dem Ber. dtsh. chem. Ges. 73. [1940.] 885; C. 1940. II. 3029 beschrieben nicht ident. ist. In analoger Weise sind Pseudostrychnin, Dihydropseudostrychnin u. Dihydropseudobrucin durch H₂O₂ oxydierbar, wobei eine amidartige Bindung entsteht. Da die bisher angenehmen Teilformel von BLOUNT u. ROBINSON (J. chem. Soc. [London] 1932. 2308) C₂:C(OH)·N:(CH₂)₂ sich darauf stützte, daß eine Dehydrierung zum Amid durch Kaliumferriocyanid nicht möglich war, muß sie einer erneuten Prüfung unterzogen werden. Die Vff. nehmen folgenden Oxydationsverlauf an: C₂:C(OH)·N·CH₂·C → [C₂:C(OH)·N:(O)·CH₂·C?] → C₂:C(OH)·N·CH(OH)·C → C₂:CH·N·Ċ(OH)₂·C → C₂:CH·N·CĊ·C. Das Bruzon ist beständig gegen heiße schweflige Säure, ist also kein Aminoxyd. Spaltung durch konz. HCl zum Bruzonhydrat beweist die Lactamstruktur. Beim Methylieren des Hydrats entsteht kein Ester, sondern ein Methoxydihydrobrucin mit Lactamstruktur. Das CH₃(OH) hat sich wahrscheinlich an die C:C-Bindung angelagert. Aus der Aktivierung dieser Doppelbindung wird auf die Struktur N·CĊ·C:CH·CH₂·O geschlossen. Dasselbe gilt für Methoxy- u. Äthoxydihydrostrychnon bzw. Strychnon. Die aus Bruzon u. HNO₃ entstehende chinonartige Nitroverb. ist eine Aminosäure, wahrscheinlich mit geöffneter b-Amidgruppe. Das Ber. dtsh. chem. Ges. 73. [1940.] 731; C. 1940. II. 1436 beschriebene Dihydrostrychnon war mit Strychnon verunreinigt.

Versuche: Bruzon, C₂₃H₂₄O₃N₂. Aus Brucinnitril oder Pseudobrucin durch Erhitzen mit H₂O₂ in essigsaurer Lsg. auf 75—80°. Rhomben aus W., F. 180—187° unter Verharzung; [α]_D²⁰ = -595° (Chlf.). Beim Kochen mit nNaOH entsteht eine gelbe Lsg., die beim Versetzen mit Essigsäure blaugrün wird. — Bruzonhydrat, C₂₃H₂₆O₃N₂. Aus Bruzon u. 12nHCl bei 20°. Krystalle aus W.; verharzt im Vakuum bei 195—220°, F. 225° Zers.; [α]_D²⁰ = -441° (Chlf.). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid bildet sich Bruzon zurück. Perchlorat: Nadeln. — Methoxydihydrobrucin, C₂₄H₂₈O₃N₂. Aus Bruzonhydrat beim Kochen mit methylalkohol. HCl oder aus Bruzon mit warmer Na-Methylat-Lsg., Prismen aus CH₃(OH). F._{Vak} 190° (Gasentwicklung). Reagiert neutral. Unlös. in verd. Laugen; [α]_D²⁰ = -313,1° (Chlf.). — Äthoxydihydro-

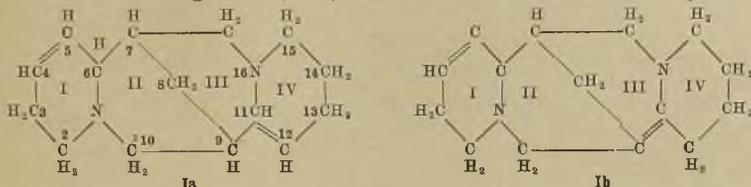
bruzon ließ sich auf analoge Weise nicht darstellen. — *Verb.* $C_{21}H_{21}O_7N_3$. Aus Bruzon beim Übergießen mit $8nHNO_3$ bei -5° u. Behandeln des entstandenen Nd. mit SO_2 in verd. Essigsäure. Dunkelgelbe Nadeln mit $1 H_2O$ u. $\frac{1}{2} HClO_4$ (aus starker $HClO_4$) oder gelbe Nadeln mit $\frac{1}{2} H_2O$ (aus W.). — *Dihydrobruzon*, $C_{23}H_{26}O_4N_2$. Beim Erhitzen von Dihydroseobrucin oder Dihydrobrucin mit 3%ig. H_2O_2 in Essigsäure auf $70-80^\circ$. Rhomben (aus W.) oder amorph (aus A. oder Bzl.). Verharzt bei $175-185^\circ$ im Vakuum; $[\alpha]_D^{18} = -253^\circ$ (Chlf.). Gibt mit starker HNO_3 anfangs eine rote Lsg., dann einen gelben Niederschlag. Wird durch konz. HCl in das Hydrat verwandelt. — *Methoxydihydrostrychnon*, $C_{22}H_{24}O_4N_2$. Aus Strychnon beim Kochen mit Na-Methylat-Lsg. oder aus Strychnonhydrat mit methylalkohol. HCl . Prismen u. Tafeln aus $CH_3(OH)$, F. $300-306^\circ$ Zers.; $[\alpha]_D^{20} = -418^\circ$ (Chlf.). Beim Behandeln mit konz. HCl entsteht Strychnonhydrat. — *Athoxydihydrostrychnon*, $C_{23}H_{26}O_4N_2$. Bldg. analog der Methoxyverb., Tafeln u. Prismen aus absol. A., F. vak. $296-308^\circ$ Zers.; $[\alpha]_D^{16} = -403^\circ$ (Chlf.). — *Dihydrostrychnon*, $C_{21}H_{22}O_3N_2$, durch Erwärmen von Dihydroseobrucin mit H_2O_2 in essigsaurer Lsg. auf $70-80^\circ$. Nadeln mit $2C_2H_5$ aus Bzl.; $[\alpha]_D^{15} = -245^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = -251^\circ$ (Chlf.). (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 403-09. 31/8. 1944. Berlin, Univ., Chem. Inst.) HACKENTHAL

Hermann Leuchs und Elisabeth Tusehen, *Kondensationen in der Reihe des Pseudo-brucins. Über Strychnos-Alkaloide*. 121. Mitt. (120. vgl. vorst. Ref.) Pseudobrucin reagiert glatt mit Cyanessigsäure unter Bldg. von Brucinacetonitril nach der Teilformel: $C(OH) \cdot N : + CH_2(CN) \cdot CO_2H \rightarrow : N \cdot C \cdot CH(CN) \cdot CO_2H \rightarrow : N \cdot C \cdot CH_2 \cdot CN + CO_2$. Es läßt sich zum β -Aminoäthylidihydrobrucin hydrieren. Analog erhält man aus Dihydroseobrucin das Dihydrobrucinacetonitril. Eine Kondensation mit Ameisensäure tritt beim Pseudobrucin nicht ein, es entsteht CO_2 u. Brucin. Analog verhält sich Dihydroseobrucin. Die früher dargestellte Dihydrobrucinessigsäure gibt beim Schmelzen CO_2 ab. Das entstehende stark bas. Prod. ist 8-Methyldihydrobrucin. $: N \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \rightarrow : N \cdot C \cdot CH_3 + CO_2$.

Versuche: *Brucinacetonitril*, $C_{25}H_{27}O_4N_3$. Beim mehrstd. Erhitzen von Pseudobrucin mit Cyanessigsäure in Eisessig auf 100° . Nadeln aus Chlf. durch Methanol, F. vak. 255° ; $[\alpha]_D^{20} = -84.4^\circ$ (Chlf.; c = 1,5). — *Benzalderiv.*, $C_{32}H_{31}O_4N_3$. Durch Kochen des Acetonitrils mit Benzaldehyd u. Na-Methylat in Bzl., F. vak. 285° ; $[\alpha]_D^{20} = -406^\circ$ (Chlf.; c = 2). Läßt man auf das Acetonitril $5nHNO_3$ bei -10° einwirken, so entsteht eine tiefrote Lsg., aus der sich durch SO_2 eine *Verb.* $C_{23}H_{23}O_4N_3$ (?) gewinnen läßt. Erwärmt man die rote Lsg. auf 50° , bis zur eintretenden Orangefärbung, behandelt mit SO_2 bei $50-80^\circ$ u. fällt schließlich mit $HClO_4$, so erhält man das *Perchlorat des Nitrohydrochinonhydrats von Brucinacetonitril*, $C_{23}H_{24}O_7N_4 + HClO_4$, tiefviolette Prismen. Unlös. in heißem Wasser. — β -Aminoäthylidihydrobrucin, $C_{25}H_{33}O_4N_3$. Bei der Hydrierung von Brucinacetonitril in $nHCl$ in Ggw. von PtO_2 . Nadeln aus heißem Wasser. Sintern bei $120-125^\circ$, F. vak. $160-162^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +39.3^\circ$ (Chlf.; c = 1,3). $C_{25}H_{33}O_4N_3 + HClO_4$, Prismen, F. $275-278^\circ$. $C_{25}H_{33}O_4N_3 + 2HClO_4$, Nadeln oder Blättchen, F. 300° Zers. — *Dihydrobrucinacetonitril*, $C_{25}H_{29}O_4N_3$. Bldg. analog Brucinacetonitril. Prismen aus Chlf. durch Methanol, F. $314-315^\circ$ Zers.; $[\alpha]_D^{20} = +19.4^\circ$ (Chlf.; c = 1,5). $C_{25}H_{29}O_4N_3 + HClO_4$, Nadeln aus Essigsäure, F. vak. 255° . Beim Behandeln mit HNO_3 entstand eine *Verb.* $C_{23}H_{25}O_4N_3$ (Hydrochinon aus Dihydrobrucinacetonitril). Ein Nitrohydrochinon wurde nicht erhalten. — *Benzalderiv. des Dihydrobrucinacetonitrils* $C_{32}H_{33}O_4N_3$, gelbe Nadeln aus Chlf. durch Methanol, F. 291° Zers.; $[\alpha]_D^{20} = -256^\circ$ (Chlf.; c = 1). — *Benzalbrucinacetonitril*, $C_{31}H_{29}O_4N_3$, gelbe Prismen aus Aceton, F. vak. 268° Zers.; $[\alpha]_D^{20} = -380.5^\circ$ (Chlf.; c = 2). — *Benzalidihydrobrucinacetonitril*, $C_{31}H_{31}O_4N_3$, gelbe Nadeln aus Methanol, F. vak. 269° ; $[\alpha]_D^{20} = -90.7^\circ$ (Chlf.; c = 2). — *Isobenzalidihydrobrucinacetonitril*, $C_{31}H_{31}O_4N_3$, gelbes Pulver aus Essigsäure; $[\alpha]_D^{20} = -511.5^\circ$ (Chlf.; c = 2). $C_{31}H_{31}O_4N_3 + H_2O + HClO_4$, farblose Blättchen oder Nadeln, F. vak. $240-242^\circ$. — *Isobenzalidihydroseobrucin*, $C_{30}H_{32}O_5N_2$, gelbliches Pulver. $C_{30}H_{32}O_5N_2 + H_2O + HClO_4$, farblose Nadeln, F. $236-238^\circ$. — *9-Methyldihydrobrucin*, $C_{24}H_{30}O_4N_2$. Beim Schmelzen von Dihydrobrucinessigsäure. (9). Isoliert als *Perchlorat*, $C_{24}H_{30}O_4N_2 + HClO_4$, Prismen, zers. sich bei $240-250^\circ$. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 465-69. 31/8. 1944. Berlin, Univ., Chem. Inst.) HACKENTHAL

K. Winterfeld und H. Besendorf, *Zur Kenntnis des Phenylididehydrosparteins*. Zugleich XXI. Mitt. über die Alkaloide der Lupinen. (XX. vgl. C. 1941. I. 1033.) Ausgehend vom rac. Lupanin wurde *Phenylididehydrospartein*, F. 105° , hergestellt. Mit fünffachem Überschuß an Mercuriacetat wurde bei ein- u. achttägigem Stehen bei Zimmertemp. u. sechsstd. Erwärmen auf $60-70^\circ$ die Abgabe von nur zwei H-Atomen festgestellt. Die Aboxydatation von zwei H-Atomen geht demnach leicht vonstatten; gegen weiteren oxydativen Angriff verhält sich aber das Sparteiningsyst. resistent. Neben

der Dehydrierung war eine Mercurierung festzustellen. Bei der Aufbereitung entstand eine schwerlös. organ. Hg-Verb., die durch Einleiten von H_2S -Gas zerlegt wurde, die erhaltenen Krystalle (F. 269—270°) entsprachen dem *Chlorhydrat* des gesuchten *Phenyl-didehydrosparteins*, $C_{21}H_{26}N_2 \cdot 2HCl \cdot H_2O$. Die Hydrierung mit Platin als Katalysator führte zur Anlagerung von 3 Mol H_2 . Damit war erwiesen, daß in HCl-Lsg. das Phenyl-didehydrospartein sich ebenso verhält wie das Phenyldehydrospartein, d. h. es findet Ringaufspaltung statt. Aus der Tatsache, daß nach der Dehydrierung des Phenyldehydrosparteins ein Chlorhydrat isoliert u. dieses bei Hydrierung unter Anlagerung von drei Mol H_2 in das kristalline ω -Phenylspartein vom F. 87—88° überführt wurde, ist anzunehmen, daß die Dehydrierung einheitlich verläuft u. keine Isomere entstanden sind. Es ist noch die Frage zu erörtern, an welcher Stelle im Mol. des Phenyl-didehydro-



sparteins die Doppelbindung eingetreten ist. Von den beiden in Betracht gezogenen Formeln Ia u. Ib ist die Formulierung Ia als die richtigere anzusehen, denn nur sie stimmt vollkommen mit den bisher beobachteten Ergebnissen überein. — *Platinsalz des Phenyl-didehydrosparteins*, $C_{21}H_{26}N_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot H_2O$; aus der Base mit äther. Lsg. von Platinchlorwasserstoffsäure; Krystalle, F. 289—290° Zers. — *Hg-Salz des Phenyl-didehydrosparteins*, $C_{21}H_{26}N_2 \cdot 2HgCl_2$; beginnt bei 180° sich gelb zu färben; schmilzt scharf bei 225—226° Zers. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 21, 33—41. 14/2. 1944.)

BUSCH

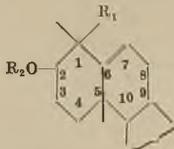
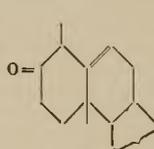
Richard H. F. Manske und Léo Marion, *Die Alkaloide von Lycopodiumarten*. I. Mitt. *Lycopodium complanatum* L. VII. haben 5 *Lycopodium*arten von Laurentian Plateau untersucht u. berichten über die aus *Lycopodium complanatum* L. isolierten Alkaloide: *Lycopodin*, $C_{16}H_{25}ON$ (I) (F. 116°), das auch in anderen L.-Arten als Hauptalkaloid vorkommt u. wahrscheinlich mit den von BÖDEKER (Liebig's Ann. Chem. 208. [1881.] 363) in derselben Pflanze, sowie von ACHMATOWICZ u. UZEBLO (Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 18 [1938.] 88; C. 1939. II. 421) in *L. clavatum* aufgefundenen Basen gleichen Namens ident. ist; *Complanatin* (*Alkaloid L 1*), $C_{18}H_{31}ON$ (II) (F. 169°); *Alkaloid L 2*, $C_{18}H_{29}O_2N$ (HI) (F. 97°); *Alkaloid L 3*, $C_{18}H_{31}O_2N$ (IV) (Perchlorat F. 246°); *Alkaloid L 4*, $C_{16}H_{27}N$ (V) (Perchlorat F. 225°); *Alkaloid L 5*, $C_{18}H_{29}O_2N_2$ (VI) (Perchlorat F. 282°); *Obscurin* (*Alkaloid L 6*), $C_{18}H_{28}ON_2$ (VII) (F. 282°), das zuerst in *L. obscurum* entdeckt worden ist; *Nicotin* (VIII) in sehr geringer Menge (ca. 2 : 10⁶), dessen Vork. auch in anderen L.-Arten u. in Equisetum arvense festgestellt wird u. das damit als erstes Alkaloid gleichzeitig in Pteridophyten u. Spermatophyten aufgefunden worden ist. Nach ihrer Zus. dürften II, III, IV u. V mit I, VI mit VII verwandt sein. — Der wasserunlös. Polysaccharidanteil der Pflanze liefert nach Hydrolyse mit H_2SO_4 eine beträchtliche Menge *d-Galaktose*.

Versuche (Alle FF. korr.): *Allgemeines Verfahren zur Aufarbeitung von Lycopodiumarten*: Das lufttrockene gemahlene Pflanzenmaterial (65 kg) wird im Soxhlet mit CH_3OH extrahiert, das Lösungsm. vollständig, zuletzt unter Zusatz von W., verdampft, der Rückstand mit HCl angesäuert (kongosauer), mit heißem W. auf 1 Liter je 3 kg Pflanzenmaterial verd., gründlich verrührt u. langsam abgekühlt. Nach mehrtägigem Stehen dekantiert man die klare Lsg. von den abgeschiedenen Fetten usw. (letztere werden nochmals mit sehr verd. heißer HCl erhitzt, das Dekantat wird für die nächste Charge verwendet), filtriert über Kohle, alkalisiert mit NH_3 , extrahiert wiederholt mit $CHCl_3$, nimmt dessen Rückstand in heiße verd. HCl auf, kühlt, filtriert über Kohle, extrahiert mit Ae., alkalisiert die wss. Schicht mit NH_3 , führt die freigesetzten Basen in Ae. über (bei *L. lucidulum* ist zusätzlich $CHCl_3$ erforderlich), wäscht mit W. u. erhält durch Eindampfen das „*Rohalkaloid*“. — Das Rohalkaloid wird durch Vakuumdest. in 4 Fraktionen aufgeteilt: a) 85—95°/2 mm, b) 150—160°/3 mm, c) 175—185°/2 mm, d) Rückstand. Fraktion b scheidet nach Lösen in Ae. u. Impfen, $C_{16}H_{25}ON$, ab, Krystalle aus trockenem Ae. u. aus Hexan, F. 116° (unscharf); *I-Perchlorat*, $C_{16}H_{25}ON \cdot HClO_4$, glänzende Prismen aus W., F. 283° (schwache Zers.), wenig lös. in CH_3OH u. W., unlös. in Aceton u. anderen organ. Mitteln. Aus der Mutterlange des kryst. I erhält man nach Eindampfen, Lösen in CH_3OH -Aceton, Zutropfen von 60%ig. $HClO_4$ (kongosauer) noch reichlich *I-Perchlorat*. Dessen Filtrat liefert nach Einengen u. Zusatz

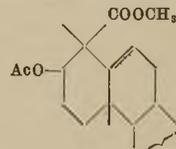
von Äthylacetat bis zum Verschwinden der anfänglichen Trübung, Lösen des ab-
 geschiedenen u. mit Aceton-Äthylacetat gewaschenen Perchlorats in Aceton (wobei
 wenig I-Perchlorat ungelöst bleibt) u. Behandlung des konz. Filtrats mit Äthylacetat
 8 g II-Perchlorat, C₁₈H₃₁ON·HClO₄, glänzende Polyeder aus W., F. 194°, mit 1 Mol
 Krystallwasser, das bei 110°/2 mm langsam abgegeben u. an der Luft schnell
 wieder aufgenommen wird. Aus seiner wss.-ammoniakal. Suspension wird durch
 Ausschütteln mit Ae. u. Einengen II, C₁₈H₃₁ON, erhalten, Nadeln aus Aceton-Ae.,
 F. 169°. — Aus der Aceton-Äthylacetat-Mutterlauge von I u. II wird nach Vertreiben
 der organ. Mittel durch Kochen mit W., heißes Filtrieren u. Kühlen III-Perchlorat
 C₁₈H₂₉O₂N·HClO₄, isoliert, glänzende derbe Prismen aus W., F. 231°, das bei Zer-
 legung mit wss. NaOH u. Ae. u. Eindampfen III, C₁₈H₂₉O₂N, liefert, flache Prismen
 aus Pentan, F. 97°. — Aus der wss. Mutterlauge von III werden die freien Basen
 regeneriert u. in die Perchlorate verwandelt, aus deren konz. Lsg. sich zunächst
 ölig, beim Waschen mit W. kryst. IV-Perchlorat, C₁₈H₃₁O₂N·HClO₄, abscheidet, glänzende
 längliche Tafeln aus W., F. 246°. Aus dessen Mutterlauge kryst. nach Einengen
 V-Perchlorat, C₁₈H₂₇N·HClO₄·1/2 H₂O, durchsichtige Tafeln aus W., F. 225°. —
 Aus Fraktion c wird durch Dest. eine neue Fraktion vom Kp. 219° abgetrennt, die nach
 Lösen in heißer verd. HClO₄ beim Abkühlen VI-Perchlorat, C₁₈H₂₈O₂N₂·HClO₄, ab-
 scheidet, glänzende Polyeder aus W., F. 282°, Depression mit I-Perchlorat. —
 Der nicht dest. Rückstand liefert nach Lösen in heißer wss. Oxalsäure, Extraktion
 mit Ae., Alkalisieren mit NH₃, Aufnehmen der abgeschiedenen Basen in viel Ae., Ein-
 dampfen u. Lösen des Rückstandes in CH₃OH 50 mg VII, C₁₈H₂₈ON₂, Nadeln aus Chlf.
 CH₃OH, F. 282° (Mischprobe mit VII aus L. obscurum); VII-Perchlorat, C₁₈H₂₈ON₂·
 2 HClO₄·H₂O, Krystalle aus Aceton-Äthylacetat, F. 299° nach teilweiser Zers.,
 leichtl. in CH₃OH, Aceton u. W.; das Krystallwasser wird bei 130°/1 mm
 abgegeben. — Die tiefsd. Fraktion, ein stark nicotinartig riechendes Öl, liefert in
 CH₃OH mit Pikrinsäure VIII-Dipikrat, C₂₂H₂₀O₁₄N₈, F. 226° (Mischprobe), daraus über
 die freie Base VIII-Dipikrolonat, F. 228° (Mischprobe). VIII-Dipikrat läßt sich auch aus
 der ebenso sd. Fraktion der Basen von *Equisetum arvense* isolieren. Die Lycopodium-
 basen bilden keine kryst. Pikrate. — 2 std. Kochen von 1 kg Pflanzenmaterial, das mit
 CH₃OH extrahiert u. mit 5 Liter 1%ig. HCl nachbehandelt ist, mit 2%ig. H₂SO₄ liefert
 nach Entfernung der Säure mit Ba(OH)₂, Eindampfen im Vakuum, Lösen in CH₃OH
 u. Einengen auf 100 cem nach mehrwöchigem Stehen 8 g *d*-Galaktose, F. 165° (Misch-
 probe); Phenylsazon, F. 193° (Mischprobe). Andere Zucker können nicht nach-
 gewiesen werden. (Canad. J. Res., Sect. B. 20. 87—92. Mai 1942. Ottawa, Canada,
 Nat. Res. Laborr., Div. of Chem.)

BOHR

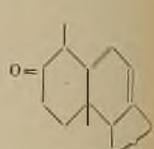
L. Ruzicka, O. Jeger und W. Ingold, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 91. Mitt. Um-
 setzung in den Ringen A und B bei β -Boswellinsäure. (90. Mitt. vgl. Helv. chim. Acta 27.
 [1944.] 1532.) Nach EWEN, GILLAM u. SPRING (J. chem. Soc. [London] 1944. 28)
 liegt die Doppelbindung des α -Amyrins zwischen den C-Atomen 6 u. 7. Vff. führten
 nun Umsetzungen an dieser Doppelbindung u. den funktionellen Gruppen bei drei
 Vertretern des α -Amyrintypus durch. Zur Einführung zusätzlicher Doppelbindungen
 wurden der Acetylmethylester (Ib) der Boswellinsäure (Ia) u. ihre Nor-Prodd. mit
 N-Bromsuccinimid (vgl. Helv. chim. Acta 26. [1943.] 1235; C. 1943. II. 2291) um-
 gesetzt. Aus Ib u. dessen Nor-keton II wird in Übereinstimmung mit dem Verh. des

Ia R₁ = COOH; R₂ = HIb R₁ = COOCH₃; R₂ = CH₂·COIc R₁ = CH₃; R₂ = CH₂·CO

II



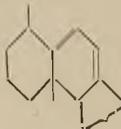
III



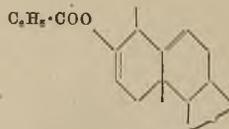
IV



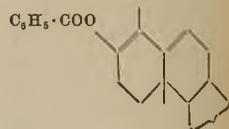
V



VI



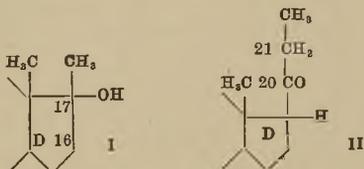
VII



VIII

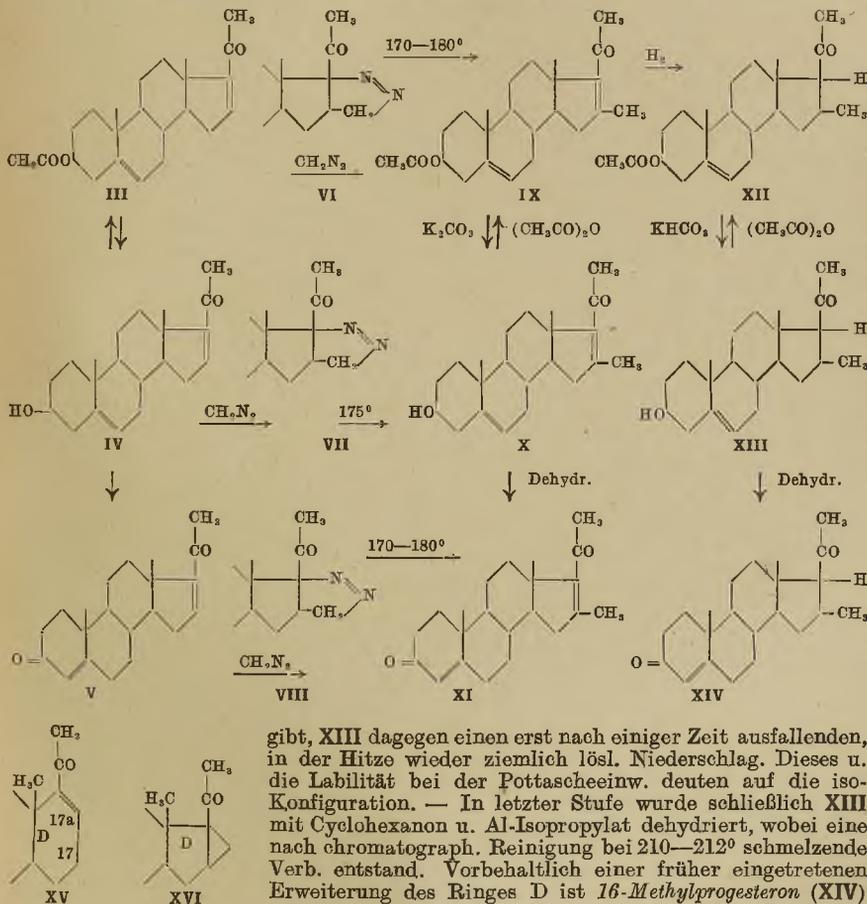
gleichen Fettsäurekomponente wie Ester A. Das gesamte Gemisch der extrahierten Prodd. ließ sich zerlegen in folgende Partien: 1. Chlorophyll, mit wenig Luteinbeimengung, 2. Ester A + Aphanicin + Aphanin, 3. Ester B + Lutein, 4. Ester C + Aphanicin + Aphanin + β - u. α -Carotin. Einzelheiten über Trennung u. Identifizierung der Einzelfraktionen u. deren Eig. in eingehenden Ausführungen im Original. Die Fettsäuren $C_{16}H_{30}O_2$ u. $C_{18}H_{34}O_2$ wurden über die Silbersalze gereinigt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 281, 143—55. 1/11. 1944. Tetschen-Liebwerd, Landwirtschaftl. Hochschule, Inst. für allg. Chem.)

HEYNS
A. Wettstein, Über Steroide. XXXVIII. Mitt. Zur Herstellung von 16-Methylprogesteron und verwandten Verbindungen. (XXXVII. vgl. MIESCHER, Helv. chim. Acta 27 [1944.] 1727.) Die Einführung einer Methylgruppe in 17-Stellung des Testosterons (RUZICKA, GOLDBERG u. ROSENBERG, Helv. chim. Acta 18. [1935.] 1487; C. 1936. I. 1882) ergibt androge Wrgk. nicht nur bei parenteraler, sondern auch bei peroraler Verabreichung (vgl. MIESCHER, TSCHOPP, Schweiz. med. Wschr. 63, [1938.] 1258). Diese Eig. des 17-Methyltestosterons (Teilformel I) wird auf die „ster. Hinderung“ der Hydroxylgruppe zurückgeführt. Die Einführung einer Methylgruppe in 21-Stellung (Teilformel II) (vgl. WETTSTEIN, Helv. chim. Acta 23. [1940.] 1371; C. 1941. I. 521) setzt seine Wrgk. nur unwesentlich herab. — Um das biolog. Verh. auch des 16-Methylprogesterons studieren zu können, führten die Vff. die folgenden Verss. zu dessen Darst. durch. Die Herst. eines 16-Methylprogesterons, bzw. seines Isomeren gelang in erster Stufe nach einer auf AZZARELLO (1905) zurückgeführten Reaktion. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten α,β -ungesätt. Ketonen mit mindestens einer Phenyl-



gruppe in Konjugation zum ungesätt. Syst., die sich leicht umsetzen, reagiert Progesteron mit äther. Diazomethanlg. in der Kälte nicht. Mit $\Delta^{16;17-20}$ -Ketopregnanen, die das ungesätt. Syst. statt im Ring A im Ring D u. in der Seitenkette enthalten, erfolgt die Rk. glatt. — Ausgangsstoffe für die neue Synth. des 16-Methylprogesterons sind das $\Delta^{5;16}$ -Pregnadien-3-ol-20-on (IV), bzw. sein Acetat III (BUTENANDT u. SCHMIDT-THOMÉ, Naturwiss. 26, [1938.] 253; C. 1938. I. 4660; Ber. dtsh. chem. Ges. 72. [1939.] 182; C. 1939. I. 1768; GOLDBERG u. AESCHBACHER, Helv. chim. Acta 22. [1939.] 1185; C. 1940. I. 717). Beide Verb. lieferten beim Stehen mit äther. Diazomethanlg. bei Zimmertemp. in ausgezeichneter Ausbeute je ein Krystallisat, das als Pyrazolin der Formel VII bzw. VI angesprochen wird. Auch beim 16-Dehydroprogesteron (V) erfolgt die Diazomethanaddition nur am Ring D unter Bldg. des entsprechenden Pyrazolins VIII. — Die Pyrazoline VI—VIII wurden therm. im Vakuum gespalten. In der Nähe des F. erfolgt rasche Stickstoffabgabe. Die Reaktionsprodd. wurden im Hochvakuum teilweise oder vollständig überdest. u. so fast völlig krystallisierende Destillate u. Rückstände erhalten. Diese lieferten in guter Ausbeute IX, X bzw. XI u. eine dazu isomere Verb., die bisher noch nicht untersucht wurde. — Durch Verseifen von IX entstand X, das bei der Acetylierung wieder in IX u. bei der Dehydrierung mit Cyclohexanon u. Al-Isopropylat in XI übergeht. Bei der letzteren Rk. erfolgt starke Verschiebung des opt. Drehungsvermögens nach der positiven Seite (vgl. RUZICKA, HOFMANN u. MELDAHL, Helv. chim. Acta 21. [1938.] 371; C. 1938. I. 4474) u. Erhöhung der UV-Extinktion entsprechend dem Auftreten eines zweiten isolierten, ungesätt. Systems. Daß bei der therm. Spaltung die Ketogruppe in 20-Stellung erhalten geblieben war, zeigt die Bldg. eines Semicarbazions aus IX. Für die übereinstimmende Struktur der drei Spaltprodd. am Ring D bestehen folgende Möglichkeiten: Δ^{16} -16-Methyl-17-acetylderiv. (IX—XI), unter Ring-schluß entstandene D-Homoderiv. [z. B. Δ^{17} -17a-Acetyl-D-homoverbb. (XV)], sowie Acetylcyclopropanderiv. der Formel XVI. — Die Unters. des UV-Absorptionsspektr. schließt XVI aus u. deutet auf die Existenz einer α,β -ungesätt. Ketogruppe im Bereich des Ringes D hin. Dem zu IX isomeren Nebenprod. kommt auf Grund des UV-Spektr. wahrscheinlich XVI zu. — Für diese α,β -ungesätt. Ketone kann zwischen IX—XI u. XV nicht so einfach entschieden werden. Das Verh. des spezif. Drehungsvermögens führt zu keinem zwingenden Schluß. Provisor. wird für die Hauptspaltungsprodd. der Pyrazoline u. die davon abgeleiteten Verb. die Formulierung als 16-Methylpregnan-deriv. IX—XIV, für X bzw. IX also $\Delta^{5;16}$ -16-Methylpregnadien-3-ol-20-on bzw. sein Acetat u. für XI 16-Methyl-16-dehydroprogesteron gewählt. — Die weitere Umwandlung von IX zum 16-Methylprogesteron vollzieht sich ähnlich wie die Überführung von $\Delta^{5;16}$ -Pregnadien-3-ol-20-on in Progesteron. Das 16-Methyl-16-dehydropregnenolonacetat wird partiell katalyt. mittels Ni (nach RUFFÉ) hydriert. Aus dem Rohprod. wurde chromatograph. eins der vier theoret. möglichen Isomeren gewonnen. — In Analogie

zum 16-Dehydropregnenolonacetat, aus dem unter den gleichen Bedingungen wie im vorliegenden Vers. Pregnenolonacetat u. nicht dielsoverb. entsteht, könnte das neue Hydrierungsprod. als Δ^5 -16-Methylpregnon-3-ol-20-on-acetat (XII) angesprochen werden. Es wurde aber mit wss.-alkohol. Pottaschelsg. nur unter gleichzeitiger Umlagerung zu einem freien Oxyketon (F. 230—232°, $[\alpha]_D^{25} = -113^\circ$ in A.) hydrolysiert, denn dieses zeigte eine erhöhte Linksdrehung u. ergab bei der Reacetylierung nicht XII, sondern ein neues Acetat. Beim Verseifen mit wss.-alkohol. Hydrogencarbonatlg. wurde die Umlagerung vermieden. Die so erhaltene Verb. wird vorläufig als Δ^5 -16-Methylpregnen-3-ol-20-on (XIII) bezeichnet. Ihre Drehung war unverändert. Durch Acetylierung wurde wieder XII erhalten. Die Änderung der spezif. Drehung beim Übergang von X zu XIII spricht gegen eine Ringerweiterung bei dieser Reaktion. Die im Ring D gesätt. Verb. unterscheidet sich etwas von der dort ungesätt. bei der Digitoninrk., wobei die letztere bereits nach kurzer Zeit eine schwer lösl. Additionsverb.



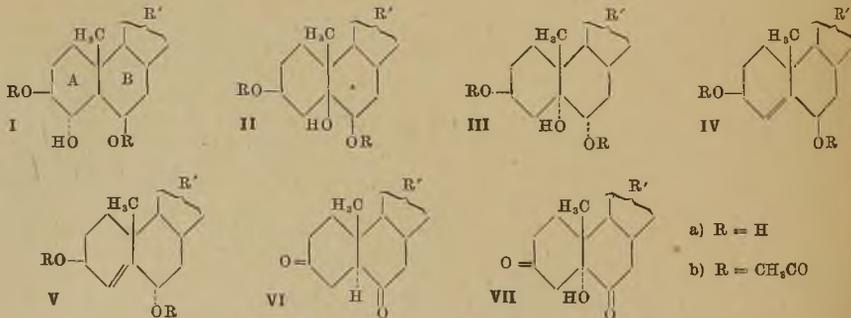
gibt, XIII dagegen einen erst nach einiger Zeit ausfallenden, in der Hitze wieder ziemlich lösl. Niederschlag. Dieses u. die Labilität bei der Pottascheeinw. deuten auf die iso-Konfiguration. — In letzter Stufe wurde schließlich XIII mit Cyclohexanon u. Al-Isopropylat dehydriert, wobei eine nach chromatograph. Reinigung bei 210—212° schmelzende Verb. entstand. Vorbehaltlich einer früher eingetretenen Erweiterung des Ringes D ist 16-Methylprogesteron (XIV) entstanden. Das UV-Spektr. mit einer hohen Bande bei 2360 Å ($\log \epsilon = 4,56$) u. die hohe spezif. Drehung bestätigen das Vorliegen eines α,β -ungesätt. Ketons. — Die neue Verb. ist gegen Pottasche labil u. wird auch durch Mineralsäuren in gleicher Weise umgelagert.

Versuche: 16-Methylpregnadien-3-ol-20-on (X), aus Δ^5 ,¹⁶.Pregnadien-3-ol-20-on-acetat (III). 3-Acetoxypyrazolin VI, C₂₄H₂₄O₃N₂. Aus III u. Diazomethan in Ae. bei Zimmertemp., Krystalle aus Aceton, F. 168—169° Zers. — Δ^5 ,¹⁶.16-Methylpregnadien-3-ol-20-on-acetat, C₂₄H₂₄O₃ (IX). Durch therm. Spaltung von VI bei 150 bis 180° (Metallbad). Nadeln aus Aceton, F. 177—178°. Semicarbazon, C₂₅H₂₇O₃N₃, Krystalle, F. 276—278° Zers. — X, C₂₂H₃₂O₂. Durch Verseifen von IX mit Pottasche

unter Kochen. Derbe Spieße aus Aceton, F. 197—198°. — *Isomeres von IX*. Aus den Mutterlaugen von IX als Nebenprod. der therm. Spaltung. Nach chromatograph. Reinigung (PAe.-Bzl. 1:3, Al₂O₃), Krystalle aus Aceton, F. 202,5—205°. — *Δ^{5,16}-16-Methylpregnadien-3-ol-20-on-acetat (IX)*, aus IV. — *Pyrazolin*, C₂₂H₃₂O₂N₂, VII. Aus IV mit Diazomethan in Ae. bei Zimmertemp., Krystalle aus Aceton, F. 178° Zers. X, durch therm. Spaltung von VII bei 150—175° u. 0,04 mm, Blättchen aus Aceton, F. 196—197°. — IX, aus X u. Acetanhydrid in Pyridin bei Zimmertemp., Krystalle aus Aceton, F. 177—178°. — *Δ^{4,16}-16-Methylpregnadien-3,20-dion (XI)*, aus V. — *Pyrazolin VIII*, C₂₂H₃₀O₂N₂. Aus V mit Diazomethan in Ae. bei Zimmertemp., Krystalle aus Aceton, F. 173° Zers. — XI, C₂₂H₃₀O₂. Durch therm. Spaltung von VIII bei 150—180° u. 0,03 mm, Krystalle aus Aceton u. Essigester, F. 176—177°. — XI. Aus *Δ^{5,16}-16-Methylpregnadien-3-ol-20-on (X)* durch Dehydrierung. Rk. erfolgt in Toluol unter Kochen mit Cyclohexanon u. Al-Isopropylat. Nach chromatograph. Reinigung (Bzl.-Hexan-Gemische, Al₂O₃), Krystalle aus Hexan, F. 175,5—176,5°. — *Δ⁵-16-Methylpregnen-3-ol-20-on-acetat*, C₂₄H₃₆O₃ (XII), aus IX. IX in Ae. mit Ni-Katalysator (nach RUFF) bei Zimmertemp. unter geringem H₂-Überdruck schütteln. Nach chromatograph. Reinigung (PAe.-Bzl. 3:1, Al₂O₃) Nadeln aus Hexan, F. 155—155,5°. Bei Elution mit Bzl.-Ae. 1:1 Isolierung einer Verb. (C 71,3%; H 9,0%), Krystalle aus Aceton, F. 180°. — *Δ⁵-16-Methylpregnen-3-ol-20-on*, C₂₂H₃₄O₂ (XIII). Aus XII durch Verseifen mit KHCO₃ in Methanol + W. unter Kochen, Krystalle aus Aceton, F. 205 bis 207°. — XII, aus XIII u. Acetanhydrid in Pyridin bei Zimmertemperatur. — *16-Methylprogesteron*, C₂₂H₃₂O₂ (XIV). Aus XIII durch Dehydrierung mit Cyclohexanon u. Al-Isopropylat in Toluol unter Kochen. Nach chromatograph. Reinigung (Hexan, Elutionsmittel Hexan-Bzl.-Gemische 3:1 u. 1:1, Al₂O₃) Krystalle aus Hexan, F. 210 bis 211°. — In der Arbeit sind die Absorptionskurven von IX, dessen Semicarbazon, XI u. dem Nebenprod. von IX bei der therm. Spaltung von VI wiedergegeben. (Helv. chim. Acta 27. 1803—14. 1/12. 1944. Basel, Ciba, Wissenschaftl. Labor.)

PETERS

V. Prelog und E. Tagmann, *Steroide und Sexualhormone*. 105. Mitt. *Über die Konfiguration des „cis“-Cholestantriols-(3β.5.6)*. (104. vgl. Helv. chim. Acta 27. [1944.] 1544.) Bei der Oxydation von Cholesterinacetat mit H₂O₂ oder bei der Aufspaltung der beiden Cholesterinoxyde (PLATTNER u. LANG, Helv. chim. Acta 27. [1944.] 1872) wird Cholestantriol-(3β.5.6) mit den OH-Gruppen an den C-Atomen 5 u. 6 in trans-Stellung, dagegen bei der Oxydation mit KMnO₄ oder mit OsO₄ (USCHAKOW u. LJUTENBERG, C. 1939. II. 4489; CRIEGEE, MARCHAND u. WANNOWIUS, Liebigs Ann. Chem. 550, [1942.] 99. C. 1942. II. 650) eine dazu stereoisomere Verb. mit den OH-Gruppen in cis-Stellung gebildet. Während die von ELLIS u. PETROW (J. chem. Soc. [London] 1939. 1078; C. 1939. II. 2664) für das „trans“-Triol angegebene Konfiguration (Ia) bestätigt wurde (Helv. chim. Acta 27. [1944.] 1872), weisen Vff. die Unrichtigkeit der für das „cis“-Triol vorgeschlagenen (IIa) nach. — Das „trans“-Trioldiacetat (Ib) geht durch Behandlung mit Pyridin u. Thionylchlorid in *Δ⁴-Cholestendiol-(3β.6β)-diacetat (IVb)* über, während das „cis“-Trioldiacetat unter den gleichen Bedingungen *Δ⁴-Cholestendiol-(3β.6α)-diacetat (Vb)* liefert. Alkal. Verseifung gibt daraus das freie ungesätt. Diol (Va), das durch Oxydation, ebenso wie das stereoisomere *Δ⁴-Cholestendiol-(3β.6β)*

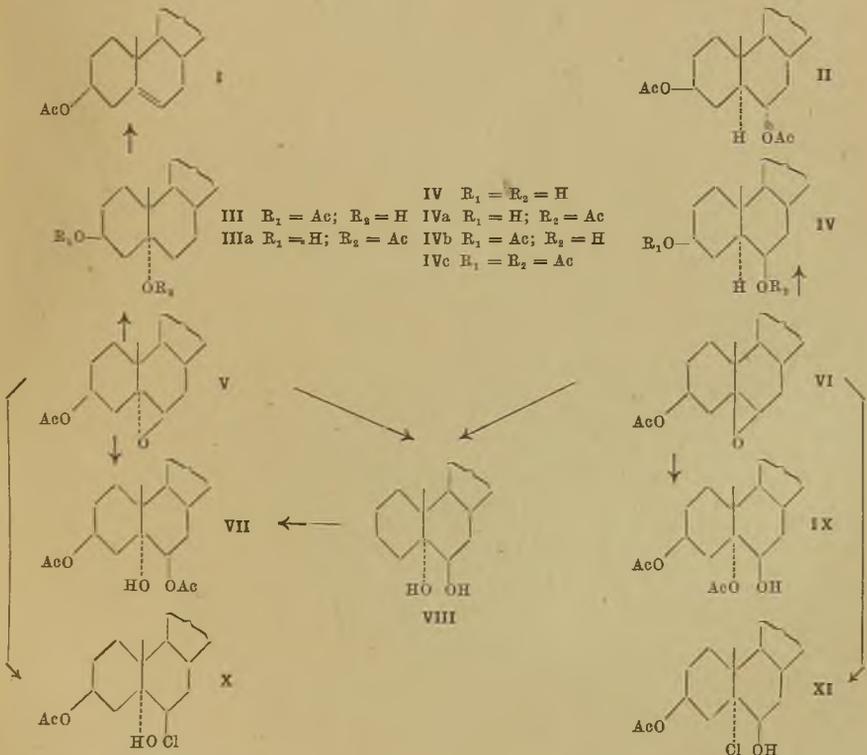


(IVa) aus „trans“-Triol, in das *Cholestandion-(3.6)* (VI) übergeht. Andererseits wurde aus dem isomeren ungesätt. Diol durch Reacetylierung wieder dasselbe Diacetat erhalten, aus dem es durch Verseifen entstanden war. Das ursprüngliche Diacetat war also nicht das Enolacetat eines Oxyketons. Die Bldg. des stereoisomeren Va aus dem

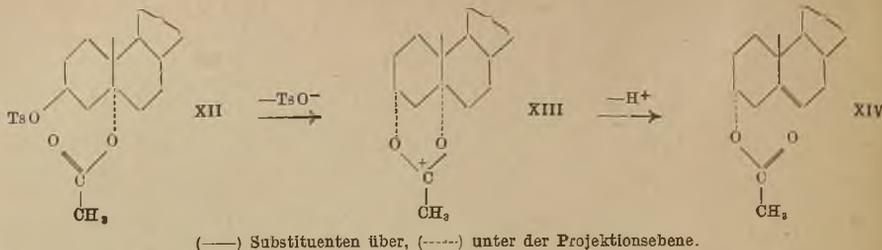
„cis“-Triol spricht, entgegen der Ansicht von ELLIS u. PETROW (l. c.), für eine Verschiedenheit am C-Atom 6. Daraus folgt eine Konfigurationsgleichheit am C-Atom 5 für die beiden Triole. Zur Klärung von Widersprüchen gegen diese Überlegungen, die sich aus früheren Angaben über die Bldg. zweier verschied. Cholestanol-(5)-dione-(3.6) bei der Oxydation der stereoisomeren Triole mit Chromsäure ergeben, führten VII. diese Verss. erneut durch u. erhielten aus beiden Triolen dasselbe *Cholestanol-(5)-dion-(3.6)* (VII) mit F. 232°. Ein isomeres Prod. mit F. 253° wurde nicht beobachtet. Eventuell liegt Polymorphie vor. Dem „cis“-Triol muß also die Konfiguration eines *Cholestantriols-(3β.5.6α)* (IIIa) zugeschrieben werden.

Versuche: Δ^4 -*Cholestendiol-(3β.6α)-diacetat*, C₃₁H₅₀O₄ (Vb). Aus *Cholestantriol-(3β.5.6α)-diacetat* (IIIb) (vgl. CRIEGEE, MARCHAND u. WANNOWIUS, l. c.) u. Thionylchlorid in Pyridin bei 0°. Nadeln aus Methanol, F. 166—167°. — Δ^4 -*Cholestendiol-(3β.6α)*, C₂₇H₄₆O₂ (Va). Aus Vb durch Kochen mit methanolhaltigem KOH. Krystalle aus Methanol, F. 175—178°. — Vb. Aus Va mit Acetanhydrid u. Pyridin in der Kälte, F. 166—167°. — *Cholestandion-(3.6)*, C₂₇H₄₄O₂ (VI). Aus Va mit Aceton u. Al-tert.-Butylat in Bzl. unter Kochen. Nach chromatograph. Reinigung (Al₂O₃, Aktivität III) Krystalle aus Methanol, F. 169—171°. — *Cholestanol-(5)-dion-(3.6)*, C₂₇H₄₄O₂ (VII). Aus *Cholestantriol-(3β.5.6α)* u. Chromsäure in Eisessig bei Zimmertemperatur. Krystalle aus Chlf.-Methanol, Chlf.-Bzn. oder Eisessig, F. 232° (ab 218° Sintern). (Helv. chim. Acta 27, 1867—71. 1/7. 1944. Zürich, Eidg. TH, Organ.-chem. Labor.) PETERS

Pl. A. Plattner und W. Lang, *Steroide und Sexualhormone*. 106. Mitt. Über die Konfiguration der beiden *Cholesterinoxyde* und des „trans“-*Cholestantriols-(3β.5.6)*. (105. vgl. vorst. Ref.) Bei der Hydrierung von α -*Cholesterinoxydiacetat* (V) entsteht β -*Acet-*

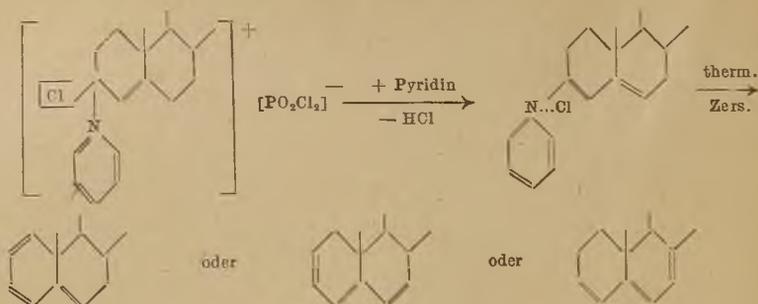


oxy-5-oxycholestan (III), während aus der β -Verb. (VI) neben Cholestan u. Cholestanylacetat ein β -Acetoxy-6-oxycholestan gebildet wird (vgl. PLATTNER, PETEZILKA u. LANG, Helv. chim. Acta 27, [1944.] 513; C. 1945, I. 164; BAXTER u. SPRING, J. chem. Soc. [London] 1943, 613; C. 1944, II. 948). Vff. nehmen an, daß die an C5 bzw. C6 stehenden Oxygruppen dieses Hydrierungsprod. ster. mit dem Ausgangsmaterial überein-



stimmen, worauf die Konfigurationsbest. begründet wird. Die Konfiguration des aus VI erhaltenen 3,3,6-Diols wurde nach Betrachtungen an STUARTSchen Kalottenmodellen aus der Verseifungsgeschwindigkeit der entsprechenden Acetate abgeleitet. Dem Diol mit dem F. 217° kommt danach die Konfiguration eines 3 β ,6 α -Dioxycholestans (vgl. II) zu, während das Diol mit dem F. 190° 3 β ,6 β -Dioxycholestan (IV) ist, dessen 3-Monoacetat (IVb) ident. mit dem bei der Hydrierung des β -Cholesterinoxydacetates erhaltenen Prod. ist. β -Cholesterinoxyd ist also 3 β -Oxy-5,6 β -oxidokoprostan (vgl. VI). Bei der katalyt. Hydrierung hat demnach eine WALDENSche Umkehrung am C-Atom 5 stattgefunden. Auf Grund obiger Überlegungen besitzt das α -Cholesterinoxyd die Konst. eines 3 β -Oxy-5,6 α -oxidocholestans (vgl. V). Für das Hydrierungsprod. seines Acetates ist damit die früher gewählte Formulierung III (PLATTNER, PETRZILKA u. LANG, l. c.) gesichert. Beweisend für die Zugehörigkeit des 3,5-Diols zur Cholestanreihe ist auch die leichte Acetylierbarkeit der 5-Oxygruppe, während für ein 5-Oxykoprostanderiv. eine starke ster. Hinderung durch die Methylgruppe an C 18 zu erwarten wäre, u. das Entstehen von *Epicholesterylacetat* (I) aus IIIa bei der Behandlung mit Tosylchlorid nach den Formulierungen XII—XIV. Die Konfiguration der beiden Cholesterinoxyde stimmt mit den von HATTORI u. von BAXTER u. SPRING (l. c.) durchgeführten Aufspaltungsreakt. dieser Verb. überein. Dabei ist an C 6 WALDENSche Umkehrung zu erwarten, so daß die entstehenden Verb. VII bzw. X sein müssen. Reine β -Cholesterinoxydderiv. geben unter analogen Verhältnissen Verb. vom Typus IX bzw. XI, die unter Aufspaltung des Oxydringes entstehen. Bei diesen Aufspaltungsreakt. werden nur in 3 β , 5 u. 6 β substituierte *Cholestan*deriv. gebildet. Zum Nachw., daß die aus V bzw. VI durch Acetylierung erhaltenen Diacetate VII bzw. IX Deriv. des gleichen *Cholestantriols* (3 β ,5,6 β) sind, spalteten Vff. V bzw. VI durch Erhitzen mit Dioxanwasser auf u. erhielten das gleiche 3-Monoacetat VIII, das in VIII übergeführt werden kann. VIII kann leicht partiell zum 6-Monoacetat verseift werden (ELLIS u. PETROW, J. chem. Soc. [London] 1939, 1078; C. 1939, II. 2664). α -Cholestantriol oder *Cholestantriol I* besitzt also die Konst. eines 3 β ,5,6 β -Trioxycholestans.

Versuche: 6-Ketocholestanol wurde nach HEILBRON (J. chem. Soc. [London] 1938, 102; C. 1938, I. 4467) dargestellt. Dessen Acetat, C₂₉H₄₈O₃, F. 126—127°. — 3,6 α -Diacetoxycholestan, C₃₁H₅₂O₄ (II). Aus 6-Ketocholestanol durch Hydrieren mit Na u. A., u. Acetylierung des entstandenen Prod. mit Acetanhydrid in Pyridin in der Kälte. Nach chromatograph. Reinigung (Bzl. u. Ae., Al₂O₃) Krystalle aus A.; F. 107—108°. — 3,6 α -Dioxycholestan, C₂₇H₄₈O₂. Aus II mit 5%ig. KOH unter Kochen. Krystalle aus A.; F. 216—217°. — 3 β -Acetoxy-6 β -oxycholestan, C₂₉H₅₀O₃ (IVb). (Vgl. MARKER, J. Amer. chem. Soc. 62, [1940.] 79; C. 1940, I. 3928.) Aus 6-Ketocholestanol durch Hydrieren mit Platinoxid u. H₂ in Alkohol. Krystalle aus A.; F. 141—142°. — 3,6 β -Diacetoxycholestan, C₃₁H₅₂O₄ (IVc). Aus IVb mit Acetanhydrid in Pyridin unter Erwärmen (Wasserbad). Krystalle aus A. u. Aceton; F. 138—139°. — 3,6 β -Dioxycholestan, C₂₇H₄₈O₂ (IV). Aus 6-Ketocholestanol durch Hydrierung mit Pt u. H₂ in Alkohol. Krystalle aus A.; F. 189—190°. — 3 β -Oxy-6 β -acetoxycholestan, C₂₉H₅₀O₃ (IVa). Aus 3,6 β -Diacetoxycholestan durch Kochen mit methanol. KOH. Nadeln aus Methanol; F. 124—125°. — 3 β -Oxy-5-acetoxycholestan, C₂₉H₅₀O₃ (IIIa). Aus 3,5-Diacetoxycholestan (vgl. PLATTNER, PETRZILKA u. LANG, l. c.); F. 158—159°. — *Epicholesterylacetat*, C₂₉H₄₈O₂ (I). Aus 3 β -Oxy-5-acetoxycholestan durch Kochen mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin. Nach chromatograph. Reinigung F. 84—85°. Die Anwesenheit von unverändertem Tosylchlorid stört die Reinigung des Prod. stark. Vff. geben daher neue Methoden an: *Epicholesterin*, C₂₇H₄₈O. Ansatz des vorigen Vers. zur Trockne gedampft u. mit methanol. KOH unter Kochen (Wasserbad) verseift. Nach chromatograph. Reinigung (Bzl., Al₂O₃, Elution mit Ae.-Chlf. 5:1), Krystalle aus A.; F. 140,5 bis 141°. — *Epicholesterylacetat*. Aus vorigem mit Pyridin-Acetanhydrid (1:1) in der Kälte. Krystalle aus Aceton; F. 84—85°. — *Epicholestanol*, C₂₇H₄₈O. Aus vorigem



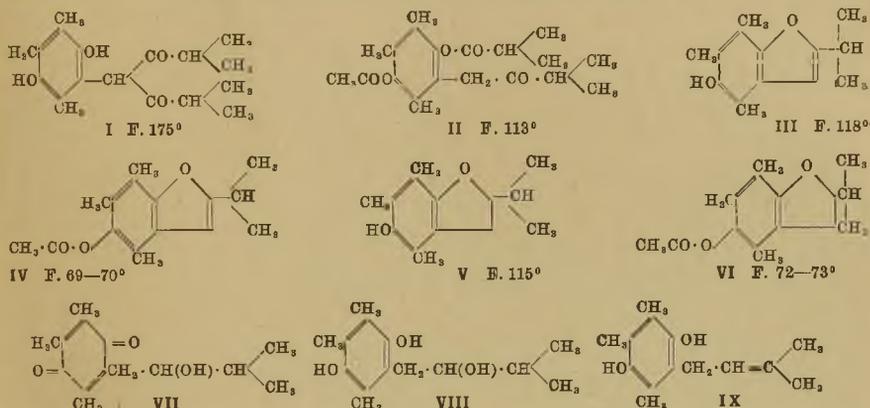
Die Lage der Doppelbindungen bleibt wegen der Möglichkeit sek. Verschiebungen unbestimmt. Bei den Verss., die mit *Testosteronpropionat* (I) u. *Cholestenon* (II) durchgeführt wurden, konnten die intermediären Pyridiniumsalze isoliert werden. Die Konst. des aus I erhaltenen *Androstatrienol-(17)-propionats* wird durch die UV-Absorption u. die katalyt. Red. zu *Androstanol-(17)* bewiesen. Das *Cholestatrien* aus II ist nach F. u. UV-Absorption ident. mit dem $\Delta^{3.5.7}$ -Cholestatrien von ECKHARDT (Ber. dtsh. chem. Ges. 71. [1938.] 461; C. 1938. I. 2556). In beiden Fällen ist die Lage der konjugierten Doppelbindungen nicht bewiesen, Vff. halten jedoch $\Delta^{3.5.7}$ für wahrscheinlich.

Versuche: *Androstadien-(3.5)-ol-(17)-propionatpyridiniumchlorid-(3)*, $C_{27}H_{36}O_2NCl$ (IV), aus I bei 3tägiger Einw. von Pyridin u. $POCl_3$ bei Zimmertemperatur. Ausbeute 50%. Gelbe Krystalle, Zers. bei 260—270°. Lösl. in A., Chlf., wenig lösl. in Pyridin, Diisoamyläther u. Petroläther. — *Androstatrien-(3.5.7)-ol-(17)-propionat*, $C_{22}H_{30}O_2$ (III), beim Erwärmen der vorst. Verb. im Hochvakuum auf 200°. Ausbeute 54%. Gelbe Krystalle aus Aceton, F. 128°. Lösl. in Ae., Dioxan, wenig lösl. in Eisessig, Hexan. Verändert sich bei längerem Stehen. Beim Kochen mit alkohol. KOH entsteht *Androstatrien-(3.5.7)-ol-(17)*, $C_{19}H_{26}O$. Krystalle aus W. + Aceton, F. 155 bis 157°. *Androstanol-(17)-propionat*, $C_{22}H_{36}O_2$, beim Hydrieren von III mit Pt in Eisessig. Ausbeute 100%. Krystalle, F. 80—81°. Lösl. in A., Aceton, PAe., wenig lösl. in Wasser. Beim Kochen mit alkohol. NaOH erhält man *Androstanol-(17)*. Krystalle aus CH_3OH , F. 162—163°. Die LIEBERMANN-BURCHARDTSche Rk. ist negativ, die Farbrk. nach KÄGI u. MIESCHER (Helv. chim. Acta 22. [1939.] 683; C. 1939. II. 1080) positiv. *Androstanol-(17)-propionatpiperidinium-(3)-chlorid*, $C_{27}H_{46}O_2NCl$, durch Hydrieren von IV mit Pt in Eisessig. Krystalle aus verd. HCl, Zers. bei 350—360°. Goldsalz, $C_{27}H_{46}O_2NCl + AuCl_3$, Zers. bei 204—205°. Die freie Base entsteht aus dem Chlorid durch nSodalsg. in der Kälte. Krystalle aus CH_3OH , F. 143° (Gelbfärbung). — *Cholestadien-(3.5)-pyridiniumchlorid-(3)*, $C_{22}H_{44}NCl$ (V), bei 4tägiger Einw. von $POCl_3$ u. Pyridin auf Cholestenon. Ausbeute 56%. Krystalle, Zers. bei 220—225°. Leichtlösl. in A., Acetanhydrid, heißem Pyridin, Chlf., unlösl. in Bzl., Ae., Petroläther. Zers. sich beim Aufbewahren rasch. — *Cholestatrien-(3.5.7)*, $C_{27}H_{42}$, bei mehrst. Erhitzen von V bis auf 200° im Hochvakuum. Ausbeute 42%. Krystalle aus Aceton + Ae., F. 67—69°. Wird an der Luft schnell gelb. $[\alpha]_D^{20} = -41,4^\circ$ (Chlf., c = 3,6). Lösl. in Chlf., Ae., PAe., wenig lösl. in A., Methanol u. Aceton. Gibt mit Tetranitromethan in Chlf. sofort eine braunrote Färbung; im Gegensatz zu der Angabe von ECKHARDT (l. c.) entsteht keine Färbung beim Schmelzen mit Chloralhydrat. Beim Hydrieren in Eisessig-Ae. mit Pt bei 2 atü entsteht *Cholestan*, $C_{27}H_{48}$. Ausbeute fast 100%. Krystalle aus A. + Ae., F. 80—80,5°. $[\alpha]_D^{20} = +28,15^\circ$ (Chlf., c = 1,9). Gibt keine Färbung mit Tetranitromethan. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 141—52. 26/4. 1944. Frankfurt a. M., Univ.)

HACKENTHAL

Lee Irvin Smith und John A. King, *Die Chemie des Vitamins E*. XL. Mitt. *Synthese und Eigenschaften des 2-Isopropyl-4.6.7-trimethyl-5-oxycumarans*. (XXXIX. vgl. J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 1084; C. 1945. I. 1140; vgl. ferner SMITH u. KAISER, J. Amer. chem. Soc. 62. [1940.] 133; C. 1940. I. 2790). Das Kaliumenolat des Diisobutrylmethans wird mit Trimethylchinon kondensiert u. bildet 75% eines substituierten Hydrochinons (I). Behandeln mit Essigsäure überführt I in *Dialkylhydrochinon* (II) durch Einwanderung einer Isobutrylgruppe in Orthostellung zu einer OH-Gruppe u. Acetylierung der anderen OH-Gruppe. HCl reagiert mit II unter Bldg.

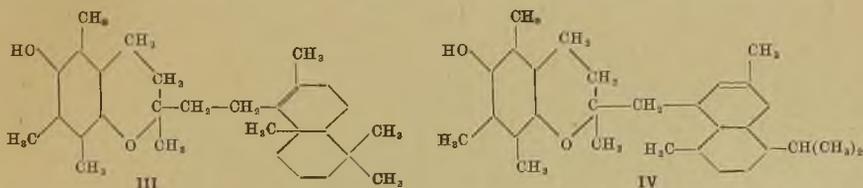
des Cumarons (III). Die Rk. verläuft bes. glatt. Das zu III gehörige Acetat (IV) wird quantitativ durch einen Katalysator aus RANEY-Ni zu V red., welches das Acetat (VI) bildet. Mit V wird eine Unters. über den Mechanismus des Ringschlusses von o-Oxyalkylhydrochinonen durchgeführt. Milde Oxydation von V mit FeCl₃ oder AuCl₃ führt zum gelben Chinon (VII). Red. von VII mittels KHSO₃ oder Zn u. verd. Essigsäure führt wieder zur Ausgangsverb. (V), ein Hydrochinon der Form VIII war nicht zu fassen. Enthält ein Hydrochinon (VIII) in Orthostellung eine Seitenkette mit einer sek. Alkylgruppe mit einer OH-Gruppe in β-Stellung, so findet zwischen den OH-Gruppen W.-Abspaltung statt unter Ringbildg. u. nicht unter Dehydrierung der Seitenkette. Die Verb. IX ist unbekannt. Die Dehydrierung eines Chinons führt im



allg. zu einem Hydrochinon. Bei der Red. von Chinonen der Konst. VII verläuft der Vorgang so schnell, daß das Hydrochinon (VIII) nicht faßbar ist. (J. Amer. chem. Soc. 65. 441—44. März 1943. Minneapolis, Univ. of Minnesota, School of Chem.)

HUMMEL

P. Karrer und H. Rentschler, *Ein Tocol mit bicyclischer Seitenkette*. Vff. erhielten durch Kondensation von Trimethylhydrochinon mit Geranylgeranyl bromid (II) ein



Trimethylcyclocotol (I), für das Formel III u. IV diskutiert werden. I zeigte in Dosen bis zu 40 mg keine Vitamin-E-Wirksamkeit. Als Nebenprod. wurde bei der I-Synth. ein tricycl. Diterpen erhalten, welches offenbar aus II durch HBr-Abspaltung u. doppelten Ringschluß gebildet worden war u. dessen Kohlenstoffgerüst durch V oder VI (mit willkürlicher Annahme der Lage der Doppelbindungen) dargestellt wird.

Versuche: Geranylgeranyl bromid (II), Darst. nach Ruzicica u. FIRMENICH (Helv. chim. Acta 22. [1939.] 392; C. 1939. I. 4331). Geranyllinalool, das bei der II-Synth. als Zwischenprod. entsteht, konnte durch kleine Abänderungen der Literaturvorschrift in besserer Ausbeute erhalten werden. — Trimethylhydrochinon wurde mit II in Ggw. von wasserfreiem ZnCl₂ in Bzl. unter N₂ durch 2std. Erhitzen zum Sieden kondensiert. Zur Reinigung von I wurde das ölige Rohprod. an Al₂O₃ in Pae. chromatographiert. Von den 3 Zonen wurde die mittlere größere mit CH₃OH-Ae. 4:1 warm eluiert, das Eluat mit Essigsäureanhydrid in Pyridin acetyliert u. das *Trimethylcyclocotolacetat* bei Kp._{0,02} 185—210° (Luftbadtemp.) destilliert. — I-Acetat, C₃₁H₄₆O₃, hellgelbes Öl, das glasartig erstarrt. Bei der Mikrohydrierung mit PtO₂/H₂ in Eisessig

wurden 0,97 bzw. 0,94 Mol H₂ aufgenommen. *KW-Stoff* C₂₀H₃₂ (V oder VI), Kp. 0,02 110—115° (Luftbadtemp.), wurde bei der Adsorption von I an Al₂O₃ im Filtrat aufgefunden. Bei der Mikrohydrierung mit PtO₂/H₂ in Eisessig wurden 1,0 Mol H₂ aufgenommen; bei der präparativen Hydrierung entstand ein *Dihydroprod.*, C₂₀H₃₄, Kp. 0,02 105—107°, farblose Flüssigkeit. Dieses Hydrierungsprod. wird mit Tetranitromethan gelb; bei 4tägigem Stehen mit Benzopersäure in Chlf.-Lsg. (bei 0°) wurde eine Abnahme des akt. Sauerstoffs festgestellt, die für 79% Absättigung einer Doppelbindung spricht. (Hely. chim. Acta 27. 1297—1300. 16/10. 1944. Zürich.) BRKOFER

E. Klenk und F. Leupold, *Über eine vereinfachte Methode zur Darstellung von phosphorfreien Cerebrosiden und über die als Spaltprodukte auftretenden Fettsäuren*. XVIII. Mitt. über Cerebroside. (XVII. vgl. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 272. [1942.] 177; C. 1942. II. 175.) Für die systemat. Unters. der Fettsäuren der Cerebroside fehlte bisher eine gute Meth. zur Darst. größerer Mengen phosphorfreier Cerebrosidegemische. Vff. fanden nunmehr, daß die phosphorhaltigen Verunreinigungen der Cerebrosidfraktionen leicht durch Adsorption an Aluminiumoxyd in Pyridinlsg. zu entfernen sind. Es lassen sich auf diese Weise völlig phosphorfreie Cerebrosidegemische erhalten, vor allem wird die Darst. der stärker ungesätt. Cerebroside enthaltenden Gemische sehr erleichtert. Die Darst. von Cerebron sowie die einer phosphatidfreien Kerasinfraktion werden beschrieben. Weitere Unters. über die Fettsäuren der Nervensäurefraktion werden beschrieben, die aus der phosphatidfreien Kerasinfraktion erhalten worden war. Die Methylester wurden fraktioniert dest. u. untersucht. Es zeigte sich, daß neben der *Nervensäure*, C₂₄H₄₈O₂, u. der als Baustein der Cerebroside bereits bekannten *n-Hexakosensäure*, C₂₆H₅₀O₂, auch noch niedrigermol. Fettsäuren vorkommen, nämlich Palmitin- u. Stearinsäure, vielleicht sehr geringe Mengen C₂₀- u. C₂₂-Säuren. Stearinsäure u. Palmitinsäure machen nur etwa 2 bzw. 0,5% der Gesamtfettsäuren aus. Die Befunde lassen schließen, daß im Gehirn auch Cerebroside wie Stearylphingosinalaktosid u. Palmitylphingosinalaktosid vorkommen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 281. 208—11. 1/11. 1944. Köln, Univ., Physiol.-Chem. Inst.) HEYNS

Horst Elsner, Grundriß der Kohlenhydratchemie. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1945. (216 S.) \$ 5,75.

I. S. Joffe, The sulfonation of organic substances. Leningrad, USSR.: Naval Medical Academy. 1944. (392 S.) 30 Ebl.

Franz Runge, Organo-Metallverbindungen. Die organische Synthese mit Hilfe von Organometallverbindungen. 2nd ed. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1945. (743 S.) \$ 12,00.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

G. H. Beale, *Genrelationen und synthetische Prozesse*. Mutationen von einer Wildtype führen im allg. zu Formen, die, wie an dem Geh. an *Anthocyaninen* gezeigt werden kann, einfachere Prozesse bei der Synth. ihrer Blütenfarben bevorzugen. Das substituierende Gen in der Mutante ist daher mit einem Zwischenprod. für die Synth. des Farbstoffes in der Wildtype verknüpft. Analog gehen die Veränderungen von der Wildtype zu den Mutanten von *Diglykosiden* zu *Monosiden* u. von saurem Zellsaft in Richtung auf alkal. Zellsaft. Einzelne Ausnahmen werden dadurch erklärt, daß verschied. Bildungswege der Farbstoffe oder Funktionsübernahme durch die mutierten Gene angenommen werden. Im allg. ist die Wildtype dominant. (J. Genetics 42. 197 bis 214. April 1941. Merton, England, John Innes Horticult. Inst.)

JUNKMANN

Hans Lettré und Ingrid Delitzsch, *Zur Mitosegiftwirkung einiger Stilbylaminderivate*. Für die Wirksamkeit von Mitosegiften ist die α,β -Diphenyläthylamingruppierung (Stilbylamingruppe) erforderlich. Es wurden Unters. über den Einfl. von Zahl u. Stellung von Substituenten, bes. von Methoxylgruppen, durchgeführt. 4'-Methoxystilbylamin hemmt noch in der Konz. 5 γ /ccm die Mitosen. 4-Methoxystilbylamin war unwirksam (25 u. 50 γ /ccm), desgleichen ist offenbar auch 4,4'-Dimethoxystilbylamin kein Mitosegift. Weitere unwirksame Prodd. waren Di-4.5.4'.5'-methylendioxystilbylamin, 4.5.4'.5'-Tetramethoxystilbylamin, u. 4'.5'.6.7-Tetramethoxy-3-phenyl-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin. Gute Mitosegiftwrkg. zeigte 3-(4.5-Methylendioxyphenyl)-6.7-methylendioxy-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin in der Menge von 1 γ /ccm. — α -(*p*-Methoxyphenyl)- β -phenyläthylamin, C₁₅H₁₇ON, aus 4-Methoxydesoxybenzoin über das Oxim, Red. mit Na-Amalgam zum Amin, Isolierung als Hydrochlorid. *Acetylderiv.*, C₁₇H₁₉O₂N, aus dem vorigen mit Essigsäureanhydrid-NaOH; F. 155—156°. α,β -Di-(*p*-methoxyphenyl)-äthylamin, C₁₆H₁₉O₂N, aus Desoxyanisoin über das Oxim

u. Red. wie oben. F. 101—102°. *Acetylderiv.*, C₁₈H₂₁O₃N, F. 127—128°. 3-Phenyl-4'-5'.6.7-tetramethoxy-1.2.3.4-tetrahydroisocholinlinhydrochlorid, C₁₉H₂₄O₄NCl, aus 4.5.4'.5'-Tetramethoxystilbylamin mit 17,5%ig. Formaldehyd unter Erwärmen. Zugabe von HCl. F. 255—260° aus Wasser. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 281.139—42. 1/11. 1944. Göttingen, Univ., Chem. Inst.) HEYNS

Hans Lettré und Marianne Albrecht, *Prüfung einiger Alkaloide auf eine Mitosegiftwirkung*. Vff. prüften, ob unter den Alkaloiden weitere Vertreter mit der Wrkg. des *Colchicins* auf die Kernteilung aufzufinden sind, u. ob sich hierbei die strukturellen Beziehungen bestätigen, die am *Colchicin* u. an davon abgeleiteten Substanzen gefunden wurden. Die Alkaloide wurden nach ihrer chem. strukturellen Natur geordnet, in Hinblick auf das Vorhandensein einer α . β -Diphenyläthylamingruppierung (Stilbylamingruppe), die für die Mitosegiftwrkg. notwendig ist. Es zeigte sich, daß unter 25 Alkaloiden ohne Beziehung zur Stilbylamingruppe keine Mitosegifte vorhanden waren, u. daß sich unter 30 Alkaloiden u. Derivv. mit Beziehungen zum Stilbylamin 4 Mitosegifte fanden, u. zwar das schwach wirksame *Narcotin* als Einzelfall in der Gruppe der Benzyloisocholinalkaloide sowie das Alkaloid des Schöllkrauts *Chelidonin* in Dosen von 1 γ /cm, also 100 mal schwächer als *Colchicin* u. 25 mal stärker als *Narcotin*. In gleicher Dosis wirksam war das Begleitalkaloid des *Chelidonins*, das *Homochelidonin*, etwas schwächer das *Methoxychelidonin*. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 281. 133—38. 1/11. 1944. Göttingen, Univ., Chem. Inst.; Berlin, Allg. Inst. für Geschwulstkrankheiten, Virchow-Krankenhaus.) HEYNS

Paul Wels, *Die Wirkung des Lichtes auf den Menschen*. Zusammenfassende Darst., in der die Wrkgg. des Lichts auf den menschlichen Organismus besprochen werden. Dabei wird neben der Bldg. von *Vitamin D*. *Histamin* u. anderen gefäßakt. Stoffen bes. die Bedeutung der Beeinflussung der Wrkg. der SH-Gruppen u. die Bldg. neuer SH-Gruppen unter dem Einfl. der Strahlenwrkg. hervorgehoben. Auch die Pigmentierung, die ja einen Oxydationsvorgang darstellt, wird vom Standpunkt der gesteigerten Reduktionswrkg. der Haut zu verstehen gesucht. (Strahlentherapie 75. 188—215. 30/9. 1944. Greifswald, Univ., Pharmakol. Inst.) JUNKMANN

W. Friedrich und G. Fuchs, *Erythem und Luminescenz der menschlichen Haut*. Entzündete oder pigmentierte Stellen der menschlichen Haut zeigen eine Abschwächung der Luminescenz bei UV-Bestrahlung u. eine Abschwächung der Grünreflexion. Beides konnte in einer geeigneten Versuchsanordnung photograph. festgehalten werden. Quantitative Messungen beider Größen mit Photozelle gestatten, die Entw. eines Lichterythems mit der Zeit zu verfolgen. Die ersten Abweichungen werden 2 Stdn. nach der Bestrahlung wahrgenommen. Die Messung der Luminescenz erweist sich dabei um etwa 30% empfindlicher als die der Grünreflexion. Mit den Verss. wird eine Ermittlung der Grundlagen für eine direkte UV-Dosimetrie angestrebt. (Strahlentherapie 74. 221—27. 25/1. 1944. Berlin, Univ., Inst. für Strahlenforschung.) JUNKMANN

D. M. Whitaker, *Die Wirkung einseitiger Ultraviolettbestrahlung auf die Entwicklung des Fucoseis.* Unterss. an befruchteten Fucoseiern, die in Quarztrögen mit monochromat. UV-Licht bestrahlt wurden. Die dabei auf die Eier einwirkende Energie wurde mit 1,2 erg je cmm berechnet. Durch Variation der Bestrahlungsdauer wurde sie abgestuft. Bei entsprechender Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 2804 Å bilden die Eier auf der der Bestrahlung abgewendeten Seite Rhizoide. Der %-Satz der Eier, die auf der nichtbestrahlten Seite Rhizoide bilden, nimmt bei Bestrahlung mit abgestuften Dosen linear bei logarithm. Steigerung der Gaben zu. Die Anspruchsfähigkeit der Eier erreicht bei 15° ihr Maximum etwa 7 Stdn. nach der Befruchtung. Sie bleibt bis zur 11. Stde. nach der Befruchtung konstant. Die geringere Anspruchsfähigkeit jüngerer Eier wird mit der Annahme zu erklären versucht, daß bei frühzeitiger Bestrahlung schon eine Erholung von der Strahlenwrkg. eingetreten ist, ehe sich Rhizoide bilden können. Verdoppelung der maximal wirksamen Strahlendosis hemmt die Rhizoidbldg. überhaupt, ohne jedoch Cytolyse zu verursachen. Kürzere Wellenlängen als 2804 Å scheinen ebenso wirksam zu sein, während längere (bis zu 3660 Å) deutlich weniger wirksam sind. Die Wellenlänge 2804 Å wird von Fucoseiern 2—6½ Stdn. nach der Befruchtung vollkommen absorbiert, von der Wellenlänge 3360 Å werden 85% absorbiert. Der Unterschied in der Absorption ist jedoch wesentlich geringer als der Unterschied in der Wirksamkeit dieser beiden Wellenlängen. (J. gen. Physiol. 24. 263—78. 20/1. 1941. Stanford, Univ., Dep. of Biolog.) JUNKMANN

P. M. Wolf und H. J. Born, *Über die Verteilung natürlich-radioaktiver Substanzen im Organismus nach parenteraler Zufuhr*. I. Mitt. *Thorium X* verschwindet sowohl nach intravenöser Injektion als ionisiertes Salz, als auch als Brenzcatechindsulfosaures Komplexsalz rasch aus dem Blut von Ratten. Bes. viel Thorium findet sich in Niere, Darm

u. Skelett, weniger in Leber, Hirn u. Milz. Trotz des hohen Geh. der Niere wird vom Menschen in 24 Stdn. jedoch nur 1% der Eingabe durch die Niere ausgeschieden. Überraschend abweichend ist die Verteilung von Thorium B, was darauf zurückgeführt wird, daß es sich als Bleisotop anders verhält. Bei längerer Versuchsdauer reichert sich das Thorium X schließlich im Skelett an. Ähnliche Beobachtungen wie am Tier wurden auch nach intravenöser u. subcutaner Injektion von Thorium X am Menschen gemacht. Es verschwindet rasch aus dem Blut, bei Injektion in komplexer Form anscheinend rascher als nach Injektion in ionisierter Form. Schon 40 Sek. nach der Injektion sind nur noch 30% der injizierten Aktivität im Blut nachweisbar. (Strahlentherapie 70. 342—48. 16/9. 1941. Berlin-Buch, KWI, Genet. Abtlg.; Berlin, Auer-gesellschaft, Wissenschaftl. Labor.)
JUNKMANN

P. M. Wolf, H. J. Born und A. Catsch, *Über die Verteilung natürlich-radioaktiver Substanzen im tierischen Organismus nach parenteraler Zufuhr*. III. Mitt. *Versuche über das Verhalten des Bleisotops Thorium B im Blut*. (II. vgl. Strahlentherapie 73. [1943.] 509.) Durch Aktivitätsmessungen in in vitro-Verss. an Kaninchenblut wird festgestellt, daß zugesetztes Thorium B rasch von den Blutkörperchen aufgenommen wird. Nach 72 Stdn. ist im Plasma keine Aktivität mehr nachzuweisen. Zusatz von Pb hemmt die Bindung von Thorium B an die Blutkörperchen sowohl in vitro, als auch nach Injektion in vivo an Ratten. Aus der Geschwindigkeit des Austausches von Pb gegen Thorium B wird geschlossen, daß es sich in beiden Fällen um adsorptive u. nicht um echte chem. Bindung handelt, die zu schwerlös. u. daher erheblich langsamer austauschbaren Verbb. führen müßte. (Strahlentherapie 74. 360—64. 25/1. 1944. Berlin, Auer-gesellschaft, Radiolog. Abtlg.; Berlin-Buch, KWI, Genet. Abtlg.)
JUNKMANN

H. Kuhn, *Die Diffusion von Radiumemanation durch Häute und Gewebsschichten*. Der Durchtritt von Radon durch animal. Membranen wird direkt mit BECKER-Emanometer gemessen. Aus Epidermis, Cutis u. Subcutis bestehende menschliche Hautstückchen waren für Radon in 15 Stdn. prakt. undurchlässig. Trockene Säuglings-epidermis war in der Richtung von außen nach innen durchlässig, umgekehrt nicht. Die Stärke der Diffusion war dabei von der Beschaffenheit, Dicke u. Feuchtigkeit der Haut u. von der Diffusionszeit abhängig. In einer Stde. traten 0,053% der Emanation durch, nach 15 Stdn. 0,24%. Quellung der Epidermis hebt den Radondurchtritt auf. (Strahlentherapie 74. 325—59. 25/1. 1944. Heidelberg, Univ., Philipp-Lenard-Inst. u. Ludolf-Krehl-Klinik.)
JUNKMANN

Hans Jugel, *Radiumtherapie*. Kurze Schilderung des Wesens u. der Technik der Radiumbehandlung, wobei bes. die Technik der Bestrahlung mit schwachen Präpp. zur Behandlung von Entzündungen u. Schmerzzuständen besprochen wird. (Zahn-ärztl. Rdsch. 50. 1403—07. 26/10. 1941. Berlin.)
JUNKMANN

Gen Minoguchi, *Über die Wirkung der Ultraschallwellen beim Kaninchen*. Die verwendete App. erzeugte die Ultraschallwellen mit einem Quarzoscillator in einem Ölbad, der eine Ölsäule von 6 cm über das Niveau der Fl. in dem Ölbad zu erheben vermochte. Die Beschallung geschah dadurch, daß die Tiere gegen diese Ölsäule gehalten wurden. 10 Min. lange Beschallung der Rücken- u. Bauchhaut von Kaninchen beeinflusste Rektaltemp., Puls u. Atmung nicht. Beschallung der menschlichen Haut bewirkte Hitzeempfindung u. nach 60 Sek. Bestrahlung Hautrötung, die nach einigen Tagen ohne sonstige Störungen schwand. Bestrahlung des Scrotums von Kaninchen bewirkte Rötung, Blasenbildg., Auftreten eines kleinen Geschwürs, Austrocknung, Abschuppung u. Verdickung der Haut. Capillarwucherungen wurden nicht beobachtet. Bei Beschallung von Citratblut in vitro werden die Blutzellen zerstört. (Temp. über 41° trat dabei nicht auf. Bestrahlungsdauer 60—90 Sekunden.) Die Empfindlichkeit der einzelnen Zellformen in absteigender Reihenfolge ist: kleine Lymphocyten, Erythrocyten, mittelgroße Lymphocyten u. pseudoeosinophile Leukocyten. Bei der Zerstörung tritt Blasenbildg. in den Kernen, Zertrümmerung der Kerne, bei den Granulocyten Anordnung der Granula u. der Kerntrümmer an gegenüberliegenden Zellpolen u. schließlich Zerstörung der ganzen Zellen nacheinander auf. Die Veränderungen im Blutbild des Kaninchens nach wiederholter Bestrahlung der Haut werden verfolgt. Sie lassen sich als Folge der Zerstörung einer großen Zahl von Blutzellen in vivo u. der dadurch bedingten Regeneration deuten. Die nach der Hautbestrahlung auftretende Leukocytose wird nach direkter Beschallung der Milz nicht beobachtet, was darauf zurückgeführt wird, daß sich dieselbe Schallenergie bei Milzbestrahlung auf eine größere Blutmenge verteilt als bei der Hautbeschallung. Wiederholte Hautbeschallung beschleunigte beim Kaninchen die Blutenskungsgeschwindigkeit, verminderte die minimale u. maximale osmot. Resistenz der roten Blutkörperchen, veränderte den Hämoglobingeh. geringfügig, erhöhte Viscosität u. Oberflächenspannung des Bluteserums u. beeinflusste das spezif.

Gewicht desselben unbedeutend in wechselnder Richtung. Der CO₂-Geh. des Vollblutes u. der Erythrocyten von Ziegenblut wurde durch Beschallung in vitro nicht beeinflusst. Direkte Beschallung der Kaninchenmilz bewirkt Hypertrophie von Kapsel u. Milzbalken, während Pulpa u. Milzfollikel atrophieren. Reichliches Auftreten von Zerfallsprodd. roter Blutzellen wird beobachtet. Direkte Beschallung der Knielymphdrüse von Kaninchen führt zu Vermehrung der Zellzahl in der zu- u. abfließenden Lymphe, sowie zum Beimischen von Erythrocyten u. Makrophagen zur Lymphe. Die Drüse wird hyperäm, in ihrem Sinus werden rote Blutkörperchen u. Makrophagen nachweisbar. Das retikuläre Gewebe der Rinde- u. Marksubstanz atrophiert. Im Knochenmark des Kaninchens finden sich nach Hautbestrahlung entsprechend den oben beschriebenen Blutveränderungen deutliche Zeichen vermehrter Regeneration von Blutzellen, in der Leber Stauung u. kleine Blutungen sowie zentrale fettige Degeneration, in der Niere Hyperämie u. Leukocyteninfiltration in Mark u. Rinde, im Hoden Atrophie des generativen Anteils unter Hyperämie u. Wucherung des interstitiellen Bindegewebes u. der Albuginea, im Nebenhoden kaum Veränderungen. Direkte Beschallung subcutaner Kaninchensarkome bewirkte zunächst einen Wachstumsanreiz, später jedoch Wachstumshemmung, bei indirekter Bestrahlung wurde das Sarkomwachstum dagegen bevorzugt gehemmt. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto 23. 250—84. 30/5. 1940. Kyoto, Kaiserl. Univ., Anatom. Inst., III. Abtlg.) JUNKMANN

G. von Nordheim und E. Schliephake, *Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration in tierischen und menschlichen Gewebsflüssigkeiten und Blut durch Kurzwellenbehandlung.* In Pufferlsgg. u. zellfreien Körperfil. bewirkt Bestrahlung im Ultrakurzwellenfeld keine über die Folgen der Erwärmung hinausgehenden pH-Verschiebungen. In Blut u. zellhaltigen Exsudaten fand dagegen eine mit dem Zellgeh. zunehmende Säuerung unter der Kurzwelleneinw. statt. Intravitale pH-Messungen an Venen des Kaninchens u. des Menschen unter Bestrahlung des Zuflußgebiets dieser Venen ergaben, daß auch in vivo Säuerung als Folge der Ultrakurzwellenbestrahlung eintritt. Es wird angenommen, daß diese physikal.-chem. Veränderungen am Zustandekommen der Kurzwellenwrkg. beteiligt sind u. bes. bei der Schmerzstillung eine Rolle spielen. (Strahlentherapie 75. 151—68. 10/8. 1944. Würzburg, Univ., Med. Klinik.)

JUNKMANN

Hansgeorg Korb, *Weitere Untersuchungen zur Frage der Erhöhung der Wirkung von Röntgenstrahlen durch Kurzwellenhyperthermierung.* Es werden eingehend die Schwierigkeiten geschildert, die sich einer Erzielung genügend hoher Temp. im Inneren des Körpers durch Kurzwellenanwendung entgegenstellen. Der Bau von App. mit kürzeren Wellenlängen eröffnete hier gewisse Möglichkeiten. Die bessere Ausbeute in der Tiefe bei einem Gerät mit 1 m-Welle gegenüber einer 6 m-Welle kann experimentell dargetan werden. Die Möglichkeiten zur Erzeugung eines Wechselstromfeldes (Kondensatoranordnung, Spulenfeld u. Strahlenfeld) u. die Vor- u. Nachteile der heute zugänglichen Anordnungen werden diskutiert. Der Einfl. der Lagerung des Patienten u. der Anordnung der Elektroden werden eingehend besprochen. In Vers. an Ascarideneiern wird gezeigt, daß Kombination von Hyperthermie im Kondensatorfeld u. Röntgenbestrahlung den erwarteten verstärkten Effekt besitzt. Gleiches konnte am Kaninchenhoden nachgewiesen werden: Röntgenbestrahlung mit 200% der Hauteinheitsdosis u. nachfolgende 2malige Hyperthermierung von je 1 Stde. auf 40° hatten einen stärkeren Effekt als 300% Hauteinheitsdosis Röntgenbestrahlung allein. Zum Schluß werden 4 Fälle menschlicher Carcinome geschildert, bei denen die kombinierte Hyperthermie- u. Röntgenbehandlung mit gutem Erfolg angewendet wurde. (Strahlentherapie 72. 220—43. 29/12. 1942. Erlangen, Univ., Frauenklinik, Röntgeninst.) JUNKMANN

H. Langendorff und M. Langendorff, *Über die Wirkung einer mit Ultrakurzwellen kombinierten Röntgenstrahlenbehandlung auf das Ehrlich-Carcinom der Maus.* In Fortsetzung früherer Unters. (vgl. Strahlentherapie 64. [1939.] 512), die eine Erhöhung des Heilungsprozentsatzes des EHRlich-Carcinoms nach Röntgenbestrahlung durch Ultrakurzwellen ergeben hatten, werden umfangreiche Vers. an subcutanen EHRlich-Carcinomen der Maus mitgeteilt, in denen die zeitlichen Verhältnisse zwischen Röntgen- u. Ultrakurzwelleneinw. variiert wurden. Die Erhöhung der Abheilungsrate findet nur statt, wenn die Kurzwellenbehandlung kurz vor der Strahlenbehandlung vorgenommen wird. Bei einem zeitlichen Abstand der ersteren von 6 Stdn. sowohl vor wie nach der letzteren wurde die Heilungsrate vermindert, ein Abstand von 24 Stdn. ließ keinerlei Einfl. erkennen. Die Lebensdauer der behandelten Tiere wurde allg. verlängert. Als Heilung galt Überleben durch 6 Monate. (Strahlentherapie 72. 211—19. 29/12. 1942. Freiburg i. Br., Univ., Radiolog. Inst.) JUNKMANN

T. Szenes, *Die Wirkung der Ascorbinsäure bei der Röntgenbestrahlung von Geschwülsten und geschwulstartigen Wucherungen.* Kranke mit Tumoren, mit gutartigen

u. bösartigen Lymphgranulomatosen u. aleukäm. Lymphadenosen wurden durch tägliche intravenöse Gaben von 300—1000 mg Ascorbinsäure solange vorbehandelt, bis Konstanz der Ascorbinsäureausscheidung im Harn erreicht war. Dies war in 9—15 Tagen nach Gesamtdosen von 4—7 g Ascorbinsäure der Fall. Die Menge der nichtausgeschiedenen Ascorbinsäure betrug bei den Kranken 170—400 mg je Tag gegenüber einem Normalwert von 50 mg. Die Ascorbinsäurebehandlung selbst fördert das Wachstum der Tumoren. Nach wirkungsvoller Röntgenbestrahlung werden große Mengen Ascorbinsäure ausgeschieden, was vom Vf. auf ein Freiwerden aus den zerfallenden Tumoren zurückgeführt wird. Die Strahlenwrkg. selbst wird durch die Behandlung nicht beeinflusst. Der Röntgenkater wird durch die Ascorbinsäurebehandlung abgeschwächt. Während der Vorbehandlung mit Ascorbinsäure nehmen die Leukozyten zu, die Bestrahlungsleukopenie wird jedoch nicht verhindert. Mit Rücksicht auf die Förderung des Tumorwachstums wird die Ascorbinsäurebehandlung für nachteilig gehalten. (Strahlentherapie 71. 463—71. 28/8. 1942. Szeged, Ungarn, Univ., Med. Klinik.)

JUNKMANN

Fritz Husser, *Über Veränderungen des Coliantagonismus bei Krebskranken*. Vf. diskutiert die zunehmende Häufigkeit der Krebserkrankungen u. neben anderen Ursachen auch die Bedeutung der Darmflora. Es wird bes. auf die einschlägigen Arbeiten von NISSLE u. das aus diesen hervorgegangene Präp. *Mutaflor* eingegangen. Nach ihm zeichnen sich die anomalen Colistämme durch eine mangelhafte Fähigkeit aus, pathogene Keime zu überwuchern. In Mischkultur mit Typhusbacillen wird mit den Keimen aus den Stühlen von 50 Carcinomkranken u. 44 nicht an Carcinom leidenden Personen der „antagonist. Coliindex“ nach NISSLE ermittelt. Die gefundenen Werte liegen zunächst allg. höher als die von NISSLE gefundenen, was vielleicht auf die Virulenz des in allen Vers. benutzten Typhusstammes zurückzuführen ist. Die Verteilung der Indices war bei Krebskranken: unter 100 0%, zwischen 100 u. 500 38%, zwischen 500 u. 1000 50% u. über 1000 12%; bei nicht an Krebs Erkrankten: unter 100 18%, zwischen 100 u. 500 66%, zwischen 500 u. 1000 13% u. über 1000 3%. Im Durchschnitt findet sich demnach bei der Krebserkrankung eine größere Häufigkeit antagonist. minderwertiger Colibacillen. Diagnost. Bedeutung kommt dem Befund im Einzelfall jedoch nicht zu. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 102. 120—32. 20/8. 1942. Düsseldorf, Med. Akad., Hygien. Inst.)

JUNKMANN

L. H. Gray und J. Read, *Krebsbehandlung durch schnelle Neutronen*. Kurze Besprechung der Wirkungsweise von Strahlen unter besonderer Berücksichtigung der Neutronenstrahlen. Die Wrkg. hängt, wie an mehreren Beispielen aus der Literatur erläutert wird, von der Ionendichte entlang des Strahlenweges ab. Die optimale Geschwindigkeit der Neutronen für die Tumorbehandlung bleibt noch festzustellen. Es wird versucht zu erklären, warum Neutronenstrahlen bei starker Wrkg. auf das Gewebe in der Tiefe gegenüber Röntgen- oder Gammastrahlen relativ geringe Wrkg. auf die Haut haben. (Nature [London] 152. 53—54. 10/7. 1943. Northwood, Middlesex, Mount Vernon Hosp. and Radium Inst.)

JUNKMANN

F. Micheel und H. Dörner, *Synthese von Verbindungen des Pektins mit Eiweißstoffen. Antigene und Krebs*. VII. Mitt. (VI. vgl. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 280. [1944.] 83; C. 1944. II. 1070.) Vf. versuchten festzustellen, welche Reste in einen nichtantigenen Eiweißkörper eingeführt werden mußten, um ihn gegen Benzpyren-tumoren an Kaninchen wirksam zu machen. Pektin (aus Opekta), durch 3maliges Umfällen aus W. mit 70%ig. A. gereinigt, wurde mit Methanol (3% HCl) nach 6 bis 7std. Kochen verestert, zentrifugiert u. mehrfach gewaschen. — 185 g *Pektinmethylester* (I) wurden darauf in 250 cm Methanol suspendiert, mit 1,5 g Hydrazinhydrat 2—3 Tage bei 38° behandelt u. vor wie nach dem Neutralisieren mit CO₂ mehrfach mit Methanol gewaschen. — Das *Pektinmethylesterhydrazid* (II) wurde in 2%ig. HCl gelöst u. bei 0° mit einem geringen Überschuß von 30%ig. NaNO₂-Lsg. versetzt. Das *Pektinazid* (III) wurde mit Dioxan gefällt u. nach dem Zentrifugieren 2mal mit Dioxan gewaschen. — Eine wss. Lsg. von III wurde mit schwach alkal. 1%ig. Gelatine-lsg. bei 0° versetzt u. alkal. gehalten; nach 20 Min. wurde die Pektin-gelatine (IV) mit 0,1 n. Essigsäure gefällt, über Nacht auf 0° gehalten u. 5—6mal mit W. gewaschen. In ähnlicher Weise wurde III mit Englobulin, das beim Dialysieren einer elektrolyt-haltigen Pseudoglobulinlg. (aus Pferdeserum) ausfiel, zum *Pektinoglobulin* gekuppelt. — Wurde eine mit 6%ig. NaHCO₃- u. 3%ig. Na₂CO₃-Lsg. auf pH 7,5—8,1 eingestellte Lsg. von *Tyrosinäthylesterhydrochlorid* bei 0° mit III versetzt u. nach 15—20 Min. mit 10%ig. Essigsäure angesäuert, so konnte mit Dioxan oder A. ein amorpher Nd. von *Pektin-N-tyrosinäthylester* gefällt werden, der mit wss. u. schließlich mit absol. A. gewaschen wurde. Er wurde wie I mit Hydrazinhydrat zum *Pektin-N-tyrosinhydrazid*

umgesetzt; das mit A. gewaschene Reaktionsprod. wurde mit CO₂ behandelt, aus der wss. Lsg. mit A. oder Dioxan gefällt u. mit A. gewaschen. Es wurde wie II in das entsprechende *Pektintyrosylazid* übergeführt u. in alkal. Lsg. mit Gelatine zur *Pektintyrosylgelatine* (VIII) gekuppelt, die dann mit Essigsäure gefällt u. wie üblich gereinigt wurde. In analoger Weise wurde *Pektintyrosylglobulin* (XIII) gewonnen. Wurde D-Glucosaminsäure mit 5%ig. alkohol. HCl verestert, so ließen sich daraus *Pektin-N-d-glucosaminsäureäthylester*, *Pektin-d-glucosaminsäurehydrazid*, *Pektin-d-glucosaminsäuregelatine* (XI) u. *Pektin-d-glucosaminsäureglobulin* (XIV) in gleicher Art wie VIII u. XIII gewinnen. — Die Präpp. waren in kaltem W. schwer löslich. Sie wurden bei 40–60° in 1%ig. NaHCO₃-Lsg. gelöst u. bei 35–40° an Kaninchen parenteral verabfolgt. Da diese nach Tyrosinpräpp. oft eingingen oder Vergiftungen zeigten, wurde hier die Dosierung herabgesetzt. Die Antigenwrkg. wurde durch die Präcipitnrk. am PULKRICH-Photometer gemessen. Nur die Verss. mit IV konnten bisher abgeschlossen werden u. zeigten, daß IV keine Antigenwrkg. besaß; ebenso wenig konnte man das von den Glucosaminsäurederiv. XI u. XIV sagen. Erst die Zwischenschaltung von Tyrosinresten (VIII u. XIII) rief antigene Eigg. hervor. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 280, 92–99. 19/5. 1944. Münster, Westf., Univ., Organ.-chem. Labor.) DEHN

L. A. Elson und F. L. Warren, *Der Stoffwechsel von Azoverbindungen*. I. Mitt. *Azobenzol*. Die Verss. wurden zum Studium der carcinogenen Wrkg. von Azofarbstoffen unternommen. Ratten erhalten alle 3–4 Tage 50–75 mg Azobenzol in Öl intraperitoneal (100 mg sind tox.), ihr Harn wird aufgearbeitet. Im Harn ließen sich *Anilin* u. nach dem Ansäuern *Benzidin* nachweisen, sowie eine Vermehrung der Ätherschwefelsäure, der Glucuronsäure u. des Neutralschwefels. Es wird angenommen, daß im Organismus eine Red. zu *Hydrazobenzol* stattfindet, u. daß dieses mit H₂SO₄ oder Glucuronsäure gekuppelt im Harn erscheint. Beim Ansäuern erfolgt Spaltung u. Benzidinumlagerung. Beim *p-Dimethylaminoazobenzol*, das im Gegensatz zu Azobenzol carcinogen ist, kann die Benzidinumlagerung wahrscheinlich schon in vivo stattfinden. Nach seiner Fütterung kann durch Diazotieren u. Kuppeln direkt das entsprechende Benzidin im Harn nachgewiesen werden. (Biochemic. J. 38, 217–20. 1944. London, Royal Cancer Hosp., Chester Beatty Res. Inst.) JUNKMANN

E₂. Enzymologie. Gärung.

Wilhelm Franke, *Zur Kettentheorie desmolytischer Fermentreaktionen*. Zugleich III. Mitt. *zur biologischen Oxydation der Oxalsäure*. (II. vgl. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 278, [1943.] 24; C. 1943, II. 1192.) Vf. erörtert von der Oxaldehydrase ausgehend die Frage, in welcher Weise die Hemmung von Fermentwrkkg. durch verschied. chem. Stoffe mit dem möglichen Auftreten von Reaktionsketten bei Enzymrkk. zusammenhängen könnte. Um hierüber Aufschlüsse zu erhalten, wurden enzymat. u. nichtenzymat. Rkk. u. Umsetzungen, die sich an entsprechenden Substraten abspielen, hinsichtlich der Hemmbarkeit verglichen, ausgehend von der Oxalsäureoxydation, die sich enzymat., aber auch photochem. u. rein chem. aktivieren läßt. Ferner wurden die in ähnlicher Weise hemmbare enzymat. u. nichtenzymat. Oxydation der ungesätt. Fettsäuren sowie die fermentativ u. chem. katalysierte Hydroperoxydizers. zu entsprechenden Unterrs. herangezogen. Insgesamt betrafen die Verss. die zugehörigen Fermentssysteme sowie eine Reihe weiterer Fermente: Oxaldehydrase, Lipoxydase, Katalase, Glucosedehydrase, α -Aminosäuredehydrase, Diaminodehydrase (Histaminase), Xanthindehydrase, Succinidehydrase, Lacticodehydrase; folgende Hemmstoffe wurden verwendet: Phenol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Chinon, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Phenylhydrazin, Diphenylamin, Kaliumjodid, 2,6-Dichlorphenolindophenol, Thionin, Methylenblau, Pyocyanin, Indigotetrasulfonat, Phenosafranin. Beim Vgl. der Ergebnisse der Verss. an Dehydrasen mit denen an Oxaldehydrase, Lipoxydase u. Katalase ergibt sich, daß die Hemmbarkeit enzymat. Oxydations- u. Oxydoreduktionsvorgänge durch typ. Antioxygene von polyphenol. oder chinoider Struktur keine allg. Erscheinung darstellt. In den drei bisher aufgefundenen hemmbaren Fermentrkk. erweist sich auch die entsprechende nichtenzymat. Rk. in qualitativ u. zum Teil auch quantitativ ähnlicher Weise der Hemmung zugänglich. Die 3 hemmbaren Rkk. sind chem. nicht näher verwandt: an Oxalsäure erfolgt aerobe Dehydrierung unter H₂O₂-Bldg., an ungesätt. Fettsäuren eine Peroxydierung, am H₂O₂ eine oxydoreduktive Spaltung. Auch zwischen den Katalysatoren von chem. u. entsprechender enzymat. Rk. bestehen Unterschiede. Es wird darauf hingewiesen, daß die Annahme naheliegend ist, daß die Hemmstoffe Reaktionsketten abbrechen, ohne aber zwingend zu sein. Voraussetzung hierfür wäre auch der Nachw. des entsprechenden nichtenzymat. Vorganges als Kettenrk., der trotz vieler Wahrscheinlichkeit in allen Fällen noch nicht

restlos vorliegt. Es ergibt sich, daß zwischen der Hemmungswrkg. der meisten untersuchten Zusätze im enzymat. u. im nichtenzymat. Vers. trotz weitgehender qualitativer Parallelität häufig keine quantitative Übereinstimmung besteht. Die sich hier in verschied. Hinsicht ergebenden Möglichkeiten, gesicherten Tatsachen u. Einwände vgl. im Original, desgleichen die experimentellen Unterlagen in Tabellen u. Kurven. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 281. 162—85. 1/11. 1944. Würzburg, Univ., Inst. für organ.-chem. Technol. u. Gärungsschem.) HEYNS

Gerald A. Ballou und J. Murray Luck, *Die Wirkung verschiedener Puffersubstanzen auf die Aktivität von β -Amylase*. Es wurde eine Anzahl von Puffersubstanzen hinsichtlich ihrer Aktivität auf β -Amylase bei 30° u. einer Ionenstärke von 0,05 über einen p_H-Bereich von 3,8—6,2 untersucht. Die p_H-Optima von β -Amylase-Aktivität in Ggw. von Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Valerat, Phenylacetat, Succinat, Phthalat, Citrat u. Phosphat wurden bestimmt. Hohe Konz. von Harnstoff hemmen die saccharogene Wrkg. der β -Amylase auf Stärke. (J. biol. Chemistry 193. 233—40. Mai 1941. Stanford Univ., Dep. of Chem.) BAERTICH

Burekhardt Helferich und Konrad Thiemann, *Zur Frage der fermentativen Spaltung von reduzierenden Disacchariden*. IV. Mitt. über Anhydride von Glykolyglykosiden. (III. vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 76. [1943.] 595; C. 1943. II. 822.) Es wurde ein Glykol- β -d-cellosidanhydrid hergestellt, in dem der ursprünglich reduzierende zweite Glucosebaustein fermentativ nicht spaltbar blockiert ist. Bei der Einw. von Fermentträpp. zeigte sich, daß die Spaltbarkeit der Cellosebindung zwischen den beiden Bausteinen bestehen bleibt (gegenüber Emulsin aus Süßmandeln, aus Malz u. aus Aspergillus oryzae). Bei der quantitativen Auswertung zeigte sich ferner, daß die Spaltung des Cellosids ohne Bedenken der β -d-Glucosidase in den angewandten Fermentträpp. zugeschrieben werden muß. Eine besondere Disaccharase — in diesem Falle also eine Cellase — braucht daher nicht angenommen zu werden. — *Heptaacetyläthylchlorhydrin- β -d-cellosid*, C₂₈H₃₈O₁₆Cl, aus Acetobromcellose u. Äthylchlorhydrin mit Ag₂CO₃, F. 202°, [α]_D²⁰ = -17,1° (Chloroform). *Hexaacetylglykol- β -d-cellosidanhydrid*, C₂₆H₃₆O₁₇, aus dem vorigen in absol. A. u. 2nNaOH, 7,5 Stdn. unter Rückfluß. Nach Abspaltung des HCl wird mit Pyridin + Essigsäureanhydrid in das Hexaacetat überführt, F. 197°, aus Methanol, [α]_D²⁰ = +15,8° (Chloroform). *Glykol- β -d-cellosidanhydrid*, C₁₄H₂₄O₁₁, aus dem vorigen in Methanol mit Na-Methylat, 10 Min. unter Rückfluß, F. 236°, [α]_D²⁰ = +33,4° (Wasser). — Einzelheiten über die Fermentspaltungen vgl. in Tabellen im Original. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 281. 126—32. 4/9. 1944.) HEYNS

Burekhardt Helferich und Marie Hase, *Über die Einwirkung einiger Salze auf Süßmandelemulsin*. 46. Mitt. über Emulsin. (45. vgl. Liebigs Ann. Chem. 547. [1941.] 201.) Es werden Unterrs. über den Einfl. von Ammoniumsulfat, Kaliumfluorid u. Guanidinderhodanid auf Süßmandelemulsin mitgeteilt. Es zeigte sich, daß die fraktionierte Fällung des Emulsins mit Ammoniumsulfat ein Mittel zur Anreicherung von β -d-Glucosidase für Rohferment u. für Reiferment darstellt. Dagegen wird ein zuvor mit Kohle gereinigtes Ferment dadurch nicht weiter gereinigt. Durch Adsorption an Carboraffin C u. durch Vorfällung mit 50%ig. (NH₄)₂SO₄ werden wahrscheinlich die gleichen Beimengungen bei weniger reinen Fermentträpp. entfernt. Carboraffin C ist für präparative Reinigung wegen der einfacheren Handhabung u. der besseren Ausbeute vorzuziehen. Im Nd. mit KF ist das Ferment in nur wenig gereinigter Form erhalten. Zusatz von Guanidinderhodanid zu Süßmandelemulsin erhöht zunächst die Wirksamkeit der β -Glucosidase — in Übereinstimmung mit Befunden an NH₄CNS. Weiterer Zusatz inaktiviert das Ferment jedoch rasch u. irreversibel, unter vorübergehender Bldg. eines inakt. Niederschlags. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 274. 261—66. 5/6. 1942. Leipzig, Univ., Chem. Inst.) HEYNS

Wilhelm Franke, *Über die Wirkung alkylierter Bernsteinsäuren auf Succinodehydrase und andere Dehydrasen*, zugleich II. Mitt. zur Kenntnis der Spezifität von Dehydrasen. (I. vgl. LYNNEN, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 270. [1941.] 271; C. 1942. I. 2889.) In Ergänzung noch nicht veröffentlichter Befunde von THOMAS u. Mitarbeitern wurde vom Vf. zusammen mit Dora Siewerd die Wrkg. alkylierter Bernsteinsäuren von der allg. Zus. HOOC·CHR·CH₂·COOH (R = CH₃ bis C₁₂H₂₅) auf die enzymat. Dehydrierung der Bernsteinsäure u. anderer Substrate nach der THUNBERG'schen Entfärbungsmethodik mit Methylenblau untersucht. Auch einige Verss. mit alkylierten Malonsäuren wurden ausgeführt; sie hemmten im Gegensatz zur Malonsäure die Succinodehydrase nicht. Von den alkylierten Bernsteinsäuren wurden die Methyl- u. Äthylderiv. langsam dehydriert. Mit steigender Alkylbersteinsäurekonz. bei konstanter Bernsteinsäurekonz. nahmen die Hemmungen stark zu, bes. vom Octylderiv. ab. Sie beruhen auf der Affinität des Hemmstoffes zum Enzym, z.B. bei der Malonathemmung,

oder waren durch Herabsetzung der Zerfallsgeschwindigkeit der Enzym-Substrat-Verb. bedingt, so bei der Enzymhemmung durch unspezif. Narkotica wie *Chloralhydrat* u. *Phenylurethan*; bei Verwendung von *Undecyl-* u. *Dodecylbernsteinsäuren* als Hemmstoff überlagerte die spezif. Hemmung die unspezifische. Auch andere Dehydrasen, bes. die sauren der Milch-, Äpfel- u. Glucosaminsäure, sowie Indophenoldehydrase wurden, zum Teil erheblich, Glucosedehydrase dagegen kaum oder gar nicht gehemmt. Die alkylierten Bernsteinsäuren riefen in den trüben Eiweiß-Methylenblau-Lsgg. Farbänderungen u. Klärung hervor, wirkten also eiweißdenaturierend u. teilten diese Eig. mit höheren Fettsäuren, Gallensäuren u. ähnlichen stark oberflächenakt. Stoffen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 280, 76—87. 19/5. 1944. Würzburg, Univ., Inst. für organ.-chem. Technol. u. Gärungsschem.)

DEHN

E. F. Gale und Helen M. R. Epps, *Studien über bakterielle Aminosäuredecarboxylasen*. I. Mitt. *l(+)-Lysin-decarboxylase*. Die Bakterien werden auf einem Nährboden (2%ig. Glucose u. Caseinhydrolysat) 24 Stdn. bei 25° gezüchtet, dann abzentrifugiert u. mit 5 Voll. Aceton verrührt. Anschließend Filtration u. Waschen mit Aceton u. trockenem Äther. Verwendet wurden ein *Coli-* u. ein *Bacterium cadaveris*-Stamm. Vorvers. ergaben optimale Extraktion des Enzyms mit Boratpuffer p_H 8,0—9,0, Zerstörung bei p_H 4,0 u. darunter, Adsorbierbarkeit an Alumina *Cy* u. Eluierbarkeit bei p_H 7,0 mit mol./5 Phosphatpuffer. Durch Kombination dieses Schrittes mit einer Fällung bei p_H 5,5—6,0 in Ggw. von 20% A. konnte eine Trennung von *Histidin-* u. *Arginin-decarboxylase* erreicht werden. Die ebenfalls vorhandene *Ornithindecarboxylase* wird bei der Aceton-trocknung zerstört. *B. cadaveris* enthielt neben viel *Lysin-decarboxylase* nur wenig *Arginin-decarboxylase*, die bei der Adsorption u. Elution verloren ging. Danach wurde eine Darstellungsmeth. der *Lysin-decarboxylase* ausgearbeitet: Das Acetonpulver wird 2%ig. in mol./45 Boratpuffer p_H 8,5 2 Stdn. bei 37° extrahiert. Zentrifugieren, Zugabe von 20% A. u. 3% Eisessig, p_H 5,5—6,0. Einrühren einer 2%ig. Suspension von Alumina *Cy* u. nach 10 Min. Zentrifugieren. Aufnehmen in mol./5 Phosphatpuffer, p_H 7,0 (ebenso wie Alumina-Suspension $\frac{1}{2}$ Vol. der Lsg.), Zentrifugieren u. Wiederholen der Elution. Fällung durch Zugabe von 50 g Ammonsulfat je 100 ccm Eluat, Aufnehmen in W. u. Zentrifugieren. Es folgen 3 aufeinanderfolgende Ammonsulfatfraktionierungen, wobei zunächst die zwischen 40 u. 56% Sättigung fallende Fraktion, dann daraus die zwischen 40 u. 47% Sättigung fallende Fraktion gewonnen wird. Die letzte Fraktionierung wird wiederholt, wobei sich *Coli* u. *B. cadaveris* etwas abweichend verhalten, indem bei *Coli* zwar auch zwischen 40 u. 47% Sättigung das reinste Prod. fällt, die Hauptmenge jedoch erst zwischen 47 u. 52% Sättigung. Wiederholung der Adsorption mit dieser Fraktion zur Beseitigung von *Arginin-decarboxylasespuren* bei Präpp. aus *Coli* führte zu Aktivitätsabnahme. Deshalb wurden weitere Verss. mit dem Präp. aus *B. cadaveris* angestellt. Es war im Eisschrank 3 Wochen haltbar. Es zeigte ein typ. Proteinabsorptionsspektr. mit einem Maximum bei 265 μ . p_H -Optimum der Aktivität 6,0. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist einerseits abhängig von der Substratkonz. (MICHAELIS-Konstante = 0,0015) u. steht andererseits in linearer Abhängigkeit von der Enzymkonzentration. Ammonsulfatzusätze wirken hemmend. Das Optimum der Pufferkonz. liegt zwischen 0,1 u. 0,5 molar. Der Temp.-Koeff. ist zwischen 30 u. 40° 1,7. Das Enzym greift von den bekannten Aminosäuren nur *l(+)-Lysin* an, vielleicht noch *Oxyglysin*. Verss. an Acetyl- u. Methylderiv. zeigen, daß beide Aminogruppen des Lysins frei sein müssen. *Piperidin- α -carbonsäure* wird nicht angegriffen, ebenso wenig das opt. isomere *Lysin*. Die Decarboxylierung von *Lysin* durch das Enzym erfolgt vollständig, u. sie liefert durch das Pikrat identifiziertes *Cadaverin*. Das Enzym wird inaktiviert durch 10^{-3} mol. $HgCl_2$, $AgNO_3$, NH_2OH , 10^{-4} mol. $NH_3 \cdot NH_3$, $KMnO_4$, 10^{-3} mol. $HClN$, Na_2S , $CuSO_4$, $FeSO_4$, 10^{-2} mol. Na_2S , Jodacetat u. Sulfanilamid; nicht inaktivierend waren NaF , Urethan, Chloramin, 8-Oxychinolin, diäthylthiocarbaminsaures Na_2 , α -Benzoinoxim, Sulfathiazol u. CO. Das Apoenzym ist durch wiederholte Ammonsulfatfällung bei 60% Sättigung bei p_H 9,0 zu erhalten. Es kann durch einen Hefekoextrakt reaktiviert werden. Die Natur des Co-Enzyms ist noch unbekannt. (Biochem. J. 38, 232—42. 1944. Cambridge, Med. Res. Council Unit for Microbiol., Biochem. Labor.)

JUNKMANN

Helen M. R. Epps, *Studien über bakterielle Aminosäuredecarboxylasen*. II. Mitt. *l(-)-Tyrosindecarboxylase* aus *Streptococcus faecalis*. (I. vgl. vorst. Ref.) *Streptococcus faecalis* wurde auf einem Medium aus 0,1% Caseinhydrolysat mit Marmit u. 1% Glucose 16 Stdn. bei 37° kultiviert. Dann wurde wie in der vorst. Mitt. ein Aceton-trockenpulver hergestellt. Extraktion 2%ig. in mol./45 Phosphatpuffer p_H 5,5 bei 37° durch 21 Stunden. Zentrifugieren, Einstellen auf p_H 5,0 unter Zugabe von

2n Acetatpuffer (1 ccm zu 5 ccm Extrakt) u. schließlich von 3 ccm $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Waschen des Nd. mit dest. W. u. Elution des Enzyms mit 50% gesätt. Ammonsulfat [1 ccm je 20 mg $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]. Wiederholen der Elution u. Zugabe von 40 g Ammonsulfat zu je 100 ccm der vereinigten Eluate. Anschließend wiederholte Ammonsulfatfraktionierung, wobei zuerst die zwischen 50 u. 65% Sättigung fallende isoliert u. einer neuerlichen Fraktionierung unterworfen wird, die eine zwischen 52 u. 58% Sättigung fallende Fraktion liefert. Letztere wird bei pH 5,0 (Acetatpuffer) mit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ gefällt, der Nd. gewaschen u. mit 25% gesätt. Ammonsulfat [1 ccm je 15 mg $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] eluiert. Die Reinigung war 100fach. Die Endlsg. zeigte UV-Absorption bei 270 μ . pH -Optimum der Aktivität 5,5. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonz. ist wegen der geringen Löslichkeit von *l*(-)-Tyrosin weniger gut bestimmbar als mit *l*-3,4-Dioxyphenylalanin (MICHAELIS-Konstante = 0,0023). Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt oberhalb 30° mit zunehmender Temp. nicht mehr (partielle Zerstörung des Enzyms). Lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Enzymkonz., Spaltung von Tyrosin rascher als von Dioxyphenylalanin bei gleicher Fermentkonzentration. Die Spaltung durch das Enzym ist zentralitativ u. auf das *l*-Isomere begrenzt, sie liefert Tyramin, bzw. Dioxyphenyläthylamin. Andere Aminosäuren wurden nicht angegriffen. Das Enzym wird gehemmt durch AgNO_3 , CuSO_4 , HgCl_2 , $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4$, FeCl_2 , Bleiacetat, Jodacetat, KCN, NaN_3 , NH_2OH , NH_3 , NH_2 , Bayer 205, Sulfanilamid u. *p*-Phenylendiamin, nicht gehemmt durch NaF u. Na_2S . Es wird weiter inaktiviert durch Hitze, pH 4,5, durch 50% A., durch Permanganat u. NaNO_2 bei pH 5,5. Durch Ammonsulfatfällung bei alkal. Rk., Stehen im Eisschrank u. nachfolgende Dialyse konnte das Apoenzym gewonnen werden, das ebenso wie in der vorst. Mitt. durch Hefekochextrakt reaktivierbar war. (Biochemic. J. 38, 242—49, 1944.)

JUNKMANN

E. F. Gale und Helen M. R. Epps, Studien über bakterielle Aminosäuredecarboxylasen. III. Mitt. Verteilung und Darstellung von Codecarboxylase. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Codecarboxylase ließ sich in zahlreichen tier. u. pflanzlichen, sowie bakteriellen Ausgangsmaterialien nachweisen. Sie scheint demnach weitverbreitet zu sein. Nach Vorvers. über ihr Verh. wird eine Meth. zur Isolierung aus Brauereihefe mitgeteilt: 1 kg trockene Hefe wird mit 10 Liter 0,75%ig. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ extrahiert. Zentrifugieren. Zugabe von 25%ig. H_2SO_4 zum Filtrat bis pH 3,0. Nach 30 Min. Neutralisieren mit 10%ig. NaOH auf pH 6,8. Eingießen in 2 Voll. Methanol, Dekantieren u. Absaugen. Zu dem klaren methanol. Filtrat wird bis zu maximaler Fällung gesätt. Bariumacetatlsg. gefügt. Dekantieren u. Zentrifugieren. Aufnehmen des Nd. in 1 Liter heißem W., Zentrifugieren u. mehrfaches Wiederholen des Waschens mit je 600 ccm heißem W., bis Filtrat farblos. Der gewaschene Nd. wird mit H_2SO_4 zerlegt u. gewaschen. Das Filtrat vom BaSO_4 wird mit Phenol gesätt. u. 4mal mit je 20 ccm fl. Phenol ausgeschüttelt. Der wss. Anteil wird nunmehr mit Ammonsulfat gesätt. u. neuerlich mit Phenol (4mal mit je 50 ccm) ausgeschüttelt. Das akt. Material wird diesem Phenol nach Zugabe von 3 Voll. Ae. mit W. entzogen (4mal 30 ccm). Ansäuern mit HNO_3 auf pH 1,0 u. Ausschütteln mit dem gleichen Vol. Isobutanol (10—12 mal zu wiederholen). Die vereinigten Butanolextrakte werden mit 50 ccm $\text{n}/10$ NaOH ausgeschüttelt. Einstellen auf pH 7,0 mit HNO_3 u. Fällung mit Bleiacetat. Zerlegung des Pb-Nd. mit H_2SO_4 u. Entfernung des H_2SO_4 -Überschusses durch Ba. Im Filtrat werden die Ba-Salze durch A. fraktioniert gefällt. Die Hauptmenge fällt mit 30% A., eine weitere unreine Menge zwischen 30 u. 50% Alkohol. Letztere kann nochmals fraktioniert u. der Hauptmenge zugesetzt werden. Die vereinigten, das Co-Enzym enthaltenden Fällungen werden gelöst, neuerlich mit Bleiacetat gefällt u. mit H_2SO_4 entleibt. Durch fraktionierte Durchführung der Bleifällung lassen sich bes. reine Präpp. erhalten. Ausbeute 3—5% bei 12000—15000facher Anreicherung. Die Lsg. zeigt UV-Absorption mit einem Maximum bei 265 μ ; Red. mit Cystein u. Hydro-sulfit ändert die Absorption nicht. Die Analyse des Bleisalzes ergab C 16,00, H 2,31, N 3,59, Pb 69,8%. S u. P waren nicht nachweisbar. Die Substanz ist labil in $\text{n}/10$ H_2SO_4 , aber stabil in $\text{n}/2$ oder $\text{n}/10$ NaOH . Sie wird durch HNO_3 , HOBr u. durch Behandlung mit Benzoylchlorid in alkal. Lsg. nicht zerstört. Das Co-Enzym ist sowohl für das Apoenzym der *l*(+)-Lysindecaboxylase, wie für das der *l*(-)-Tyrosindecaboxylase das gleiche. (Biochemic. J. 38, 250—56, 1944.)

JUNKMANN

A.-R. Prévot und J. Taffanel, Acetylmethylcarbinol und anaerobe Gärungen. (Vgl. Annales Fermentat. 8, [1942.] 65.) Unter den Versuchsbedingungen (Bouillon VF, 1% Glucose, 37°) sowie unter den von YANOUKI u. KARASIMA (Enzymologia [Den Haag] 11, 271) konnte in 100 untersuchten Arten niemals Acetylmethylcarbinol gefunden werden (Nachw. nach LEMORNE: Oxydation durch Eisenchlorid, Dest. des Diacetyls, Behandlung mit Hydroxylamin, Neutralisation mit Ammoniak, Zugabe von Nickelchlorid,

Auftreten eines roten Nd.). Acetylmethylcarbinol ist demnach kein obligates Prod. der anaeroben Gärung, u. das klass. Schema der Buttersäurefermentierung bedarf einer Revision. (Ann. Inst. Pasteur 68, 559—60. Nov./Dez. 1942. Inst. Pasteur, Service d'Anaerobies.)

LANGECKER

Heinz Beutin, *Zellteilung und Strahlenempfindlichkeit bei Hefezellen*. Die in der Bäckereihefe vorkommenden Heferasen zeigten eine sehr unterschiedliche Strahlenempfindlichkeit. Bes. unempfindlich waren die mycelbildenden Rassen (30 000 bis 50 000 r). Unter den der Torulagruppe angehörenden Rassen fand sich eine bes. strahlenempfindliche, die für die Verss. benutzt wurde. Das Wachstum wurde nach Bestrahlung direkt auf Traubenzuckeragar beobachtet. Degenerationserscheinungen u. Fortpflanzungsstörung traten in ihrer Intensität abhängig von der Strahlendosis stets zusammen auf. Nach 500 r in 2 Min. wurden einzelne große Zellen mit verdickter Membran gefunden, nach 2000 r in 8 Min. fanden sich Riesenzellen mit Vacuolen u. atyp. Zeileinschlüssen, nach 10 000 r in 40 Min. traten perlschnurartige Zellen u. mycelartige Zellschläuche auf. Sichtbare Schädigungen treten erst bei oder nach der Zellteilung auf. Bestrahlte ruhende Hefezellen können sich nach verschieden langer Zeit wieder erholen. Die Schädigung wird andererseits auf eine Reihe von Tochtergenerationen vererbt, um sich dann zu verlieren. Bei der Hefe findet sich jedoch nicht, wie bei anderen bisher untersuchten Zellen, ein bes. strahlenempfindliches Stadium während der Zellteilung. Wohl aber ist die Zeit, die zwischen Bestrahlung u. nächster Teilung verläuft, maßgebend für die Schädigung. Erholung tritt nur an ruhenden Zellen ein. (Strahlentherapie 70, 322—31. 16/9. 1941. Frankfurt a. M., Univ., Inst. für Strahlentherapie.)

JUNKMANN

Kenneth C. Blanchard, *Die Isolierung von p-Aminobenzoesäure aus Hefe*. Die Verss. zeigen, daß die Hefe p-Aminobenzoesäure sowohl in freier als auch in gebundener Form enthält. Über die Natur der Bindung hat man keine hinreichend genaue Kenntnis nimmt aber eine Peptidbindung an. Bei Annahme einer solchen Bindung müßte die arom. Aminogruppe in die Peptidbindung eingeschlossen sein, da diese sich erst nach der Autolyse diazotieren läßt. (J. biol. Chemistry 140, 919—26. Sept. 1941. Baltimore, The Johns Hopkins Univ., Dep. of Pharm.)

BAERTICH

Niels Nielsen, *Untersuchungen über die Antiwuchsstoffwirkung von Sulfanilamid auf Hefe*. In Ggw. optimaler Mengen der übrigen Wachststoffe (Biotin, Aneurin, Pantothen säure, Glutaminsäure) wird durch Sulfanilamid das Wachstum der Hefe stark vermindert. Diese Hemmung ist durch p-Aminobenzoesäure vollständig aufhebbar. Dadurch die Wrkg. des Sulfanilamids das Wachstum nicht vollständig unterdrückt wird sondern nur auf etwa $\frac{1}{3}$ herabgesetzt wird, ist die p-Aminobenzoesäure nicht als ein unbedingt erforderlicher Wuchsstoff für die Hefe zu betrachten. Aus der Tatsache, daß die Hemmungswrkg. des Sulfanilamids nur in Ggw. von Pantothensäure u. β -Alanin eintritt, wird geschlossen, daß p-Aminobenzoesäure nur dann als Wuchsstoff wirksam ist, wenn gleichzeitig die beiden ersteren vorhanden sind. Aneurin u. Biotin sind für die Antiwuchsstoffwrkg. des Sulfanilamids nicht erforderlich. Durch die Sulfanilamid wrkg. wird der N-Geh. der Hefe von 5 auf 8—9% erhöht. Diese Erhöhung betrifft bes. die nicht durch Trichloressigsäure fällbaren niedrigmol. N-Verbindungen. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Ser. physiol. 24, 55—60. 1944.)

JUNKMANN

Niels Nielsen und Gordon Johansen, *Über die Wuchsstoffwirkung von Aneurin und Glutaminsäure auf Hefe*. Zugabe von Aneurin (I) oder Glutaminsäure (II) zu Nährböden, die nur Biotin (III) enthalten, hat keinen Einfl. auf das Hefewachstum. β -Alanin (IV) allein zugegeben hat nur schwache Wuchsstoffwirkung. Dagegen hat Pantothensäure (V) eine starke Wirkung. Zusatz von I oder II oder noch besser von I + II verstärkt die Wrkg. von IV erheblich. Vermutlich wirken I u. II bei der Pantothensäuresynth. aus IV irgendwie mit. Den beiden Stoffen kommt jedoch noch eine weitere Wrkg. zu: durch V allein wird das Wachstum der Hefe verdoppelt, in Ggw. von I u. II jedoch versiebenfacht. Da II in weit größerer Gabe zugesetzt werden muß, als als Nährstoff assimiliert wird, wurde vermutet, daß vielleicht eine Umwandlung von II in den eigentlich für die Verstärkung der Wrkg. von V verantwortlichen Stoff, Pyrrolidincarbonsäure, erforderlich ist. Diese hatte jedoch keine Wirkung. Analog wie II wirken ferner noch Asparaginsäure, Asparagin, während Diaminoadipinsäure u. Diaminopimelinsäure keine ähnliche Wrkg. besitzen. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Ser. physiol. 24, 61—65. 1944.)

JUNKMANN

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Sarashipada Bose, *Bemerkung über die Herstellung einer ungereinigten Mannose-lösung für bakteriologische Zwecke*. Geriebene Elfenbeinmüsse (200 g) werden in 2 Liter kochender 1%ig. NaOH extrahiert u. nach $\frac{1}{2}$ Stde. filtriert u. gewaschen. Der Rück-

stand wird bei 60° getrocknet u. gemahlen. Er wird mit 110 ccm kalter 65 gew.-%ig. H₂SO₄ über Nacht stehen gelassen, dann in 1200 ccm W. aufgenommen u. 2½ Stdn. am Rückfluß gekocht. Neutralisation mit Ba(OH)₂ in der Hitze. Abtrennen des BaCO₃ + BaSO₄ u. Beseitigung eines Restes gelösten Ba durch H₂SO₄. Im Filtrat Best. der Mannose als Phenylhydrazon. Es wurden 8,5% gefunden. Bei Fermentationsverss. bewährte sich dieses Prod. ebenso wie reine Mannose. (Indian J. med. Res. 27. 73—74. Juli 1939. Kasauli, I. R. F. A., Central Res. Inst.) JUNKMANN

A. Bonnefoi und A. Audureau, *Benutzung eines Hefeautolysates für die Züchtung gewisser Bakterien*. Das Filtrat einer mit Äthylacetat bei Zimmertemp. während 4—5 Tagen autolysierten Preßhefe kann für viele Bakterien als geeigneter Grundnährboden benutzt werden. (Ann. Inst. Pasteur 68. 263—65. März 1942. Inst. Pasteur.) GIBIAN

R. M. Lodge und C. N. Hinshelwood, *Die Adaptation von Bacterium lactis aerogenes an gewisse Veränderungen des Nährmediums*. Auf einem Nährmedium aus 3,46 g KH₂PO₄, 0,038 g MgSO₄, 38,5 g Glucose u. 0,96 g Ammoniumsulfat je Liter wird entweder Glucose gegen 9,7 g Glycerin oder Ammonsulfat gegen 1,1 g Glykokoll ausgetauscht. Der Verlauf der Adaptation an die Änderung des Nährbodens wird an der Wachstumskurve verfolgt. Diese zeigt nicht den n. logarithm. Verlauf, sondern erweist sich aus 2 Stufen zusammengesetzt, wobei die Latenz der 2. Phase mit zunehmender Adaptation abnimmt. Gegenüber Glycerin verlaufen Adaptation u. Readaptation auf neuerliche Umstellung auf Glucose gleich rasch, während gegenüber Glykokoll die Readaptation langsamer als die Adaptation verläuft. Durch Abimpfung zu verschied. Zeiten während des Wachstums auf dem abgewandelten Nährboden läßt sich feststellen, daß die Adaptation vorwiegend nach der Latenzphase der 2. Wachstumsphase zustandekommt. Die Beobachtungen werden mit Ausbildg. der dem veränderten Medium entsprechenden Fermentsysteme zu erklären versucht. (Trans. Faraday Soc. 40. 571 bis 579. Dez. 1944. Oxford, Univ., Physical Chemistry Labor.) JUNKMANN

Sarashipada Bose, *Der Nährwert von Papain-Hammelbouillon*. 300 g zermahlene Hammelfleisch werden mit 5 g Papain u. 200 ccm W. bei pH 7,0 u. 60° unter dauernder Kontrolle des pH durch Zugabe von n/10 NaOH der Verdauung unterworfen. Die Best. der Aminosäuren durch Formoltitration, der oxydablen Substanz durch Permanganattitration u. des Gesamt-N nach KJELDAHL ergibt, daß alle diese Werte nach 2 Stdn. ein Maximum erreichen u. von da an konstant bleiben. Derselbe Vers. mit 2,5 g Papain ließ das Ende der Verdauung nach 3 Stdn. erkennen, wobei Gesamt-N je 100 ccm um 18 mg niedriger blieb als im 1. Versuch. Bestimmungen von Proteinen, Proteosen, Peptonen u. Rest-N zeigten, daß nach Erreichen der Konstanz der Werte der ersten beiden Versuchsreihen nur noch eine mäßige Umwandlung von Proteosen in Peptone stattfand. Das beste Wachstum von Choleravibrionen wurde auf Nährböden erzielt, die mit vollkommenen verdauten Ansätzen bereitet waren. Längere Verdauung erhöhte die Bakterienausbeute nicht weiter. (Indian J. med. Res. 27. 65—71. Juli 1939. Kasauli, I. R. F. A., Central Res. Inst.) JUNKMANN

H. Katznelson und A. G. Lochhead, *Untersuchungen mit Bacillus polymyxa*. III. Mitt. *Ernährungserfordernisse*. (II. vgl. C. 1947. 463.) 82 Stämme von Bacillus polymyxa wuchsen in einem aus anorgan. Salzen, Glucose u. Caseinhydrolysat bestehenden Medium bei 28° nur bei Zugabe von Biotin; letzterer Stoff ist also wesentlich. Thiamin beschleunigte das Wachstum einiger Stämme, hemmte jedoch andere. Pantothen säure, Nicotinsäure, Riboflavin, Pyridoxin u. Inosit waren wirkungslos. Caseinhydrolysat läßt sich einsetzen durch Harnstoff, NH₄-Sulfat u. ein Gemisch von 18 gereinigten Aminosäuren; mit wenigen Ausnahmen zeigten jedoch diese Substanzen keine so gute Wrkg. wie das Protein. KNO₃ u. Asparagin waren schlechte N-Quellen. Hefeextrakt in einem nur Glucose u. anorgan. Salze enthaltenden Medium war allen untersuchten Substanzen in der fördernden Wrkg. auf B. polymyxa überlegen. (Canad. J. Res., Sect. C 22. 273 bis 279. Dez. 1944. Ottawa, Sci. Serv., Dep. of Agric., Div. of Bact. and Dairy Res.) BEHRLE

Adrien Albert, John E. Falk und Sydney D. Rubbo, *Antibakterielle Wirkung von Arsenik*. In Ggw. von p-Aminobenzoesäure werden As-Verbb. verschied. Oxydationsstufen hinsichtlich antibakterieller Wrkg. auf eine Reihe von Bakterien geprüft. p-Aminobenzoesäure wurde zugegeben, um sulfonamidartige Wrkkg. auszuschließen. Die Arsenobenzole wurden in H₂ angewendet, um Oxydationen auszuschließen. Untersuchungen wurden *Mapharsen* (Arsenoxyd), *Acetarsol* (m-Acetyl-amino-p-oxyphenylarsensäure), *Neoarsphenamin* (N-Methylensulfoxylat von m-Amino-p-oxyarsenobenzol) u. vergleichsweise *Proflavin* u. *HgCl₂* gegen Clostridium Welchii, Streptococcus haemolyticus A, Staphylococcus aureus, Bacterium Coli u. Proteus vulgaris. Arsenoxyd war

stark wirksam u. wurde durch Thiolverb. (*Thioglykolat*) gehemmt, Acetarsol war unwirksam u. Arsenobenzol nur schwach wirksam. In der Größenordnung entsprach die Wrkg. von Arsenoxyd der Hg- u. Proflavinwirkung. An eine klin. Verwendbarkeit von Arsenoxyd bei Staphylokokkeninfektionen wird gedacht, da es nur dem *Penicillin*, *Merthiolat* u. *Krystalviolett* unterlegen ist. Die Verss. bekräftigen die Theorien von VOEGTLIN u. FILDERS hinsichtlich der Desinfektionswrkg. von Arsenikalien bzw. Mercurialien. (*Nature* [London] 153. 712—13. 10/6. 1944. Sydney, Univ. u. Melbourne, Univ.)

JUNKMANN

H. Kliewe und K. Rabe, *Baktericide Eigenschaften des Indicans und ihre Bedeutung für den Organismus*. 5%ig. Indicanlg. tötet Staphylokokken in 48, Typhusbacillen in 24 Stdn. ab. 0,1 mg%ig. Lsgg. in W. töten Staphylokokken in 144, Typhusbacillen in 96 Stdn. ab. Höhere Konz. tun dies entsprechend rascher. In NaCl-Lsg. war das Ergebnis ähnlich. Auch auf Bouillon ließ sich eine entwicklungshemmende u. keimtötende Wrkg. des Indicans nachweisen. Tuberkelbacillen nehmen aus 5 oder 2,5%ig. Indicanlg. dieses auf u. färben sich durch Indigobldg. blau. Da Bienenwachs in Indicanlg. sich ebenfalls blau färbt, wird an eine Beteiligung der Wachshülle der Tuberkelbacillen gedacht. Die Verimpfung von indicanbehandelten Tuberkelbacillen auf Meer-schweinchen zeigte je nach der angewendeten Indicankonz. u. der Dauer ihrer Einw. verschied. stark abgeschwächte oder aufgehobene Pathogenität. Es wird vermutet, daß die gepaarten Darmgifte vielleicht physiologischerweise eine antibakterielle Funktion besitzen. Es wäre dies dann eine Teilercheinung der Symbiose Darmilora u. Wirt. (*Z. Immunitätsforsch. exp. Therap.* 102. 313—23. 10/12. 1942. Gießen, Hess. Unters.-Amt für Infektionskrankheiten.)

JUNKMANN

K. Roeleke und Herm. Ph. Reichel, *Über die baktericide Wirkung von Seifen*. Salze niederer Fettsäuren haben gegen *Bacterium typhi* keine Desinfektionswirkung. Von C₇ an ist mit steigender Anzahl der C-Atome eine zunehmende Stärke der Desinfektionswrkg. festzustellen, die bei den Fettsäuren mit 12 C-Atomen ein Optimum zeigt u. von da mit weiter steigender C-Zahl wieder abnimmt. Die Wrkg. von *Palmitinsäure* u. *Stearinsäure* ist schon sehr gering. *Ölsaures Kali*, *ricinosaures Kali*, *Trioxypalmitinsaures Kali*, *Sapo medicatus* u. *Ricinusöl-Kaliseife* hatten keine, *linolensaures Kali* u. *Sapo kalinus* eine angedeutete Desinfektionswirkung. *Naphthinsaures Kali* war stark, *Tallöl-* u. *Kolophoniumseifen* schwach wirksam. Auch in Verss. an *Coli* wird bestätigt, daß die Fettsäuresalze mit 8—14 C-Atomen die beste Desinfektionswrkg. haben, während kürzere oder längere Ketten schwächer wirksam sind. Die Wrkg. von *p-Clor-m-kresol* wird durch Zusatz der Salze niederer Fettsäuren höchstens unwesentlich beeinflusst, die gesätt. Fettsäuren mit 8—14 C-Atomen erhöhen jedoch seine Desinfektionswrkg. in um so höherem Maße, in je höherer Konz. sie zugegeben werden. Bei anderen Seifen wird durch Erhöhung des Zusatzes die anfängliche Verstärkung in eine Abschwächung verwandelt. Nur die Seifen der Naphthensäure u. des Kolophoniums zeigen ebenfalls keine Abschwächung bei Erhöhung des Zusatzes. Die Beobachtungen lassen schließen, daß es möglich ist, baktericide Seifen herzustellen u. daß Angaben über die Desinfektionswrkg. von Phenolen (analog verhielten sich *Phenol*, *p-Chlorphenol*, *Pentachlorphenol*, *m-Kresol*) in Seifenlg. ohne Angabe von Art u. Konz. der Seife u. des Mischungsverhältnisses nicht eindeutig sind. (*Z. Hyg. Infekt.-Krankh.* 125. 666—78. 1944. Heidelberg, Univ., Hygien. Inst.)

JUNKMANN

Hans Hompesch, *Über die Wirkung von Sulfonamiden auf die Diphtheriebacillen*. Die Wrkg. einer Reihe von Sulfonamiden wurde in Verdünnungsreihen auf Rindfleischbouillon (500 g Rindfleisch, 10 g Pepton, 5 g NaCl, W. ad 1000) vergleichend untersucht, wobei je ein Gravis-, Mitis- u. Intermediusstamm verwendet wurden. *Globucid* u. *Albucid* waren gegen Intermedius noch mol./500000 wirksam, gegen Gravis u. Mitis waren sie weniger wirksam (mol./100000 bzw. mol./1000 bzw. mol./100). *Uliron*, *Neouliron* u. *Cibazol* wirkten gegen alle 3 Typen mol./100000. *Eleudron* war bei Mitis nur mol./50000 wirksam. *Eubasin* wirkte gegen Intermedius ebenso stark, gegen Gravis u. Mitis war *Sulfapyridin* mol./10000, *Eubasin* mol./1000 wirksam. *Prontalbin* hemmte alle 3 Typen mol./1000, *Prontosil* Mitis mol./500, die übrigen nicht. *Tibatrin* war mol./50 unwirksam. *p-Aminobenzoesäure* antagonismus war nachweisbar. Die wirksamen Konz. u. die Tatsache, daß auch noch in Ggw. bestimmter *p-Aminobenzoesäure*-konz. Wirksamkeit nachgewiesen werden kann, lassen an eine therapeut. Anwendungsmöglichkeit von Sulfonamiden bei Diphtherie denken. (*Z. Immunitätsforsch. exp. Therap.* 104. 56—67. 18/11. 1943. Gelsenkirchen, Hygien. Inst. des Ruhrgebiets u. Kiel, Preuß. Vers.- u. Forschungsanst. für Milchwirtschaft, Bakteriolog. Inst.)

JUNKMANN

Kurt Liebermeister, *Die Wirkung von Sulfonamid auf hämolytische Staphylokokken*. In Verss. auf Blutagarplatten wird gezeigt, daß verschied. Staphylokokken-

stämme sehr verschied. stark auf Sulfonamide ansprechen. Extrakte aus Staphylokokken oder Autolysate enthielten jedoch keinen an Staphylokokken oder auch den empfindlicheren Gonokokken nachweisbaren Antisulfanilamidfaktor. Es wird daher angenommen, daß die Resistenz bestimmter Staphylokokkenstämme nicht auf dem Vorhandensein von *p*-Aminobenzoesäure beruhen kann. Es werden weiter die morpholog. Veränderungen von Staphylokokken u. Streptokokken unter *Cibazoleinw.* geschildert, die sich in Vergrößerung, abweichendem färber. Verh., bes. bei der Färbung mit *Protosil solubile*, Ausbleiben der Teilung u. Differenzierung des Zellinhaltes äußern. Novocainzusatz macht diese morpholog. Veränderungen teilweise rückgängig u. läßt in den Kulturen neuerlich lebhaft Teilung der Keime eintreten. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 103. 439—49. 25/10. 1943. München, Univ., Chirurg. Klinik.) JUNKMANN

G. Ivánovics, *Bakteriostatische Wirkung verschiedener Sulfanilamidderivate auf den Streptococcus hämolyticus*. Auf einem synthet. Nährboden aus Caseinhydrolysat, Glucose, Salzen u. Ergänzung durch Nicotinsäureamid, Aneurin, Adermin, Cystin, Tryptophan u. Ca-Pantothemat wird an einem u. demselben mäusepathogenen Stamm von *Streptococcus hämolyticus* („Lily Williams“ von Professor COLBERG) unter genau gleichen Bedingungen die antibakterielle Wirksamkeit verschied. Stoffe verglichen. Ermittelt wurden die geringste mol. wirksame Konz. u. der Grad der Hemmbarkeit der Wrkg. durch *p*-Aminobenzoesäure. Die Ergebnisse werden den aus der Literatur bekannten therapeut. Wirksamkeiten gegenüber der Streptokokkeninfektion der Maus gegenübergestellt. Es besteht hier nur ein partieller Parallelismus. Nachstehend wird die geringste mol. wirksame Konz. der einzelnen Verb. aufgeführt: 4-Aminobenzolsulfo-4'-nitroanilid 1/332000, 2-Sulfanilamido-4-methylthiazol 1/290000, 2-Sulfanilamido-4-phenyl-5-methylthiazol 1/280000, 2-Sulfanilamido-5-sulfamidopyridin 1/145000, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon 1/145000, 2-Sulfanilamido-4-methylpyrimidin 1/97000, 2-Sulfanilamidopyridin 1/82000, 2-Sulfanilamidothiazolin 1/65000, Albucid 1/64000, 4-Aminobenzolsulfo-4'-aminoanilid 1/58000, 4-Aminobenzolsulfo-2'-carboxyanilid 1/47000, Uliron 1/47000, 4-Aminobenzolsulfo-2'-oxyanilid 1/46000, 4-Aminobenzolsulfoanilid 1/45000, 4-Aminobenzolsulfo-2'-chloranilid 1/42000, 4-Aminobenzolsulfo-2'-methylanilid 1/28000, 4-Aminobenzolsulfo-4'-oxyanilid 1/28000, Sulfanilamid 1/22000, 4-Aminobenzolsulfo-3'-carboxyanilid 1/18000, Sulfaguandin 1/13000, 4-Aminobenzolsulfo-4'-carboxyanilid 1/6200, Sulfanilsäure 1/3990, 4-Aminobenzolsulfo-4'-oxy-5'-carboxyanilid 1/3300, 4-Aminobenzolsulfoaminoessigsäure 1/1430, 4-Aminobenzolsulfo-β-aminopropionsäure 1/1400, 4-Aminobenzolsulfoaminoäthansulfonsäure-HCl 1/1100, Marfanil 1/1000, 4,4'-Dioxydiphenylsulfon 1/1000, 4-Aminobenzolsulfo-α-aminopropionsäure 1/1000, Succinylsulfapyridin 1/1000, 4,4'-Diacetylaminodiphenylsulfon > 1/5000, Disulfanilimid > 1/2500, Protosil solubile > 1/500, Acetylsulfanilamid > 1/500, Succinylsulfanilamid > 1/500, 4-Aminobenzamid > 1/500, 4-Nitrobenzoesäure > 1/500, 4-Nitrobenzamid > 1/500. Der in der Literatur mit 107—108° angegebene F. von 4-Aminobenzolsulfo-di-α-aminopropionsäure wird mit 154—155° gefunden. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 103. 469—93. 25/10. 1943. Szeged, Ungarn, Univ., Inst. für allg. Pathol. u. Hygiene.) JUNKMANN

G. Ivánovics und L. Vargha, *Über die biologische Bedeutung und Synthese von Sulfonsäure-Analoga der Pimelinsäure*. An gewissen Diphtheriestämmen wurde eine wachstumsfördernde Wrkg. der Pimelinsäure beobachtet, die auch aus Leberautolysat u. Kuhharn isoliert worden ist. Um einen Einblick zu erhalten, ob diese Säure wichtigen accessor. Charakter besitzt, wurde versucht, ob sich mit Schwefelanalogen eine hemmende Wrkg. etwa im Sinne der „Antivitamin“ erreichen läßt. Geprüft wurden: *n*-Pentan-1,5-disulfonsäure, *n*-Pentan-1,5-disulfamid, -Sulfo-*n*-capronsäure, ϵ -Sulfamido-*n*-capronsäure. Eine hemmende Wrkg. auf das Wachstum von Bakterienstämmen konnte selbst in hohen Konz. nicht nachgewiesen werden. Es wird darauf hingewiesen, daß nach neueren Unters. durch Pimelinsäure die Biotinsynth. in der Zelle erleichtert wird. Pentamethylen-1,5-disulfodimethylamid, $C_5H_{22}O_4N_2S_2$, aus Pentamethylen-1,5-disulfchlorid u. Dimethylamin, F. 86°. ϵ -Mercapto-*n*-capronsäure, $C_6H_{12}O_2S$ aus ϵ -Brom-*n*-capronsäure u. Kaliumhydrogensulfid in W., Kp.₁₃ 155—157°. *n*-Capronsäure- ϵ , ϵ' -disulfid, $C_{12}H_{22}O_4S_2$, aus der vorigen durch Behandlung mit Cl_2 in W., F. 83°, oder mit H_2O_2 in alkal. Lösung. *n*-Capronsäure- ϵ -isothiobarbamidhydrochlorid, $C_7H_{15}O_2N_2ClS$, aus ϵ -Brom-*n*-capronsäure u. Thiobarbamid in Amylalkohol bei 140—150° in 3 Stdn. über das Hydrobromid, ölige freie Base, verd. HCl-Zusatz, F. 106°. *n*-Capronsäure- ϵ -sulfchlorid, $C_6H_{11}O_4ClS$, aus -Mercapto-*n*-capronsäure in Eisessig u. Sättigung mit Cl_2 bei 15° in 3 Stdn., F. 58°, oder aus dem Thiobarbamid u. Cl_2 in W. bei 15°. Dinatriumsalz der ϵ -Sulfo-*n*-capronsäure, $C_6H_{10}O_2SN_2$, aus dem vorigen durch Kochen mit W. in 2 Stdn. u. NaOH, F. > 250°. *n*-Capronsäure- ϵ -sulfamid, $C_6H_{13}O_4NS$, aus *n*-Capronsäure- ϵ -

sulfochlorid u. konz. NH_3 ; farblose Krystalle, F. 105° . *Na-Salz*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NSNa}$, aus dem vorigen mit NaOH . *n-Capronsäure- ϵ -sulfo*dimethylamid, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NS}$, aus *n-Capronsäure- ϵ -sulfochlorid* u. Dimethylaminlg., Ansäuern mit HCl , F. 94° . Durchführung u. Einzelergebnisse der bakteriolog. Verss. im Original. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 281, 156—62. 1/11. 1944. Szeged, Univ., Allg. patholog. u. bakteriolog. Inst. u. Kolozsvár, Univ., Organ.-Chem. Inst.)

HEYNS

A. J. Kluyver und A. Mantén, *Einige Beobachtungen über den Stoffwechsel von molekularem Wasserstoff oxydierenden Bakterien*. In Anreicherungsverss. konnten 4 Stämme autotropher Bakterien isoliert werden, von denen einer sich als ident. mit *Hydrogenomonas flava* NIKLEWSKI u. für die beabsichtigten Unterss. geeignet erwies. Nur unter streng autotrophen Bedingungen in Ggw. von 80% H_2 u. 20% O_2 zeigte diese Kultur in WARBURG-Verss. einen Gasverbrauch, der jedoch nach 30—90 Min. zum Stillstand kam u. durch Zusatz organ. Materials nicht zu reaktivieren war. In einer Atmosphäre von 50% N_2 , 42% H_2 u. nur 8% O_2 wurden jedoch befriedigende Resultate erhalten. Der Gasverbrauch war dabei in Abwesenheit von organ. Substrat (Lactat) 40—50mal größer als bei Ggw. des organ. H-Donators in Luft. In der H_2 -Atmosphäre wird jedoch der Gasverbrauch durch Zugabe von Lactat ebenfalls erhöht. Zugabe von Lactat in H_2 erhöht dabei die Oxydation mehr u. für längere Zeit als in Luft. Daraus wird geschlossen, daß in den Bakterien ein selbständiges katalyt. Syst. für die H_2 -Oxydation vorhanden ist, das durch Zugabe von Lactat gefördert wird. Bestimmungen des respirator. Quotienten ergeben, daß in Ggw. von Lactat neben der Oxydation des H_2 auch eine Oxydation des Lactats stattfindet. Eine Red. von CO_2 in H_2 konnte durch die Bakterien nicht durchgeführt werden. Gasverbrauch trat in diesen Verss. mit Bicarbonat als Substrat erst ein, wenn O_2 zugesetzt wurde. Aus den Verss. wird geschlossen, daß bei *Hydrogenomonas flava* neben dem n. Respirationsyst. ein H_2 oxydierendes u. von ersterem unabhängiges Syst. anzunehmen ist. Letzteres kommt nur unter streng autotrophen Verhältnissen zur Geltung u. gerät unter heterotrophen Bedingungen in Verlust. Eine autotrophe Verwertung von CO_2 findet in Abwesenheit von O_2 nicht statt. Die Theorie einer prim. Rk. zwischen CO_2 u. H_2 ist daher abzulehnen. (Antonie van Leeuwenhoek 8. 71—85. 1942. Delft, Technical Univ., Labor. of Microbiol.)

JUNKMANN

H. G. Wood, C. H. Werkman, Allan Hemingway und A. O. Nier, *Die Stellung des Kohlendioxyd-Kohlenstoffs in der Bernsteinsäure, die bakteriell synthetisiert wurde*. Vf. konnten beweisen, daß bei bakteriell synthetisierter Bernsteinsäure das fixierte CO_2 , das durch ^{13}C kenntlich gemacht wurde, ausschließlich aus der Carboxylgruppe der Säure entsteht. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit dem Gedanken der Vf., daß CO_2 durch Vereinigung mit Brenztraubensäure fixiert wird. (J. biol. Chemistry 139, 377—81. Mai 1941. Minneapolis, Univ., Dep. of physiol. Chem. and Physics.)

BAERTICH

André Lwoff und Madeleine Morel, *Die Wirkung von Vitamin C auf die Vermehrung von Proteus vulgaris*. Die antibiot. Wirksamkeit von Vitamin C gegenüber Prot. vulg., wie auch gegen B. subtilis u. coli in vitro ist zurückzuführen auf die Bldg. von H_2O_2 bei seiner Oxydation. Sie verschwindet bei deren Unterbindung infolge Abwesenheit von Sauerstoff oder bei Zerstörung des gebildeten H_2O_2 durch Katalase, Peroxydase, Eisensalze oder hohe Peptonosen (Oberflächenwirkung?). (Ann. Inst. Pasteur 68. 255—58. März 1942. Inst. Pasteur.)

GIBIAN

J. L. Hamilton Paterson, R. R. Race und G. L. Taylor, *Ein Fall von Isoagglutinin anti M beim Menschen*. Bericht über den Nachw. von Isoagglutinin anti M bei einer Frau von 28 Jahren im 4. Schwangerschaftsmonat. Dieses höchst seltene Vorkommnis erschwert die Auffindung geeigneter Blutspender für derartige Fälle. (Brit. med. J. 1942. II. 37—38. Juli. Edgware, Redhill County Hosp. u. Cambridge, Galton Labor., Dep. of Pathol.)

JUNKMANN

Gerhard Löhlein, *Über Änderung der Eiweißstruktur des Pferdeserums unter dem Einfluß der Immunisierung*. Nephelometr. Unterss. an Pferdeseren mit der von SCHMITZ u. WULKOW (vgl. Biochem. Z. 245. [1932.] 409) beschriebenen Ammonsulfatfällungsmeth. unter Verwendung des dafür bes. geeigneten Leifo. Die Zunahme des Globulinanteils nach Immunisierung mit Pararäuschbrand, Tetanus, Diphtherie, Meningokokken, Rotlauf u. Streptokokken u. das Deutlicherwerden dieser Veränderung mit zunehmendem Antitoxintiter waren eindeutig nachweisbar. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 102, 189—99. 23/9. 1942. Marburg a. d. Lahn, Inst. für exper. Therapie „Emil von Behring“.)

JUNKMANN

Amilcare Zironi, *Haptene aus Mikrobenantigenen bei der Behandlung von Infektionen*. Es werden die theoret. Möglichkeiten einer Verwendung von Haptenen zur

Behandlung infektiöser Erkrankungen besprochen. Vf. hat das *Vi-Hapten* u. das *Vi-Antigen* von Typhusbacillen zu einem Präp. vereinigt u. damit in klin. Verss. erfolgversprechende Resultate erhalten. Das Präp. erwies sich als weniger tox., aber ebensogut wirksam wie n. oder mit Formol behandelte Vollvaccinen. Die allg. Anwendbarkeit eines derartigen Behandlungsprinzips wird diskutiert. Die Erklärungsmöglichkeiten der Wirkungsweise dieser Behandlung werden besprochen, wobei eine allg. Schockwrkg. als unwahrscheinlich abgelehnt wird. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 104, 19—30. 18/11. 1943. Mailand, Serotherapeut. Inst. „Serafino Belfanti“.)

JUNKMANN

Maylis Guillaumie, *Bestimmung des Antitoxizitätstiters der Antiseren von Perfringens, septischen Vibrionen, von Histolyticus und Oedematiens. Darstellung, Austestung und Eigenschaften der entsprechenden Toxine*. V. Mitt. *Toxin und Antitoxin des B. oedematiens*. (Vgl. Ann. Inst. Pasteur 67, [1941.] 112). Es werden die Bedingungen angegeben, unter denen die besten Oedematiens-toxinpräp. gewonnen werden können. Die Gleichwertigkeit der subcutanen u. i. v. -Injektion bei der Maus als Testmeth. wird nachgewiesen. Mit zwei Standardseren werden verschied. Toxinpräp. ausgetestet, wobei festgestellt wird, daß die internationale Einheit um den Faktor 10 größer ist als die nationale französische. Die durch Austesten gegen verschied. Oedematiens-toxine gewonnenen Titerwerte eines Antiserums schwanken durchschnittlich um nicht mehr als 10%. Es werden die bisherigen Methoden u. Ergebnisse der Austitrierung von Perfringens-, Oedematiens-, sept. Vibrionen- u. Histolyticus-Antiseren krit. zusammengestellt. Bei Anwendung einer Standardtestmeth. können reproduzierbare Werte erhalten werden, deren Genauigkeit jedoch in der oben angegebenen Reihenfolge für die verschied. Seren ansteigt. (Ann. Inst. Pasteur 68, 202—25. März 1942. Inst. Pasteur.)

GIBIAN

Maylis Guillaumie, *Einige Beobachtungen über die hämolytischen Eigenschaften der Perfringens- und Histolyticustoxine. Wirkung verschiedener Sera und des Sulfamids auf diese Toxine*. Die hämolyt. Aktivität des Histolyticustoxins verschwindet nach einigen Wochen bei 2°, im Gegensatz zum Perfringentoxin irreversibel durch Cystein oder Natriumhydrosulfid. Perfringensantiserum ist fähig, die hämolyt. Wrkg. des Histolyticustoxins aufzuheben; umgekehrt wirkt Histolyticusantiserum weniger antihämolyt. als Perfringensantiserum u. kann das Perfringentoxin nicht völlig neutralisieren. Der antihämolyt. Titer eines Serums ist unabhängig vom Oxydations- oder Reduktionsgrad des als Standard benutzten Perfringentoxins. Letzteres ist nach einmal erfolgter Neutralisation durch Serum nicht mehr reaktivierbar mittels Cystein. Auch höhere Dosen von p-Aminobenzolsulfonamid vermindern die hämolyt. Wirksamkeit von Perfringens- u. Histolyticustoxin nicht. (Ann. Inst. Pasteur 68, 84—89. Jan. 1942. Inst. Pasteur.)

GIBIAN

H. Peterson und Th. Kōivastik, *Von der Toxizität des Kreuzottern- (Vipera berus berus-) Serums und seine antitoxischen Eigenschaften bezüglich homologer und heterologer Schlangengifte*. Am Kaninchen sind 4,0, an der Taube 1,0, am Meerschweinchen 4,0 (subcutan), an der Maus 0,1 ccm frisches Kreuzotternserum intravenös tödlich. Ein Jahr im Kühlraum gelagertes Serum hat seine Giftigkeit verloren. 15 Min. Erhitzen auf 56° hebt die Giftwrkg. auf. SEITZ-Filtration beseitigt die Giftigkeit nicht. Immunserum gegen Kreuzotterngift schützt nicht vor der Giftwrkg. ihres Serums. Im Serum der Kreuzotter ließ sich ein Antitoxin gegen ihr homologes Toxin, nicht aber ein solches gegen das Gift von *Vipera aspis* oder *ammodytes* nachweisen. Damit ist die Immunität der Kreuzotter gegen Bisse von Artgenossen teilweise erklärt. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 102, 324—31. 10/12. 1942. Dorpat, Staatl. Seruminst.)

JUNKMANN

Gaston Ramon, Germaine Amoureux und Jaques Pochon, *Über die Herstellung von Mikrobotoxinen mittels eines neuen Kulturmilieus auf der Basis der Papainverdauung von Fleisch. Anwendung für die Gewinnung von Diphtherietoxin, das zur Herstellung entsprechenden Anatoxins bestimmt ist*. Während bisher zur Gewinnung von Diphtherietoxin ein Macerat von Kalbfleisch verwendet worden war, dem mit Pepsin hydrolysiertes Schweinemagen zugesetzt wurde, ging man zur Verwendung von Pferdefleisch, das mit Papain verdaut wurde (4kg Fleisch, 18 Liter W. u. 36g Papain) über. Die so gewonnene Bouillon eignet sich auch zur Herst. von formalisierten Toxinen. (Ann. Inst. Pasteur 68, 162—66. Febr. 1942. Inst. Pasteur, Annexe de Garches.)

LANGBECKER

A. Illényi und L. Dombos Kátó, *Die Wirkung des Pilocarpins auf die Bildung des Perfringensantitoxins*. Die Antitoxinbildg. nach intravenöser Injektion der halben tödlichen Dosis Perfringentoxin an Kaninchen wird durch gleichzeitige Injektion von 1 ccm 1%ig. Pilocarpin subcutan erhöht. 1 ccm Serum der mit Pilocarpin behandelten Tiere neutralisierte im Mäusevers. 0,76 mg Toxin gegenüber 0,38 mg bei den Kontrollen.

(Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 102. 186—89. 23/9. 1942. Budapest, Peter-Pazmány-Univ., Inst. für allg. Pathologie u. Bakteriologie.) JUNKMANN

Johs. Ipsen, *Systematische und zufällige Fehlerquellen bei Messung kleiner Antitoxinmengen*. I. Mitt. *Tetanusantitoxin*. Durch Zusatz von Pepton oder unspezif. Serumprotein zu den Verdünnungen von Tetanustoxin wird ein systemat. Fehler, der durch Verdünnen mit Pufferlsg. entsteht u. der eine schwächere Wrkg. vortäuschen würde, ausgeschaltet. Es wird eine Titrationsmeth. von Tetanustoxin unter Verwendung von nur 4 Mäusen beschrieben. Die Meßfehler der Meth. werden berechnet u. durch den Vers. bestätigt. Sie sind nicht größer als bei den bisher üblichen Methoden. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 102. 347—68. 10/12. 1942. Kopenhagen, Statens Serum Inst.) JUNKMANN

Johannes Ipsen, *Systematische und zufällige Fehlerquellen bei Messung kleiner Antitoxinmengen*. II. Mitt. *Diphtherieantitoxin*. (I. vgl. vorst. Ref.) Verdünnung mit Peptonlsg. spielt bei Titration von Diphtherietoxin keine so große Rolle wie bei der Titration von Tetanustoxin. Es wird eine geeignete Ablesetechnik beschrieben, mit der geradlinige Dosiswirkungskurven bei der Injektion abgestufter Toxin- bzw. Antitoxindosen erhalten werden können, die es gestatten, sämtliche Rkk. für die Auswertung zu benutzen. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 102. 369—84. 10/12. 1942.) JUNKMANN

Keiji Uehikura, *Titration von Diphtherietoxin mit Hähnerembryonen*. 9 Tage alte befruchtete u. bebrütete Hühnereier lassen sich zur Titration von Diphtherietoxin verwenden. Dies geschah durch Ermittlung der mittleren tödlichen Dosis nach Injektion abgestufter Mengen Toxin jeweils in 0,1 ccm in die Chorioallantois. Die Beobachtungszeit wurde auf 4 Tage begrenzt. Erkrankung u. Tod des Embryo können durch Durchleuchtung verfolgt werden. Untersucht wurden 4 verschied. Toxine. Das Verhältnis ihrer Wirksamkeit entsprach den an Meerschweinchen titrierten Werten. Die absol. Werte der Wirksamkeit waren jedoch durchschnittlich 1,75mal höher als bei Meerschweinchen. Auch die Neutralisation des Toxins durch Antiserum kann an den Hühnereiern verfolgt werden. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto 23. 217—23. 30/5. 1940. Kyoto, Imp. Univ., Microbiol. Inst.) JUNKMANN

Keiji Uchikura, *Variabilität von Diphtherietoxin*. II. Mitt. *Eine vergleichende Analyse des Schutzwertes der homologen Antitoxine mit den heterogenen Antitoxinen*. (Vgl. vorst. Ref.) Von Gravis-, Mitis- u. Intermediusstämmen des Diphtheriebacillus wurden Formoltoxide hergestellt u. mit Hilfedieser Toxide Kaninchenimmunisiert. Die erhaltenen Antisera wurden an der Kaninchenhaut titriert. 1 ccm enthielt bei Gravis 0,4, bei Mitis 0,25 u. bei Intermedius 0,2 Einheiten Antitoxin. Im Neutralisationsvers. an der Kaninchenhaut war die Neutralisationswrkg. der 3 Sera gegenüber den 3 verschied. Toxinen Einheit für Einheit gleich. Es wird daher geschlossen, daß alle Diphtheriebacillenstämmen dasselbe Toxin produzieren. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto 23. 224—32. 30/5. 1940.) JUNKMANN

Keiji Uchikura, *Variabilität von Diphtherietoxin*. III. Mitt. *Die toxische Wirkung verschiedener Toxine auf Küken*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Wrkg. der Injektion von Kulturfiltraten von Gravis-, Mitis- u. Intermediusstamm des Diphtheriebacillus an 10 Tage alten Küken wird quantitativ verfolgt. Die Entw. der zuerst an der Seite der Injektion, später auch an der anderen Seite auftretenden Lähmungen wird in ihrem zeitlichen Verlauf studiert, u. die Beziehungen zwischen Dosierung u. Wrkg. an Tiergruppen, die mit abgestuften Gaben behandelt wurden, werden analysiert. Es ergibt sich, daß bei den 3 untersuchten Formen des Diphtheriebacillus kaum Unterschiede in der Qualität der Toxinwrkg. bestehen, sondern daß sich die 3 Toxine nur quantitativ unterscheiden. Die Toxine der verschied. Stämme werden in ihrer Wrkg. auch in diesen Verss. in vivo sowohl durch die homologen, wie durch die heterologen Antisera antagonist. beeinflußt. Es ist demnach jedes beliebige Diphtherieantitoxin zu Prophylaxe u. Therapie jeder beliebigen Form von Diphtherie geeignet. Es wird betont, daß zwischen Virulenz u. der Intensität der Toxinbildg. der einzelnen Diphtheriebacillenstämmen keine direkte Beziehung besteht. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto 23. 233—49. 30/5. 1940.) JUNKMANN

J. Vajda, *Die Wirkung von Immunsera auf das Steigvermögen der Bakterien in einem Capillarsystem*. Nach kurzen Vorbemerkungen über das Steigvermögen von Bakteriensuspensionen in Capillaren wird über eigene Verss. mit Typhusbacillen berichtet. In die Bakteriensuspension wurde ein 20 cm langer u. 2 cm breiter Filtrierpapierstreifen $\frac{1}{2}$ cm tief eingehängt. Nach 30 Min. wurde der eintauchende Teil weggeschnitten u. der Streifen auf einer Agarplatte abgedrückt, deren Bebrütung dann die Steighöhe der Bakterien erkennen ließ. Zusatz von Typhusimmunsereum in fallenden Konz. bewirkte bis zu einer Verdünnung 1:2000 zunehmende Verminderung der

Steighöhe, bei weiterer Verdünnung nahm diese Wrkg. ab. Paratyphus A u. B u. Colibacillen werden durch Typhusimmenserum (von immunisierten Kaninchen) in ihrem Steigvermögen nicht beeinflusst, während sich GÄRTNER-Bacillen dem Typhusimmenserum gegenüber ähnlich wie Typhusbacillen verhalten. Mit homologen Seren reagierten auch Paratyphusbacillen ebenso wie Typhusbacillen. Auf diesem Verh. kann ein Differenzierungsverf. aufgebaut werden, das 2—3mal empfindlicher als die Agglutination ist. Es wird angenommen, daß die Fixierung der Antikörper durch die Bakterien deren negative Ladung vermindert u. daß dadurch die Verminderung der Steighöhen zu erklären ist. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 104, 51—55. 18/II. 1943. Budapest, Kgl. ung. Péter-Pázmány-Univ., Inst. für allg. Pathologie u. Bakteriologie.)

JUNKMANN

W. M. Stanley und Thomas F. Anderson, *Eine Untersuchung gereinigter Viren mit dem Elektronenmikroskop*. Zusammenfassende Arbeit. (J. biol. Chemistry 139, 325—38. Mai 1941. Camden, Labor. of the Radio Corp. of America, Dep. of Animal and Plant Pathol.)

BAERTICH

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

F. E. Denny, *Neuere Forschungsergebnisse aus der Botanik*. Fortschrittsbericht an Hand von 46 Literaturangaben. (News Edit., Amer. chem. Soc. 18, 59—63. 25/1. 1940. Yonkers, N. Y., Boyce Thompson Inst. for Plant Res., Inc.)

KALIX

Didier Bertrand, *Untersuchungen über das Vanadin bei den Pflanzen*. Nach Analyse einer sehr großen Anzahl Pflanzen wird in allen normalerweise Vanadin gefunden in der Größenordnung von durchschnittlich 1 mg/kg Trockensubstanz. (Ann. Inst. Pasteur 68, 58—68. Jan. 1942. Inst. Pasteur.)

GIBIAN

F. C. Jacoby und F. Wokes, *Carotin und Lycopin in Hagebutten und anderen Früchten*. Beschreibung einer Meth. zur Extraktion u. Best. von Carotin neben Lycopin, die auf der Extraktion mit einem Gemisch Aceton-PAe., Auswaschen des Acetons u. chromatograph. Trennung der Farbstoffe u. colorimetr. Best. beruht. In verschied. Rosenarten wurde der Carotingeh. des Fruchtfleisches der Hagebutten bei Herkunft aus Durham zwischen 74 u. 187 γ je g, bei Herkunft aus Kew zwischen 41 u. 671 γ je g gefunden, der Lycopingeh. zwischen 101 u. 834 bzw. 94 u. 657 γ je g. Der Carotingeh. war nicht abhängig von der geograph. Breitenlage des Vork. der Pflanzen. Er war auch unabhängig von dem davon abhängigen Vitamin C-Geh. (340—1260 mg%). Die biolog. Auswertung bestätigte den chem. Befund in einer getrockneten Probe. Die Meth. war auch auf Tomaten u. Beeren von Solanum dulcamara anwendbar. Erstere enthielten 73 γ Carotin je g in der Schale u. 7 γ im Fleisch bzw. 416 u. 33 γ Lycopin, letztere enthielten 6 γ Carotin u. 103 γ Lycopin je g. (Biochem. J. 38, 279—82. 1944. King's Langley, Herts., Ovaltine Res. Labor.)

JUNKMANN

H. S. Rooke, J. H. Bushill, L. H. Lampitt und E. M. Jackson, *Solanin, ein Glucosid der Kartoffel*. I. Mitt. *Seine Isolierung und Bestimmung*. Dem Solanin wird zur Zeit die empir. Formel $C_{45}H_{78}O_{16}N$ zugeschrieben u. dem freien Alkaloid Solanidin die Formel $C_{27}H_{48}ON$. Solanidin hat eine Steroidstruktur u. enthält sek. Alkohol- u. tert. N-Gruppen. Zur Reindarst. dieser Verb. wurde das nach PFANKUCH (Biochem. Z. 295. [1937.] 44; C. 1938. I. 2225) gewonnene Rohsolanin benutzt. Es wird zunächst mehrere Male in verd. Essigsäure gelöst u. mit NH_3 wieder ausgefällt, bis an Stelle des halbkoll. Prod. ein gut filtrierbarer Nd. entstanden ist. Da dieser noch anorgan. Verunreinigungen enthält, wird er nach Trocknung bei 100° solange mit heißem Amylalkohol extrahiert, bis der Rückstand mit H_2SO_4 + Formaldehyd keine Färbung mehr gibt. Der Extrakt wird im Vakuum eingedampft, bis ein Gel entsteht. Dies wird mit 0,2% Essigsäure gelöst, der Rest Amylalkohol abgedampft u. NH_3 zugesetzt. Bei Erwärmung bildet sich ein flockiger Nd., den man abzentrifugiert, eine Nacht bei 5° stehen läßt u. dann bei 100° trocknet. Das Prod. hat nunmehr einen F. von 235° u. enthält noch etwas Solanidin. Um es davon zu befreien, wird es mit Aceton extrahiert u. aus A. umkristallisiert. Nach Trocknung bei 100° beträgt der F. nun 280° (leichte Zers.). Um aus diesem reinsten Solanin das freie Alkaloid Solanidin zu gewinnen, löst man 0,1 g davon in 100 ccm 2,5% HCl u. hydrolysiert durch 1 std. Erhitzen im kochenden Wasserbad. Nach Abkühlung wird NH_3 zugesetzt, worauf Solanidin langsam ausflockt. Man läßt das Ganze über Nacht bei 4° stehen, filtriert, wäscht den Nd. mit 2% NH_3 u. kryst. aus A. um. Beide Verb. geben neben zahlreichen anderen Farbkr. mit H_2SO_4 + Formaldehyd eine intensive purpurrote Färbung, deren Stärke streng von ihrer Konz. abhängig ist. Nach dieser Rk. konnte PFANKUCH (l. c.) eine colorimetr. Meth. zur Best. von Solanin + Solanidin ausarbeiten. Der Extinktionskoeff. wird am besten bei $\lambda = 5300 \text{ \AA}$ mit Zeiss-Filter S 53 bestimmt. Soll nur Solanin für sich allein bestimmt

werden, so wird das volumetr. Verf. von CONNER (Plant Physiol. 12, [1937.] 79; C. 1938. II. 1794) angewandt, das auf einer Verminderung des Reduktionsvermögens bei saurer Hydrolyse beruht. Beide Verff. wurden eingehend nachgeprüft u. erforderten nur geringe Abänderungen. (J. Soc. chem. Ind. 62, 20—24. Febr. 1943. London W 14, Lyons Labor.)

KALIX

Ross C. Thompson, *Stimulation der Keimung von Salatsamen bei hoher Temperatur durch Thioharnstoff*. Vorbehandlung mit 0,5%ig. Lsg. von Thioharnstoff ermöglicht Keimung von Salatsamen bei einer weitaus höheren Temp. (33—35°) als normal. (Science [New York] [N. S.] 100, 131. 11/8. 1944. Beltsville, Md., U. S. Dep. of Agricult., Bureau of Plant Industry.)

JUNKMANN

Felix G. Gustafson, *Der Einfluß von Licht auf das Stammeswachstum*. Je 25 Stämme von *Picea glauca* u. *Pinus resinosa* wurden im Abstand von etwa 3 Fuß in denselben Boden gepflanzt, der eine Teil wuchs in vollem Licht, der andere Teil in Lattenverschlägen (15·15·10 Fuß groß), wo die Pflanzen annähernd $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$ u. $\frac{1}{4}$ der vollen Lichtintensität (L) erhielten. Die Versuchsdauer betrug 8 Jahre, die Stammhöhe wurde in jedem Frühjahr gemessen, u. zum Schluß der Stammdurchmesser 1 Fuß hoch über dem Boden. *Picea glauca* zeigte bei $\frac{3}{4}$ L das beste Höhenwachstum. Zwischen voller u. halber L war kein großer Unterschied, aber bei $\frac{1}{4}$ L war das Höhenwachstum merklich schlechter. Das Durchmesserwachstum war bei voller L nur etwas größer als bei $\frac{3}{4}$ L, fiel aber bei $\frac{1}{2}$ L auf 78% (gegenüber $\frac{1}{4}$ L) ab. Die am Ende der 8jährigen Versuchsperiode einsetzende Vollbestrahlung wirkte sich bei den Pflanzen mit $\frac{1}{4}$ L sehr aus, bei den Pflanzen mit $\frac{3}{4}$ L gar nicht. Die Verss. mit *Pinus resinosa* litten unter Insektenfraß u. blieben ohne Erfolg. Der Feuchtigkeitsgeh. des Bodens (tonreicher Lehm) war stets ausreichend. Die Bodentemp. war in den Lattenverschlägen immer nur wenige Grade niedriger als im Freien. Die Lufthöchsttemp., gemessen 1 Fuß über dem Erdboden, schwankte bis zu 15° Differenz zugunsten des Freifeldes, die Tiefsttemp. bis zu 6° Differenz zugunsten des Lattenverschlags. (J. Forestry 41, 212—13. März 1943. Univ. of Michigan, Dep. of Botany.)

BARZ

Niels Nielsen, *Der Gehalt von Pflanzen und Erdboden an Wuchsstoffen, die das Wachstum von B. radicola fördern*. Unterss. an 4 Stämmen von *Bacterium radicola* (2 von Luzerne, 1 von Rotklee u. 1 von Lupine). Wss. Extrakte von 6 verschied. Leguminosen u. von 5 anderen grünen Pflanzen zeigten alle Wuchsstoffwrkg. auf die 4 Stämme, wobei die Leguminosenextrakte nicht einmal bes. günstig abschnitten u. auch die Wirtspflanzen der einzelnen Stämme nicht bes. hervortraten. Es waren im Gegenteil Extrakte aus Weiß- oder Blumenkohl bes. gut wirksam. Ein besonderer Wuchsstoffgeh. ist demnach weder dafür verantwortlich, daß *Bacterium radicola* bevorzugt auf Leguminosen vorkommt, noch dafür, daß ein bestimmter Stamm meist auf eine bestimmte Species beschränkt ist. In verschied. Bodenproben wurden ebenfalls geringe Wuchsstoffmengen für *Bacterium radicola* nachgewiesen. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Ser. physiol. 24, 66—71. 1944.)

JUNKMANN

J. J. C. Hinton, *Die Chemie des Weizenkeims mit besonderer Berücksichtigung des Scutellums*. Es wird in 11 verschied. Weizensorten, ferner in Gerste, Hafer, Mais u. Reis der Aneuringeh. u. seine Verteilung auf Scutellum, Embryo u. Gesamtkorn untersucht. Außerdem werden Bestimmungen von N, Gesamt-P, Lipoid-P, Phosphatase u. PAe.-Extrakt, sowie Phytat-P durchgeführt. Das Weizenscutellum macht 1,5% des Korngewichts aus, enthält jedoch 59% des Aneurins, während der Embryo, der 1,2% des Korngewichts ausmacht, nur 3% des Aneurins des Kornes enthält. Bei den übrigen Cerealien lagen die Werte in derselben Größenordnung. Der Aneuringeh. je g Scutellum betrug bei den Weizensorten zwischen 41 u. 75 internationalen Einheiten, bei den übrigen Cerealien zwischen 14 u. 38 internationalen Einheiten, je g Embryo zwischen 1,4 u. 8,1 bzw. 2,3 u. 8,7 internationalen Einheiten. Konsequenzen für den Mahlprozeß werden erörtert. Beim Anfeuchten des Weizens zum Vermahlen findet kein Verlust an Aneurin aus dem Scutellum statt. Das Scutellum enthielt außerdem beim Weizen dreimal mehr Phytat-P (1,3%) u. 2 mal mehr Lipide (30%) als der Embryo. (Biochemic. J. 38, 214—17. 1944. St. Albans, Ministry of Food, Cereals Res. Stat.)

JUNKMANN

Lawrence W. Zach, Don Bauer und Hal Goodyear, *Die praktische Anwendung von Pflanzenhormonen bei der Züchtung von Waldbäumen*. Vff. behandelten mit Indolbuttersäure folgende Pflanzen: Stecklinge der Douglasfichte, Port-Oxford-Zeder, Weißkiefer, Trauersprossenfichte, Roterle u. Robinie (Gewächshaus), 2 jährige Sämlinge der Douglasfichte, Port-Oxford-Zeder, *Pinus ponderosa* u. Weißkiefer (im Freien in ziemlich ungünstiger Lage), 1 jährige Sämlinge der Douglasfichte, Port-Oxford-Zeder u. *Pinus ponderosa* (Baumschule) u. Samen von Douglasfichte, Port-Oxford-Zeder

Weißkiefer u. Zuckerkiefer (Baumschule). Das Behandeln der Stecklinge erwies sich als nicht prakt., die Sämlinge reagierten nicht deutlich auf die Behandlung, die behandelten Samen zeigten anscheinend positive Ergebnisse bei Zuckerkiefer u. Port-Oxford-Zeder, negative dagegen bei Weißkiefer, bei Douglasfichte war der Erfolg fraglich. Die deutliche Unwirksamkeit der Behandlung kann an der Temp. liegen, da die Verss. im März ausgeführt wurden, wo die Temp. weit genug absinkt, um die Aktivität der Hormone herabzusetzen. Der Boden enthielt auch ziemlich viel Humus, der eine Pufferwrgk. auf die Hormone ausüben kann. (J. Forestry 41, 214. März 1943. Oregon State Coll.)
BARZ

J. G. Brown und Alice M. Boyle, *Penicillinbehandlung von Kronengallen*. Injektionen von Rohpenicillin aus Kulturen von *Penicillium notatum* in der Nähe von durch *Agrobacterium tumefaciens* hervorgerufenen Kronengallen zeigten eine gewisse Wirkung. Noch besser waren Anwendung von wiederholt mit der Penicillinlg. befeuchteter Watte u. schließlich multiple Injektionen in das Gallengewebe selbst. Sie führten zu einer Zerstörung des Gallengewebes, ohne Schädigung des n. Gewebes. Bemerkenswert ist, daß der hier beeinflusste Erreger gramnegativ ist u. daß er trotzdem durch Penicillin beeinflusst wird. (Science [New York] 100, 528. 8/12. 1944. Tucson, Ariz., Agricult. Exper. Stat., Plant Pathol. Labor.)
JUNKMANN

Thomas Deschauer, *Illustrated phytotherapy*. Bk. 1. Maywood, Ill.: Author, 1081 S. 1945. (150 S. m. Abb.) \$ 2,00.

E₅. Tierchemie u. -physiologie.

Eldon M. Boyd, Shirley Jackson, Marion MacLachlan, Betty Palmer, Mary Stevens und Jean Whittaker, *Der Fett-, Natriumchlorid- und Stickstoffgehalt der Respirations-traktusflüssigkeit normaler Tiere*. Es werden Werte für die Fettzus. der Respirations-traktusfl. von 27 n. urethansierten Kaninchen, Katzen u. Hunden, sowie der Chloridgeh. von 29 Kaninchen, 58 Katzen, der Na-Geh. von 13 Kaninchen, 18 Katzen u. 10 Hunden, sowie der Protein- u. der Nichtproteinstickstoff u. das spezif. Gew. der entsprechenden Tiere angegeben. (J. biol. Chemistry 153, 435—38. Mai 1944. Kingston, Canada, Univ., Dep. of Pharmakolog.)
BAERTICH

Eliot F. Beach, Samuel S. Bernstein, Olive D. Hoffman, D. Maxwell Teague und Icie G. Macy, *Verteilung von Stickstoff und Proteinaminosäuren in menschlicher und in Kuhmilch*. In 100 ccm Milch von Menschen u. von Kühen wurden an Aminosäuren folgende Werte in mg gefunden: 12 (59) *Histidin*, 40 (127) *Arginin*, 50 (223) *Lysin*, 50 (197) *Tyrosin*, 19 (43) *Tryptophan*, 20 (23) *Cystin*, 18 (104) *Methionin*. (J. biol. Chemistry 139, 57—63. Mai 1941. Detroit, Res. Labor. of the Childrens Fund of Michigan.)
BAERTICH

D. V. Davies, *Beobachtungen über Menge, Viscosität und Stickstoffgehalt der Synovialflüssigkeit mit einer Notiz über das histologische Bild der Synovialmembran*. Es ist nicht allg. bekannt, daß die Synovialfl. einzelner Gelenke desselben Tieres im Charakter u. in der Zus. Differenzen zeigt. Die vorliegende Arbeit untersucht Menge, Viscosität u. Stickstoffgeh. der Synovialfl. bei n. Rindern. Das Tibiotarsalgelenk ist charakterisiert durch eine große Menge von farbloser oder strohgelber Fl. von niedriger Viscosität u. entsprechend niedrigem Stickstoffgehalt. Die Kniegelenkfl. betrug beim entwickelten Tier etwa 10 ccm. Die Farbe schwankt sehr von farblos bis tief gelb. Die Viscosität ist sehr schwankend (30—50 Centipoises im Mittel). Das Hüftgelenk besitzt gewöhnlich eine Fl. von tief gelber Farbe, im Mittel 10 ccm. Die Viscosität weicht nicht wesentlich von der des Tibiotarsalgelenkes ab. Die stärkste viscosa Fl. fand sich im Atlantooccipitalgelenk u. bildete bei Zimmertemp. ein Gel, u. bei Körpertemp. betrug die Viscosität über 600 Centipoises. Die Stickstoffbestimmungen ergaben eine sehr variable Verteilung der einzelnen Eiweißfraktionen, was noch näher untersucht werden muß. Histolog. wurden entsprechend den Viscositätsdifferenzen keine strukturellen Unterschiede im Bau der Synovialmembran der einzelnen Gelenke gefunden. Über die Beziehung der Befunde zu Fragen des Ursprungs der Synovialfl. u. des Schmierens der Gelenke werden Betrachtungen angestellt. (J. Anatomy 78, 68—78. April 1944. Cambridge, Anatom. School.)
LANGBECKER

H. J. Scherer, *Melaninpigmentierung der Substantia nigra bei Primaten*. Die phylogenet. junge Pigmentierung der *Substantia nigra* ist nicht auf den Menschen beschränkt. Bei Orang-Utang u. Schimpansen ist sie bei älteren Tieren auch makroskop. nachweisbar, bei den niederen Affen ist sie nur histolog. nachzuweisen. Der Melaningeh. nimmt wie beim Menschen auch beim Affen mit dem Alter zu. Der *Locus coeruleus* ist beim Affen viel weniger pigmentiert als die *Substantia nigra*. Die *Pia* enthält bei Affen

mehr Pigment als beim Menschen. (J. comparat. Neurol. 71. 91—98. 15/8. 1939. Antwerpen, Belgien, Bunge-Inst., Abtlg. für Pathol.)

JUNKMANN

V. Korenevsky, *Der Krieg und das Problem des Alterns*. An Hand einer größeren Reihe von Funktionsprüfungen u. psychophys. Testvers. wird gezeigt, daß die verschied. Symptome des Alterns in ganz verschied. Lebensaltern auftreten. Das Altern beginnt schon mit 25—30 Jahren. Als teilweise für das Altern verantwortliche oder das Altern beeinflussende Faktoren werden die Vitamine u. Hypo- oder Dysfunktion endokriner Drüsen (*Geschlechtsdrüsen, Nebennieren, Schilddrüse*) besprochen. Die Möglichkeiten einer Therapie, die bes. im Krieg die Leistungsfähigkeit zu steigern in der Lage wäre, werden krit. besprochen. (Ann. Eugenics 11. 315—32. Dez. 1942. London.)

JUNKMANN

G. M. Warnock und J. Duckworth, *Veränderungen im Skelett während Schwangerschaft und Lactation bei der Ratte*. Unterss. an Ratten, die am 100. Lebenstag gedeckt werden. Femur u. Tibia werden gereinigt, entfettet u. dann getrennt nach Schaft u. Enden (zu letzteren wird auch das spongiöse Material aus den Schäften gerechnet) getrocknet, gewogen u. verascht. Die während Schwangerschaft u. Lactation zu beobachtenden Veränderungen (mäßige Anreicherung während der Tragezeit u. Red. während der Lactation) waren auf die Enden beschränkt. Die Wiederauffüllung nach der Lactation war in ihrer Geschwindigkeit unabhängig davon, ob eine neuerliche Gravidität eingetreten war oder nicht. Die Bedeutung der Befunde für den Ca- u. P-Bedarf von Haustieren wird erörtert. (Biochemic. J. 38. 220—24. 1944. Aberdeen, Rowett Inst.)

JUNKMANN

John L. Boling, Richard J. Blandau, Brewster Rundlett und William C. Young, *Dem Fehlen des cyclischen Paarungsverhaltens von Albinoratten zugrundeliegende Faktoren*. Von 457 erwachsenen weiblichen Ratten wurden 21 für den Vers. ausgewählt, die Zeichen von Hitze nie oder nur unregelmäßig gezeigt hatten. Sie wurden hinsichtlich Scheidenabstrich u. Verh. zum Bock kontrolliert. Der Vers. wurde nach einseitiger u. weiter nach doppelseitiger Ovarrektomie fortgesetzt, u. schließlich wurde an den kastrierten Tieren die Empfindlichkeit für Progynon u. Proluton unter Beobachtung des Paarungsverh. festgestellt. Bei 11 waren die Ovarien n., bei 10 waren Zeichen geringer Follikulentw. mit Atresie der kleinen Follikel u. Fehlen der Luteinisierung im Stadium der präovulator. Schwellung zu beobachten. Das 2. Ovar wies Veränderungen auf, die von dem ersten in der Richtung zum n. gingen oder auch umgekehrt. Bei allen Tieren war jedoch die Ansprechbarkeit auf Östrogene reduziert. Dem letzteren Umstand wird die wesentlichste Bedeutung für das Ausbleiben der Hitze an diesen Tieren zugesprochen. Der Hypophysenunterfunktion, gemessen am Bild des Ovars, wird geringere Bedeutung zugesprochen, da auch bei mangelhaften Follikeln bei genügender Östrogenempfindlichkeit Hitze beobachtet werden kann. (Anatom. Rec. 80. 155—71. 25/6. 1941. New Haven, Conn., Yale Univ., Med. School, Labor. of Primate Biology u. Providence, R. I., Brown Univ., Arnolf Biol. Labor.)

JUNKMANN

A. Chamorro, *Sekretion androgener Substanzen durch das Ovar der weißen Maus unter der Einwirkung von gonadotropem Extrakts von Pferden*. Es wurde an n. virginellen Mäusen festgestellt, ob das Ovar in situ durch gonadotrope Substanzen befähigt wird, eine androgene Substanz abzuscheiden, die durch ihre Wrkg. auf die Zone X erkennbar ist. An 9 Tieren, die 1—3 Wochen mit gonadotropen Extrakten aus Hypophysenvorderlappen u. Schwangerenarn von Frauen behandelt wurden, war keine Wrkg. auf die Zone X feststellbar. Dagegen führte der gonadotrope Extrakts aus dem Serum schwangerer Stuten (3 Wochen lang subcutan oder intraperitoneal in Dosen von 450—600 UR) zum Verschwinden der Zone X. Dieser Extrakts erwies sich demnach geeignet, die androgene Sekretion des Ovars in situ anzuregen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 108—09. Febr. 1943. Paris, Inst. Pasteur annexe de l'Inst. du radium.)

LANGECKER

R. Courrier, *Über die vaginale Wirkung von Desoxycorticosteronacetat und einigen anderen Steroiden*. In Verss. mit Desoxycorticosteronacetat besonderer Reinheit wurde keine östrogene Wrkg. bei der kastrierten Ratte gesehen (5 mg täglich über einen Monat), während 2,5 γ Östradiol in 48 Stdn. voll wirksam waren. Eine Mischung von 2,5 γ Östradiol u. 10 mg Desoxycorticosteronacetat ergab eine antiöstrogene Wrkg., die jedoch geringer ist als die des Progesterons. Dieser hormonale Antagonismus läßt sich bes. deutlich mit Testosteronpropionat zeigen, wobei diese Wrkg. lange vorhält; 5 mg Testosteronpropionat täglich zehn Tage lang u. nachher 2,5 γ Östradiol führen dazu, daß die östrogene Wrkg. 15 Tage ausbleibt, obwohl täglich Östrogen zugeführt wird. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 94—95. Febr. 1943.)

LANGECKER

N. R. Campbell und D. H. Hey, *p-Kresol und Östron im Urin*. Es wird darauf hingewiesen, daß Geh. an p-Kresol u. an Östrogen im Harn parallel gehen. So ist der

p-Kresolgeh. beim n. Menschen 18 mg, bei Nebennierentumor 25 mg u. bei der tragenden Stute 60 mg je Liter. Die entsprechenden Östrogenwerte sind 0,016, 0,3 bzw. 10 mg je Liter. Der bes. östrogenreiche (17 mg je Liter) Hengstharn enthält 550 mg p-Kresol je Liter. Hinsichtlich der Herkunft des Kresols wird neben dem Tyrosin der Nahrung u. bakteriellen Fäulnisprozessen u. der erhöhten Ausscheidung bei Herbivoren an die Möglichkeit einer Entstehung durch Abbau östrogenen Steroide, etwa aus dem Ring A, der Methyl- u. OH-Gruppe in p-Stellung trägt, gedacht. (Nature [London] 153, 745. 17/6. 1944. Alderby Edge, Chesire, Brit. Scherin Res. Inst.) JUNKMANN

H. R. Birnbaum, *Die Bedeutung östrogenwirkender Substanz in der Behandlung gynäkologischer Ulcera*. Ulcera der Scheide oder der Portio wurden durch lokale Anwendung von östrogenen Substanzen in Salben (alle 2 Tage auf Tampon für 18 Stdn.) u. bei größeren Defekten durch zusätzliche perorale Behandlung mit Östromon oder Cyren B erfolgreich behandelt. (Therap. Gegenwart 82, 471—72. Nov. 1941. Breslau, Univ., Frauenklinik.) JUNKMANN

Isolde T. Zeckwer, *Die durch Östrogen verursachten histologischen Veränderungen der Hypophyse*. Die nach Östrogeninjektion an der Hypophyse zu beobachtenden histolog. Veränderungen entsprechen morpholog. einer Hypersekretion. Damit steht die herabgesetzte gonadotrope u. Wachstumswirksamkeit dieser Drüsen im Widerspruch. Vf. glaubt, daß das Bild durch eine extreme, durch die Östrogeninjektionen hervorgerufene Sekretion von Prolactin zustandekommt. (Science [New York] [N. S.] 100, 123. 11/8. 1944. Univ. of Pennsylvania, Med. School, Dep. of Pathology.) JUNKMANN

Choh Hao Li, William R. Lyons und **Herbert M. Evans**, *Über das Lactationshormon der Hypophyse*. V. Mitt. Reaktionen mit Jod. (IV. vgl. J. biol. Chemistry 136, [1940.] 709.) Es wird die Einw. von J auf das Lactationshormon in verschied. Lösungsmitteln bei wechselndem p_H untersucht. Jodiertes Hormon ist vollkommen inaktiv. Von den Aminosäuren wird bei der Einw. von J nur Tyrosin angegriffen, das für die biolog. Aktivität wesentlich ist. Bei p_H 3,8 u. darunter tritt keine Rk. zwischen J u. dem Hormon ein, woraus geschlossen wird, daß keine -SH-Gruppen in wss. oder in 6,66 mol. Harnstofflg. vorhanden sind. Der isoelekt. Punkt des jodierten Hormons liegt zwischen p_H 5,8 u. 4,7. (J. biol. Chemistry 139, 43—55. Mai 1941. Berkeley, Univ. of California, Inst. of exp. Biol., Div. of Anat.) BAERTICH

P. L. Mac Lachlan, Harold Carpenter Hodge und **Raymond Whitehead**, *Die Lipide der Nebenniere bei normalen und hungernden Kaninchen*. Zusammenstellung von Analysendaten über Neutralfett, Phosphorlipide, Cholesterin u. Gesamtfette der Nebennieren von Kaninchen. (J. biol. Chemistry 139, 185—91. Mai 1941. New York, Univ., Dep. of Biochem. and Pharmacol.) BAERTICH

E. I. Hashimoto, *Die Wirkung der Dauer des postoperativen Intervalls auf die quantitativen Veränderungen in Nebennieren von ovariectomierten Ratten*. Ratten im Alter von etwa 26 Tagen wurden ovariectomiert. Zu verschied. Zeiten nach der Operation wurden die Nebennierengewichte bestimmt u. mit denen von Kontrollratten verglichen. Von der 5.—10. Woche nach der Operation wird eine leichte Hypertrophie, von der 10.—13. Woche ein Wachstumsstillstand u. in der 13.—17. Woche eine deutliche Atrophie beobachtet. Danach (bis zur 39. Woche) findet keine weitere Atrophie statt. Die Befunde werden zu den vielfach widersprechenden Angaben in der Literatur in Beziehung gebracht, u. es wird versucht, diese Widersprüche durch den beobachteten mehrphas. Wirkungsablauf zu erklären. (Anatom. Rec. 81, 205—13. 25/10. 1941. Salt Lake City, Utah, Univ., Med. School, Dep. of Anatomy.) JUNKMANN

Christiane Dosne und **Albert J. Dalton**, *Veränderungen im Lipoidgehalt der Nebenniere der Ratte unter Bedingungen der Aktivität und Ruhe*. Verss. an männlichen Ratten von 125—150 g. 24std. Hungern red. den Fettgeh. der Nebennierenrinde. Anwendung von Kälte oder Formaldehyd führt zu erheblich stärkerer Senkung unter Hypertrophie. Längere Einw. verursacht zunächst wiederum Ansteigen des Lipoidgeh., dem bei weiterer Einw. der Schädigung ein neuerlicher Lipoidverlust nachfolgt. Anwendung starker Kälte über 7 Tage u. Hungern während der letzten 24 Stdn. führt unter Verlust von Lipoiden zu einem Erschöpfungszustand der Rinde. Für kurze Zeit nach einer Hypophysectomie wurde eine erhebliche Zunahme des Rindenlipoids konstatiert. Die Verss. werden dahin gedeutet, daß unspezif. Reizung der Nebennierenrinde zunächst zu Hypertrophie u. Lipoidverlust führt. Bei zunehmender Gewöhnung an den Reiz werden dann wieder Lipide gespeichert, bis schließlich nach weiterer Behandlung ein Erschöpfungszustand mit Lipoidverlust erreicht wird. Lipoidverlust mit Hypertrophie wird als Aktivitätszeichen aufgefaßt. (Anatom. Rec. 80, 211—17. 25/6. 1941. Montreal, Canada, McGill Univ., Dep. of Anatomy.) JUNKMANN

Th. Nussmann Salmon und **R. L. Zwemer**, *Eine Untersuchung der Lebensgeschichte der Nebennierenrindenzellen der Ratte mittels Trypanblauinjektionen*. Gruppen von

Ratten erhalten 0,5—1,0 cem 0,5—1%ig. Trypanblau einen oder mehrere Tage injiziert. Da Trypanblau speichert sich zunächst in den Makrophagen u. den fibroblastenähnlichen Zellen der Nebennierenkapsel. Werden die Tiere nach verschied. Zeiten nach einer Injektion oder einer Injektionsserie getötet, so kann man feststellen, daß in um so tieferen Lagen der Rinde Zellen feine blaue Granula enthalten, je längere Zeit seit der Injektion vergangen ist. Nach 20—30 Tagen ist das Pigment in der Reticularis angekommen. Die Verss. werden als Beweis dafür aufgefaßt, daß die Nebennierenrindenzellen aus den Fibroblasten der Kapsel hervorgehen u. daß sie durch die einzelnen Schichten der Rinde gegen das Mark zu wandern. (Anatom. Rec. 80. 421—29. 25/8. 1941. New York, Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Anatomy.)

JUNKMANN

P. Harvier und J. Turiaf, *Bestimmungen des Nebennierenrindenhormons in Harnen von Diabetikern*. Mit dem Melanophoretest nach GIROUD an *Cyprinus carpio* für Nebennierenrindenhormon wurde die Ausscheidung im Harn bei Diabetikern u. Personen mit verschied. Erkrankungen verglichen. Dabei ergaben sich bei Diabetikern Erhöhungen zum Teil beträchtlichen Grades, ohne daß eine Beziehung zur Schwere des Falles, der Glykämie u. Glykosurie u. dem arteriellen Druck festgestellt werden kann. Auch bei 2 pankreaslosen Hunden fand sich eine erhöhte Ausscheidung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 98—100. Febr. 1943. Inst. de biologie clinique de l'hôpital Cochin.)

LANGBECKER

A. Spiess-Bertschinger, *Die Bedeutung der Schilddrüse für die Reaktionsweise der Leber bei experimenteller Schädigung*. Der Verlauf der Allylformiatvergiftung im Bild der Leber wird an n., an n. mit 0,2 mg Thyroxin oder der entsprechenden Menge *Elitygran* jeden 2. Tag injizierten Ratten u. an thyreoidektomierten Ratten verglichen. Die seröse Entzündung durch Allylformiat wird durch Schilddrüsenbehandlung verstärkt, doch werden die Regenerationsvorgänge gefördert. Dagegen weisen die Lebern der schilddrüsenlosen Tiere schwerste Zerstörungen auf (Nekrosen u. Fehlen jeglicher Regeneration). (Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. 312. 601—15. 1944. Wien, Univ., I. Med. Klinik.)

JUNKMANN

James L. Hall, *Elektrophoretische Studie über labile Bindungen im Insulin*. Bei Verwendung der elektrophoret. Technik auf labile Bindungen im kryst. Insulin konnte eine gewisse Homogenität gefunden werden. Auch nach anderen Methoden wie das kryst. Insulin hergestellte Insuline zeigen keinerlei Unterschiede wie das ursprünglich untersuchte Präparat. Die verwandten Präpp. zeigen eine Aktivität von weniger als 16 Einheiten pro mg. Die Ggw. von Zn in den Puffersubstanzen im sauren Milieu hat keinen Einfl. auf die Elektrophorese von Insulin. (J. biol. Chemistry 139. 175—84. Mai 1941. New York City, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Biochem.)

BAERTICH

Friedrich Linneweh, *Über die Behandlung des kindlichen Diabetes mit Depotinsulinen*. Nach Schilderung der besonderen Schwierigkeiten der Behandlung des kindlichen Diabetes u. der sich bei Anwendung von gewöhnlichem Insulin ergebenden starken Schwankungen des Blutzuckers im Lauf des Tages wird über Erfahrungen nach Umstellung auf Depotinsuline (*Surfeninsulin*, *Protaminzinkinsulin*, *Depotinsulin-Brunnengräber*) berichtet. Es gelingt mit diesen Präpp., die Tagesblutzuckerkurve zu nivellieren, die Zahl der Injektionen einzuschränken. Die Möglichkeiten der Behandlung, die sich bei Anwendung der Depotinsuline beim Kind ergeben u. die bei Verzicht auf starke Red. der Injektionen eine weitgehende Normalisierung der Blutzuckerkurve gestatten, werden erörtert. (Therap. Gegenwart 83. 126—30. April 1942. Berlin, Univ., Charité, Kinderklinik.)

JUNKMANN

J. Arthur Mirsky, Norton Nelson, Samuel Elgart und Isabelle Grayman, *Die Auslösung dauernder Hyperglykämie und Glykosurie durch die protrahierte Anwendung von Insulin*. In Verss. an partiell pankreatektomierten Hunden wird gezeigt, daß protrahierte Behandlung mit eben erträglichen Gaben *Protaminzinkinsulin* nach längerer Behandlungsdauer zu diabet. Blutzuckersteigerung u. Glykosurie führt. Entsprechend wird im Pankreasrest Degeneration u. Verschwinden der Inseln festgestellt. (Science [New York] [N. S.] 95. 583—84. 5/6. 1942. Cincinnati, O., Univ., May Inst. for Med. Res., Jewish Hosp. u. Dep. of Biol. Chemistry.)

JUNKMANN

E. Schairer und J. Rechenberger, *Untersuchungen über die Häm siderose beim Blutabbau*. I. Mitt. *Versuche an akklimatisierten Ratten*. In Verss. an Ratten werden die Verschiebungen des Eisens bei der Akklimatisation an verminderten Druck (Verss. in Unterdruckkammer) einerseits chem., andererseits histolog. durch Abschätzung der Häm siderinablagerungen in Leber, Milz u. Knochenmark verfolgt. Auch die Verhältnisse bei der Reakklimatisation an n. Luftdruck werden verfolgt. Parallel mit der Zunahme des Hämoglobins im Blut u. des Hämoglobineisens während der Adaptation an den

Unterdruck werden die Hämosiderinablagerungen verbraucht. Dem Hämoglobinabbau bei der Reakklimatisation geht Hämosiderinablagerung in den inneren Organen mit einer geringen zeitlichen Verzögerung parallel. (Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. 312. 652—59. 1944. Jena, Friedrich-Schiller-Univ., Pathol. Inst. u. Physiol.-chem. Inst.)

JUNKMANN

J. Rechenberger und E. Schairer, *Untersuchungen über die Hämosiderose beim Blutabbau*. II, Mitt. *Die Hämosiderose beim Säugling*. (I. vgl. vorst. Ref.) Analoge Unters. des Eisenstoffwechsels beim Neugeborenen zeigen, daß beim physiol. Blutabbau ebenfalls mit leichter zeitlicher Verzögerung Hämosiderinablagerungen in den Organen auftreten. Ihr Maximum liegt im 1.—3. Monat. Die Lunge ist an der Aufnahme des Eisens nicht beteiligt. (Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. 312. 660—67. 1944.)

JUNKMANN

Benjamin M. Kagan, *Die Serumproteine bei Herz- und Nierenerkrankungen*. Bei Herz- u. Nierenerkrankungen wurden die niedrigsten Serumproteinwerte bei Nephrosis, sowie im nephrot. Stadium von Nephritis erhalten. Bei akuter Glomerulärnephritis, embol. Nephritis, sowie tuberkulöser Niere hielt sich die Globulinkonz. über n. Werten, bei chron. Pyelonephritis war sie normal. In prädominierenden rechtsseitigen Herz-erkrankungen, erkennbar durch das Vorhandensein eines peripheralen Ödems, lagen die Serumproteinwerte unter dem n. Durchschnitt, dagegen waren die Werte bei linksseitigen Herzfehlern normal. (Amer. J. clin. Pathol. 14. 327—32. Juni 1944. Baltimore, Md., Sinai Hosp., Dep. of Med.)

BAERTICH

Sloan J. Wilson, *Qualitative und quantitative Studien über die antithrombotische Aktivität des Blutserums und Plasmas*. Thrombin wird neutralisiert oder inaktiviert sowohl durch Serum als auch durch Plasma, u. die antithromb. Aktivität ist mengenmäßig die gleiche. Allerdings besteht ein ausgeprägter qualitativer Unterschied im Antithrombin des Serums u. des Plasmas, wobei diese Änderungen abhängig sind von der Menge des inaktivierten Thrombins während des Gerinnungsprozesses. Bei Zusatz von Heparin steigt der antithromb. Wert. Wird Heparin dem Serum zugesetzt, so ist der Grad des Ansteigens im Antithrombin abhängig von der Menge Thrombin, das vorher von dem Serum inaktiviert wurde. Je größer die Menge an Thrombin, das vorher inaktiviert wurde, desto geringer die Menge an Antithrombin. Die antithromb. Aktivität ist durch zwei Faktoren bedingt: die Adsorption des Thrombins durch den heparinisierten Teil der am meisten lösl. Fraktion des Albumins u. die Adsorption des Thrombins direkt an dem lösl. Albumin. (Amer. J. clin. Pathol. 14. 307—15. Juni 1944. Columbus, O., Univ. Hosp., Dep. of med. Div. of Res.)

BAERTICH

Roy D. McClure und Conrad R. Lam, *Erfahrungen bei Heparinanwendung*. Heparin wurde als Dauertropfinfusion in NaCl-Lsg. bei 8 Fällen von postoperativen Embolien verabfolgt. Die Einlaufgeschwindigkeit wurde so gewählt, daß die Gerinnungszeit etwa 15 Min. betrug. Dazu waren bei großen individuellen Schwankungen 1000—2000 Einheiten je Stde. erforderlich. 7 Fälle heilten, der 8. heilte nach einem in gleicher Weise behandelten Rezidiv. Bei Kreislaufstörungen kann die erforderliche große Infusionsmenge hinderlich sein. Ein Fall von Embolektomie der Arteria poplitea wurde ebenfalls erfolgreich behandelt, ebenso ein Fall von Thrombose der Arteria tibialis posterior. Auch in 2—3 std. Abständen wiederholte Einzelinjektionen waren anwendbar, wie ein kreislaufkranker Patient, der die Infusionen nicht vertrag, bewies. Die hier genannten Heparineinheiten entsprechen 0,01 mg Heparinkristallisat. Als Nebenwirkg. wurden Schüttelfröste u. Fieber bei einigen Patienten beobachtet. Zur Infusion dienten 1000 Einheiten in 100 ccm, zur Injektion kann auch 2%ig. Lsg. verwendet werden. (J. Amer. med. Assoc. 114. 2085—89. 25/5. 1940. Detroit, Henry-Ford-Hosp., Div. of General Surgery.)

JUNKMANN

A. St. G. Huggett und F. A. Juler, *Heparin bei Thrombose der Centralvene der Retina*. Nach kurzer Besprechung der einschlägigen Literatur wird über 7 Fälle von Thrombose der Vena centralis retinae berichtet, die energ. mit Heparin behandelt wurden. Die Dosierung wurde so gewählt, daß eine Gerinnungszeit von 10 Min. aufrechterhalten wurde. Die Injektionen erfolgten intravenös in Einzelgaben von 80—140 mg 3—4mal täglich bis zu Gesamtdosen von 1200—6600 mg. Die Ergebnisse waren enttäuschend. Ein Patient erreichte $\frac{1}{6}$, ein weiterer $\frac{1}{60}$ u. ein weiterer $\frac{1}{36}$ Sehschärfe nach 10, 5 bzw. 10 Monaten. 3 konnten in ein Meter Entfernung nur Finger zählen u. einer wurde blind. Die Erfolge unterscheiden sich nicht von dem Verlauf unbehandelter Fälle (von 32 eingehender verfolgten Fällen wurden 6 gebessert mit einer Sehschärfe von $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{60}$, während 26 $\frac{1}{60}$ nicht erreichten). Die Behandlung wird weiter durch allg. Störungen (Fieber, Schüttelfröste, herpetiforme Eruptionen) u. durch Blutungen, auch in den betroffenen Augen, gefährdet. (Trans. ophthalmol. Soc. United Kingdom 62. 123—34. 1942.)

JUNKMANN

Katashi Mori, *Vergleichende Untersuchung des Zellbildes der Lymphe und des Blutes bei verschiedenen Wirbeltieren*. Aus den Unterss., deren zahlreiche Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen, ergibt sich, daß das Blut der verschied. Wirbeltierklassen (Amphibien, Reptilien, Vögel u. Säugetiere) im allg. die gleichen Zellelemente enthält, während die zellige Zus. der Lymphe charakterist. Abweichungen bei den einzelnen Wirbeltierklassen aufweist. So finden sich bei den Amphibien alle im Blut vorkommenden Zellformen mit Ausnahme von Erythrocyten u. der den Blutplättchen entsprechenden Spindelzellen auch in der Lymphe. Bei den Reptilien fehlt schon ein größerer Anteil der im Blut vorhandenen Zellen in der Lymphe, nämlich Erythrocyten, Spindelzellen u. basophile Leukocyten. Bei den Vögeln fehlen in der Lymphe darüber hinaus auch noch die eosinophilen Leukocyten mit runden Granula, während die Lymphe der Säugetiere nur noch Lymphocyten u. Monocyten inklusive Histiocyten enthält. Die relative Zus. des Zellbildes in Blut u. Lymphe ist bei Amphibien u. Reptilien sehr ähnlich. Bei Ente, Kaninchen, Hund u. Mensch ist der Unterschied in der relativen Zus. des Zellbildes von Blut u. Lymphe jedoch beträchtlich, da die Lymphe der Vögel u. Säugetiere fast nur noch ausschließl. Agranulocyten enthält gegenüber der vielfältigen Zus. des Blutes. Der Prozentsatz der Lymphocyten in der Lymphe steigt in folgender Reihenfolge: Erdkröte, Schildkröte, Ente, Kaninchen u. Hund. Der procent. Anteil der Lymphocyten an den weißen Zellen des Blutes variiert dagegen abweichend: Erdkröte 22,5, Schlange 56,0, Schildkröte 47,0, Ente 38,5, Kaninchen 56,3, Hund 20,0 u. Mensch 23,0%. Die Verteilung der Monocyten u. Histiocyten ist bei allen untersuchten Tierarten ähnlich. (Acta Scholae med. Univ. imp. Kioto 23, 285 bis 321. 30/5. 1940. Kioto, Kaiserl. Univ., Anatom. Inst., II. Abtlg.) JUNKMANN

M. Sureau und A. Soulaïrac, *Die Cholesterinämie während der Gravidität, im Puerperium u. beim Fötus in der jetzigen Periode der gekürzten Lebensmittel*. Gravimetr. Cholesterinbest. im Blut u. Nabelstrang mit der Digitoninmeth. haben bei 31 hospitalisierten Frauen während der Schwangerschaft einen erhöhten Prozentsatz (66%) von Hypocholesterinämie vor der Entbindung ergeben, ohne nennenswerte Beeinflussung des Gesamtlipidgeh. (geringer als 2%₀₀ gegenüber 2,62%₀₀ nach Literaturangaben). Das Nabelschnurblut zeigte keine Veränderungen hinsichtlich Cholesteringehalt. Die Hypocholesterinämie wird auf einen Mangel an cholesterogenen Stoffen in der Nahrung (Fleisch u. Ei) bezogen. Zwischen Mutter u. Fötus besteht kein einfacher Ausgleich im Plasma, sondern der Fötus regelt von sich aus den Bedarf an Cholesterin. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 720—22. Dez. 1943.) LANGECKEE

A. Steiner, *Wirkung der Fütterung von Eidotterpulver auf das Körpergewicht*. 10 Patienten mit Arthritis rheumatica oder chron. Nephritis ohne Ödeme werden bei einer gemischten Kost mit täglich 2600—3000 kcal 5—10 Wochen beobachtet, ohne daß erhebliche Veränderungen des Körpergewichtes beobachtet wurden. Dieselben Patienten erhielten dann einen Teil ihres Calorienbedarfs in Form von 100 g Eidotterpulver täglich durch 4—14 Wochen. Dadurch wurden Gewichtszunahmen von 4,3 kg im Durchschnitt erzielt. Vf. schließt, daß in dem Eidotterpulver abseits seines calor. Wertes etwas eine Rolle spielen müsse, das die Gewichtszunahme begünstigt. (J. Amer. med. Assoc. 116. 2752. 21/6. 1941. New York, Dep. of Hosp., Welfare Hosp., First Med. Div., Res. Service u. Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons.) JUNKMANN

Hilda M. Bruce und Elisie W. Kassner, *Differenzen in der Verkalkung zwischen Humerus und Femur junger Ratten, die calciumarme, calciumreiche oder Grunddiät erhielten*. Vers. an jungen 40—45 g schweren Ratten. Gruppe 1 erhielt die calciumreiche u. phosphorarme Diät STEENBOOK 2965, Gruppe 2 erhielt die calciumarme Diät nach COWARD u. Gruppe 3 erhielt Kontrollkost. Aschebestimmungen im fettfreien trockenen Humerus u. Femur. Der Aschegeh. des Humerus war in Gruppe 1 50,23, Gruppe 2 28,11 u. Gruppe 3 57,21%. Die Differenz zwischen Aschegeh. des Humerus u. Femurs war bei 1 1,25, bei 2 6,75 u. bei 3 0,54 % Asche, bzw. in % Humerusasche ausgedrückt: 2,49, 24,05 bzw. 0,94%. Das Körpergewicht nahm während der Versuchszeit von 5 bis 6 Wochen bei 1 um 32,9, bei 2 um 12,3 u. bei 3 um 100,7 g zu. Eine erhebliche Differenz in der Verkalkung von Humerus u. Femur findet sich also bei der Ca- u. P-armen Diät ohne Vitamin D, bei der D₂-haltigen rachitogenen Kost der Gruppe 1 ist die Differenz unbedeutend. Die relativ starke Erniedrigung des Aschegeh. des Femurs bei Vitamin D-Mangel ist eine Folge der starken Kalkarmut der relativ sehr langen Metaphyse. Die beobachteten Unterschiede sind nicht geschlechtsgebunden. (Biochemic. J. 37. 105—09. April 1943. London, Coll. of the Pharmazeut. Soc.) JUNKMANN

Karl Thomas und Günther Weitzel, *Über die Eignung des Kunstfettes aus Kohle als Nahrungsmittel*. Verss. mit synthet. Speisefetten, vorwiegend mit solchen aus

Nebenprod. der FISCHER-TROPSCH-Synthese. Tagesmengen von 100 g wurden vom Menschen anstandslos vertragen, bei 150 g zeigten sich leichte Störungen, 250—300 g wurden nur schwer ertragen, während natürliche Fette in gleicher Menge anstandslos ertragen wurden. Im Harn finden sich jedoch nach Kunstfett erheblich mehr saure Schlacken als nach Naturfett, vorwiegend Dicarbonsäuren. Da diese nach Gabe eines Cocosfettes, dessen Fettsäuren künstlich um ein C verlängert waren (*ungeradzahliges Cocosfett*) nicht erschienen, wird geschlossen, daß die Dicarbonsäuren nicht einer ω -Oxydation ungeradzahligter Fettsäuren entstammen können. Sie sind vielmehr prim. im synthet. Fett vorhanden. Weiter wird geschlossen, daß die unverzweigten u. verzweigten Fettsäuren sämtlich der β -Oxydation verfallen. In den synthet. Fetten finden sich außerdem viele Isodicarbonsäuren, neben Isomonocarbonsäuren. Eine die Darreichung lange Zeit überdauernde Succinurie nach Verfütterung alkylierter Bernsteinsäure an Hunden wird als Fermentschädigung in der Niere aufgefaßt, die durch die Isodicarbonsäuren verursacht wird. Beim Menschen erhöhten Dicarbonsäuregabe u. Fütterung bestimmter Kunstfette die n. Bernsteinsäureausscheidung mit dem Harn ebenfalls. Auf die Gefahren der Verwendung von Gärungsglycerin für die Fettsynth. wird hingewiesen. Zusammenfassend werden ungerade nichtverzweigte Fettsäuren im Kunstfett als unerheblich angesehen, dagegen geben n. Dicarbonsäuren u. verzweigte Mono- u. Dicarbonsäuren nach dem oben Gesagten Anlaß zu Bedenken. (Dtsch. med. Wschr. 71. 18—21. 10/5. 1946. Leipzig, Univ., Physiol.-chem. Inst.) JUNKMANN

Ed. F. Degering, *Wie weit ist die Chemie der Vitamine?* Tabellar. Übersicht des derzeitigen Standes. (J. chem. Educat. 18. 402. 448. Sept. 1941.) BEERLE

Lela E. Booher, *Neuere Anschauungen über die chemische Funktion der Vitamine.* Kurze Übersicht, in der die Rolle von Riboflavin u. Nicotinsäure als Co-Enzyme der Gärung, von Thiamin als Co-Enzym der *Cocarboxylase* im Rahmen des intermediären Kohlenhydrathaushalts u. die Beziehungen zwischen Vitamin A, Rhodopsin u. Retinen abgehandelt werden. (Chem. and Ind. 61. 388—92. 19/9. 1942. Milwaukee, Wis., Childrens Hosp.) JUNKMANN

Raymond Greene und F. A. Williamson-Noble, *Diskussion über die Rolle der Vitamine in der Ophthalmologie. Eröffnungsansprache.* Nach einem allg. Vortrag über Vitamine u. die verschied. Ursachen ungenügender Vitaminversorgung wird auf die spezielle Bedeutung der Vitamine in der Ophthalmologie eingegangen. Besprochen werden die Bedeutung von Vitamin A bes. bei Hornhautulcera u. bei der Keratomalacie, von *Loctoflavin* für den Stoffwechsel der Hornhaut u. das Unterbleiben einer Vascularisation der n. Hornhaut, von Vitamin C für den Stoffwechsel der Linse u. die Verhütung bestimmter Starformen. Ferner wird der Rolle der Vitamine C, K u. P bei der Verhütung der verschied. Blutungen bes. der Retina gedacht. Vitamin A u. Dunkeladaptation werden besprochen. Ferner wird an eine Beeinflussung der Dehnbarkeit der Sklera u. damit der Myopie durch Vitamin D gedacht. In der Diskussion wird ein Fall von Rubeosis iridis u. seine erfolgreiche Behandlung mit Riboflavin geschildert. In der weiteren Aussprache kommen persönliche Erfahrungen der Diskussionsredner zur Geltung. (Trans. ophthalmol. Soc. United Kingdom 62. 47—78. 1942.) JUNKMANN

Ch. Lormand, *Vitamin A-Bestimmung in der Leber verschiedener Fischarten.* Vergleichende Unterss. an im Hafen von La Rochelle eingebrachten Fängen ergaben, daß zur Gewinnung von Vitamin A vor allem Hechtdorsch (*Merluccius merluccius L.*) u. kleinere Haifischarten (*Squales*) in Frage kommen. (Ann. pharmac. franç. 1. 42—44. April 1943. Paris, Labor. national de Contrôlé des Médicaments.) WINKER

D. M. Steven, *Experimenteller Vitamin A-Mangel beim Menschen. Die Beziehung zwischen Dunkeladaptation und Blut-Vitamin A.* Verss. an 10 n. Versuchspersonen mit einer Diät, die höchstens $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ des Minimalbedarfs an Vitamin A oder dem entsprechenden Provitamin enthielt. Messungen mit dem Adaptometer nach WALD. Der Verlauf der Dunkeladaptation wurde nach vorangehender Lichtexposition von 3 Min. während 40 Min. in der Dunkelheit bestimmt, wodurch eine Differenzierung zwischen Stäbchen u. Zapfen ermöglicht wurde. Die Werte wurden auf einen Pupillendurchmesser von 5 mm reduziert. Parallel gingen Messungen des Vitamin A- u. Carotinh. des Blutes. 3 Kontrollpersonen mit Tageszufuhr von 8000 Einheiten Vitamin A zeigten einen Blutspiegel von 100,3 bis 148,7 im Durchschnitt mit durchschnittlichen Tagesschwankungen von $11,8 \pm 2,5$ bis $17,6 \pm 3,2$, im Mittel $14,7 \pm 2,9\%$. Während der A-armen Ernährung sank der Vitamin A-Spiegel bei den 10 Versuchspersonen auf 28—87% des jeweiligen Ausgangswertes ab, der Carotinspiegel auf 28—57% des Ausgangswertes. Die Sehschwelle wurde um 0,20—0,80 erhöht, gegenüber den Ausgangswerten von 1,63—1,92. Nur bei 2 Personen wurde nach 54 bzw. 87 Tagen klin. Nacht-

blindheit erreicht. Nach Abschluß der Karenz hatten Zulagen von 17 000 oder 100 000 Einheiten täglich zwar gleichen Einfl. auf die Sehschwelle, aber sehr erheblich differenten Einfl. auf den Blutvitamingehalt. Mit 20 000 Einheiten wurde in 6 Wochen Normalisierung erreicht. (Trans. ophthalmol. Soc. United Kingdom 62. 259—76. 1942. Oxford.) JUNKMANN

Mathias Roller, *Zur Ätiologie und Behandlung der Stomatitis aphthosa*. Auf Grund der Beobachtung, daß eine während einer zu Versuchszwecken längere Zeit durchgeführten reinen Brot- u. Obsternährung aufgetretene Stomatitis aphthosa ohne lokale Behandlung nach NaCl-Zulagen abheilte, veranlaßten Verss. mit täglichen NaCl-Zulagen von 10 g bei 8 Aphthenfällen. Sie heilten wie der erste Fall. Einige weitere Fälle heilten ebenso prompt auf Vitamin A in Form von *Vogan* dreimal täglich 20 Tropfen ebenfalls ohne Lokalbehandlung. (Med. Klin. 35, 1077. 11/8. 1939. Rossatz, Niederdonau.) JUNKMANN

K. Guggenheim und W. Koch, *Ein Leberspeicherungstest zur Auswertung von Vitamin A*. Nach kurzer Diskussion der Mängel der bisherigen biolog. u. chem. Auswertungsmethoden für Vitamin A wird eine neue Meth. beschrieben. Sie beruht darauf, an Vitamin A-frei ernährten Ratten die Menge von Vitamin A zu bestimmen, die nach Beibringen eines Präp. per os in der Leber auffindbar ist. Sie gestattet so gewissermaßen den biolog. Wert einer Vitamin A-Quelle zu beurteilen. Verwendet wurden Ratten von 35—50 g. Den Müttern wurde 2 Wochen vor dem Absetzen der Würfe das Gemüse aus der Kost entzogen. Die geringe Menge Vitamin A, die die Leber der Jungtiere dann noch enthielt, verschwand nach 2—6tägiger Fütterung mit einer A-freien Diät. Nach peroraler Gabe von abgestuften Mengen (10—35 internationale Einheiten) Vitamin A je 10 g Ratte an 2 aufeinanderfolgenden Tagen wurden die Tiere am 4. Tag nach Versuchsbeginn getötet u. der Vitamin A-Geh. der Lebern bestimmt. Die Beziehung des Logarithmus der verabreichten Tagesdosis zu der gesamten in der Leber je Tier wiedergefundenen Menge stellte eine parabol. Kurve der Gleichung $x = 0,0601y^{1,755} + 0,8175$ dar. Bei dem üblichen Wachstumstest ergibt die Beziehung des Gewichtszuwachses zu den Logarithmen der Dosen eine Gerade $y = 23,77x + 7,14$. Die Fehlerberechnung zeigt die Überlegenheit des Leberspeicherungstestes. (Biochemic. J. 33, 256—60. 1944. Jerusalem, Hebrew Univ., Dep. of Hygiene and Bacteriol.) JUNKMANN

K. Guggenheim, *Der biologische Wert von Carotin verschiedener Herkunft und die Wirkung von Vitamin E auf die Ausnutzung von Carotin und Vitamin A*. (Vgl. vorst. Ref.) Der biolog. Wert von Carotin, ausgedrückt durch

A-Wirksamkeit in internationalen Einheiten

chem. bestimmter Carotingeh. in internationalen Einheiten - 100

wird mit Hilfe der in vorst. Ref. geschilderten Meth. bestimmt. Er wird bei verschied. Vitaminpräpp. u. bei Salat mit 100 gefunden. In einer Reihe vegetabiler Materialien schwankte er zwischen 33 u. 67. Die schlechtere Ausnutzung der pflanzlichen Materialien war nicht auf weniger wirksame Carotinoide oder starke Ausscheidung durch den Kot zurückzuführen, sondern sie erwies sich als bedingt durch einen relativen Mangel an Vitamin E. Letzteres begünstigt sowohl die Ausnutzung von Vitamin A u. Carotin, wie auch die Ausscheidung von Carotin im Kot. Wahrscheinlich schützt es Vitamin A u. Carotin im Darm vor Oxydation u. bewirkt dadurch die Begünstigung von Resorption u. Ausscheidung. Vermutlich ist auch der Vitamin A-Bedarf des Menschen vom Ausmaß der Vitamin E-Zufuhr abhängig. (Biochemic. J. 33, 260—64. 1944.) JUNKMANN

E. Tonutti und J. Wallraff, *Über die Vitamin B-Wirkung im Tierversuch*. Der histolog. Glykogenachw. in der Leber von Vitamin B₁-frei ernährten Mäusen wird negativ. Behandlung mit Vitamin B₁ + Traubenzucker läßt das Glykogen wieder auftreten, u. die Krankheitserscheinungen schwinden. Behandlung mit B₁ allein war ohne Wrkg., ebenso Behandlung mit Traubenzucker allein. Bei n. u. bei B₁-avitaminot. Tieren bewirkt *Insulin* + Traubenzucker keine Glykogeneinlagerung in der Leber. Auch zusätzliche Vitamin B₁-Behandlung bewirkt keine Leberglykogenanreicherung u. keine Beseitigung der allg. B₁-Mangelercheinungen. Wenn demnach die Kohlenhydrate durch *Insulin* mit Beschlag belegt werden, ist Vitamin B₁ nicht in der Lage, die Mangelercheinungen zu beseitigen. Es wird diskutiert, wieweit es berechtigt ist, von Synergismus u. Antagonismus zwischen *Insulin* u. B₁ zu sprechen. Solange der genaue Angriffspunkt beider Stoffe nicht bekannt ist, sollte dies lieber vermieden werden. (Klin. Wschr. 18. 535—36. 15/4. 1939. Breslau, Univ., Anatom. Inst.) JUNKMANN

R. G. Green, C. A. Evans, W. E. Carlson und F. S. Swale, *Chastek-Paralyse bei Füchsen. B₁-Avitaminose durch Fischfütterung*. Kurze Besprechung der einschlägigen

Literatur, an die sich Mitt. eigener Erfahrungen anschließt. Die Erkrankung entwickelt sich nach 1—2wöchigem Prodromalstadium von Appetitlosigkeit u. Durchfällen plötzlich unter zunehmender spast. Paralyse. Sie führt rasch zum Tod. In einem befallenen Bestand setzen sich die Todesfälle fort, wenn das Futter, das 10 oder mehr Prozent rohen Fisch enthält, gewechselt wird, u. hören nur langsam auf, wenn die neue Diät $\frac{2}{3}$ Fleisch u. $\frac{1}{3}$ mindere Cerealien enthält. Raschere Erholung eines Bestandes findet statt, wenn auf eine Diät mit Leber, Milch, Eiern, Hefe u. Fleisch übergegangen wird. Eine akute Form wird bei Jungfischen beobachtet, da die Milch der Mutter zu wenig Vitamin B₁ enthält, wenn auch bei ihr noch keine Erscheinungen von B₁-Mangel zu beobachten sind. Fischfütterung vor der Brutsaison beeinträchtigt die Nachkommenschaft nicht, wenn rechtzeitig auf ausreichende Ernährung umgestellt wird, während der Tragezeit führt sie jedoch zu intrauterinem Absterben der Fruchte u. erst später zum Tod der Muttertiere. Die Anfälligkeit gegenüber der Erkrankung ist individuell stark wechselnd. Auch Geschlechtsdifferenzen der Anfälligkeit wurden beobachtet. Patholog.-anatom. finden sich trübe Schwellung u. Blutungen im Herzmuskel, fettige Degeneration in der Leber, öfter Magen- u. Darmgeschwüre u. charakterist. Veränderungen (symm. kleine Blutungen u. Veränderungen der Blutgefäße) in Hirn und Rückenmark. Die Krankheit kann experimentell durch Fütterung mit rohem Fisch ausgelöst werden. Die Erkrankung kann durch Tagesgaben von 25 mg *Thiamin·HCl*, nicht aber durch 20 mg *Nicotinsäure* verhindert werden. Es wird nachgewiesen, daß im Fisch (mit Ausnahme des weißen Fleisches, wie Verss. mit isolierten Filets zeigen) ein thermolabiler *Vitamin B₁ zerstörender Faktor* enthalten ist, der für das Zustandekommen der Erkrankung verantwortlich ist. Ein Pfund Karpfen, das als 20%ig. Zusatz zu einer Futtermischung zugegeben wird, zerstört 4400 Einheiten Vitamin B₁. Die Erkrankung kommt auch in Nerzzuchten vor, ebenso in Zuchten von Fretchen u. in Fischbrutanstalten. Die Behandlung besteht in entsprechender Diät u. individuellen Injektionen von 3000—9000 Einheiten B₁ jeden 2. Tag, bei schweren neurolog. Symptomen 6000 bis 18 000 Einheiten. Zur Verhütung wird empfohlen, entweder durch Erhitzen den destruirenden Faktor zu zerstören, wobei jedoch anderweitige Schädigung des Futters in Kauf genommen wird, oder zweckmäßiger fischhaltige Kost mit fischfreier Kost abwechseln zu lassen. Außerdem soll roher Fisch nie dem Gesamtfutter beigemischt, sondern gesondert verabreicht werden. (J. Amer. med. Assoc. 100, 394—402. Mai 1942. Mineapolis, Minn., Dep. of Conservation u. Univ., Med. School.) JUNKMANN

Maurice E. Shils, Harry G. Day und E. V. McCollum, *Die Wirkung von Thiaminmangel bei Ratten auf die Ausscheidung von Brenztraubensäure und bisulfitbindenden Substanzen im Harn*. Ein rapides Ansteigen von bisulfitbindenden Substanzen im Harn von Ratten tritt bei einem geringen Thiaminmangel ein, das Verhältnis ist proportional der Mangelmenge u. tritt vor den anderen typ. Mangelsymptomen auf. Bei Verabreichung von Thiamin tritt innerhalb 24 Stdn. der n. Spiegel der Bisulfitsubstanzen auf. Gleicherweise verhält sich die Höhe der Brenztraubensäure. Die Menge der Nahrung hat einen merkbaren Einfl. auf die bisulfitbindenden Substanzen sowie die Brenztraubensäure im Harn. (J. biol. Chemistry 139, 145—61. Mai 1941. Baltimore, The Johns Hopkins Univ., Dep. of Biochem.) BAERTICH

Arthur H. Smith und Curtis E. Meyer, *Der Einfluß des Thiaminmangels auf die Citronensäureausscheidung*. Ein Mangel an Thiamin in der Nahrung ergibt eine fallende Ausscheidung der Citronensäure im Harn; dieser Mangel ist mehr mit einer verminderten Nahrungsaufnahme verbunden als mit dem Nichtvorhandensein von Thiamin per se. (J. biol. Chemistry 139, 227—31. Mai 1941. Detroit, Wayne Univ., Coll. of Med., Dep. of Phys.) BAERTICH

W. J. Dann und Philip Handler, *Die Synthese von Nicotinsäure durch den Hühnerembryo*. Bei Analysen der Dotter befruchteter Eier von Hennen fanden sich Werte von durchschnittlich 19 γ Nicotinsäure (I), während sich die Werte im Eiweiß auf 61 γ beliefen. Nach einer Brutzeit von 16 Tagen war der Geh. an I 470, nach 11 Tagen nur ca. 61 γ . Der Anstieg begann erst in der zweiten Hälfte der Brutzeit. Der Befund, daß das brütende Huhn I synthetisieren kann, läßt Vf. vermuten, daß ein Zusatz dieses Vitamins zur täglichen Nahrung nicht erforderlich ist. Weitere Verss. sollen diese Behauptung stützen. (J. biol. Chemistry 140, 935—36. Sept. 1941. Durham, N. C., Univ., Dep. of Physiol. and Pharmacol.) BAERTICH

P. Ellinger und R. A. Coulson, *Die Harnausscheidung von Nicotinsäureamidmethochlorid beim Menschen*. Die Tagesausscheidung von Nicotinsäureamidmethochlorid schwankt individuell u. von Tag zu Tag stark (zwischen 2 u. 8 mg). Sie zeigt einen von der Nahrungsaufnahme unabhängigen Tagesrhythmus mit einem Maximum in den Morgenstunden. Ernährungsfaktoren beeinflussen sie wenig. A. führt nach vorüber-

gehender Steigerung zu Einschränkung der Ausscheidung. Starke körperliche u. geistige Arbeit führte zur Minderung der Ausscheidung. Die Ausscheidung von Nicotinsäureamidmethochlorid nach Verabfolgung verschied. Mengen *Nicotinsäureamid*, *Nicethamid* u. *Nicotinsäure* wird studiert. Die Ausscheidung war bei einem Diabetiker geringer, bei 2 gesunden Personen betrug sie je nach der Dosis zwischen 7,4 u. 27,4% der Eingabe. *Nicotinsäurenitril*, *Trigonellin*, *Pyridoxin*, *Aneurin* u. *Riboflavin* erhöhten die Ausscheidung des methylierten Prod. nicht. Die Ausscheidung desselben ist nach Nicotinsäure geringer als nach Nicotinsäureamid beim Normalen, beim Diabetiker waren die Ausscheidungsmengen gleich. Das Maximum der Ausscheidung nach Eingabe von 100 mg Nicotinsäureamid lag in einem Vers. an 11 gesunden Männern in der 2. Stde. nach der Verabreichung. Unter der Annahme, daß 15% der Tageseinnahmen mit der Nahrung als Nicotinsäureamidmethochlorid im Harn erscheinen, ergibt sich eine Unstimmigkeit gegenüber der berechneten Einnahme, die an eine Vitaminguelle außerhalb der Nahrung (Bldg. durch Darmflora) denken läßt. Die Bedeutung der Methylidonatoren für die Methylierung von Nicotinsäureamid wird diskutiert. (Biochemic. J. 38. 265—70. 1944. London, Lister Inst. of Preventive Med.)

JUNKMANN

W. Beiglböck und A. Spiess-Bertschinger, *Zur Wirkung der Ascorbinsäure im mesenchymalen Gewebe*. Vff. konnten früher zeigen, daß der Ablauf der durch *Allylformiat* ausgelösten serösen Entzündung der Leber durch Behandlung mit *Vitamin C* beeinflusst wird. Es wurde dies auf eine allgemeine auf das Mesenchym gerichtete Wrkg. des *Vitamin C* zurückgeführt. Meerschweinchen erhielten teils bei Skorbutdiät jeden 2. Tag 10 mg *Allylformiat* in Paraffinölsuspension intraperitoneal (I), teils wurden n. Tiere ebenso behandelt (II), teils erhielten wie II behandelte zusätzlich 25 mg *Cebion* täglich (III). Gruppe I starb nach 28—30 Tagen, während nur mit Skorbutdiät gefütterte Tiere (IV) 8—12 Tage lebten. Die Skorbutsymptome waren bei I ausgeprägter. In den Lebern von Gruppe III war die Bindegewebswucherung ungleich stärker, während die Lebern von I u. II das Bild der reinen *Allylformiat*vergiftung darboten. Bindegewebsneubldg. fehlte. Bei III fanden sich geringere Zerstörungen des Gitterfasernetzes u. dafür reichliche Bldg. kollagener Fasern. Es wird also durch *Vitamin C* nicht nur der zelluläre Anteil, sondern auch der Faseranteil des Bindegewebes beeinflusst. Die Vermehrung der Reticulumzellen unter *Vitamin C* wird als Ausdruck einer therapeut. Wrkg., die unter dem Einfl. des Skorbut als erfolgloser Vers. einer Regulation gewertet. Es wird erörtert, welche dieser Wrkgg. des *Vitamin C* die prim. ist. (Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. 312. 590—600. 1944. Wien, Univ., I. Med. Klinik.)

JUNKMANN

F. Stähler, *Das Vitamin E und seine therapeutische Anwendung*. Kurze zusammenfassende Darst., in der ausgehend von den tierexperimentellen Befunden die Frage der Bedeutung des *Vitamin E* für den Menschen diskutiert u. die bisherigen klin. Ergebnisse seiner Anwendung in verschied. gynäkolog. u. allg. Indicationen besprochen wird. (Therap. Gegenwart 82. 433—40. Nov. 1941. Frankfurt a. M., Univ., Frauenklinik.)

JUNKMANN

Cassius Way, *Einige den Vitaminbedarf von Vollblütern beim Training betreffende Beobachtungen*. Nach kurzer Besprechung der geringen Kenntnisse über den Vitaminbedarf des Pferdes wird über eigene Verss. an Vollblütern im Training sowie an tragenden u. sterilen Stuten berichtet. Die Tiere erhielten zu ihrer n. Ernährung Zugaben von *Chevalal*, U. S. VITAMIN CORP., einige außerdem wöchentlich zweimal Injektionen eines *Vitamin B-Komplex-Präp.*, *Poly-B-Ampullen* mit gutem Erfolg auf die Leistungen im Training u. auf das Allgemeinbefinden der Tiere. Blutzucker-, Ca- u. P-Bestimmungen an Vollblütern im Training decken einen Mangel an diesen Stoffen auf u. legen die Normalisierung dieser Verhältnisse durch *Vitamin-* u. *Mineralstoffzufuhr* nahe. (J. Amer. med. Assoc. 100. 335—39. April 1942. New York, N. Y.)

JUNKMANN

R. M. Pearson und J. A. B. Smith, *Die Ausnutzung von Harnstoff im Pansen des Rindes*. I. Mitt. *Methoden der Analyse der Panseningesta und vorläufige Versuche in vivo*. Die unterschiedliche Eignung von A., Trichloressigsäure u. Phosphorwolframsäure als Fällungsmittel bei der Best. des Nichtprotein-N, bzw. von NH_3 - u. Harnstoff-N werden untersucht u. schließlich ein Vorgehen mit Phosphorwolframsäure vorgeschlagen. Die inhomogene Zus. der Rumeningesta wird diskutiert. Der Flüssigkeitsgeh. der Ingesta nimmt mit zunehmender Entfernung von der Entnahmestelle zu. Die N-Werte, aus verschied. Stellen u. zu verschied. Zeiten entnommen, zeigten Differenzen bis zu 20%. So wurden z. B. bei Entnahmen aus verschied. Tiefe Werte zwischen 283 u. 342 mg% für Gesamt-N u. zwischen 11,9 u. 20,1 mg% für den Rest-N gefunden. Eine weitere Schwierigkeit für die Verss. entsteht durch die fortlaufende Entleerung des Pansen in die anderen Magenabschnitte. Ein Vorvers. mit Verfüterung einer Tages-

zulage von 40 g Harnstoff unter Best. von Eiweißgeh. u. Rest-N im Panseninhalt zu verschied. Zeiten war weder für noch gegen die Theorie einer mikrobiellen Eiweißbildg. im Pansen verwertbar. (Biochemic. J. 37. 142—48. April 1943. Kirkhill, Agr., Hannah Dairy Res. Inst.)

JUNKMANN

R. M. Pearson und J. A. B. Smith, *Die Ausnutzung von Harnstoff im Pansen des Rindes*. II. Mitt. *Die Umwandlung von Harnstoff in Ammoniak*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Verss. gingen von der Annahme aus, daß der erste Schritt der Harnstoffverwertung im Pansen in einer Umwandlung des Harnstoffs in NH_3 bestehe. Durch Muscelin filtrierter Rumeninhalt diente zu den bei 39° durchgeführten Versuchen. Der Abbau von Harnstoff erfolgte rasch innerhalb 2 Stdn. u. in gleicher Geschwindigkeit unter Luft, CO_2 oder N_2 . In Ggw. von Stärke wird die Harnstoffspaltung unter CO_2 gegenüber dem Verh. unter Luft etwas beschleunigt. Phosphat in Ggw. von Stärke scheint leicht verzögernd zu wirken. Das Temp.-Optimum der Harnstoffspaltung liegt unter CO_2 bei 49°, unter 4° u. über 79° findet prakt. keine Spaltung statt. Die Urease des Pansen ist über einen weiten pH -Bereich wirksam, besitzt jedoch ein Optimum der Wirksamkeit zwischen pH 7,0—9,0. Das natürliche pH des Pansen liegt selten unter 6,5. Die Harnstoffkonz. beeinflußt den Ureaseeffekt nur geringfügig. Der Panseninhalt vermag in einer Stde. 40—80 g Harnstoff zu spalten, so daß es also unwesentlich ist, ob Tagesgaben bis zu 100—120 g auf einmal oder in unterteilten Gaben verabreicht werden. Die Urease des Rumens war nicht ultrafiltrierbar. Beim Abzentrifugieren der Bakterien fand sie sich anfänglich in geringer Konz. in der Fl., jedoch mit zunehmender Verdauung in immer höherem Maße in den fl. Anteilen. Extrakte mit 30%ig. A. waren unwirksam. Die Rumenurease wurde ähnlich wie Sojaurease durch *Chinin* (durch H_2S oder *Cystein* aufhebbar), sowie durch *NaF* u. *Borsäure* gehemmt. (Biochemic. J. 37. 148—53. April 1943.)

JUNKMANN

R. M. Pearson und J. A. B. Smith, *Die Ausnutzung von Harnstoff im Pansen des Rindes*. III. Mitt. *Synthese und Abbau von Protein in Rumeninresta*. (II. vgl. vorst. Ref.) Bei langfristigen *in vitro*-Verss. mit Rumenfl. findet nach einer Latenz von 4 Tagen eine deutliche Eiweißsynth. statt. Diese wird jedoch durch eine Bakterienflora bedingt, die die Originalflora u. Fauna überwuchert hat. Daher wurden nur kurzfristige Verss. gemacht, in denen sich das mikrobiolog. Bild nicht veränderte. In Ggw. von Phosphat, Stärke, FeSO_4 u. Harnstoff trat rasche Umwandlung des Harnstoffs in NH_3 , Abnahme des Rest-N u. Zunahme des Protein-N bei gleichbleibendem Gesamt-N ein. 9 mg N je 100 ccm Rumenfl. wurden in Eiweiß verwandelt. Dabei entstammte der zur Eiweißsynth. benutzte N dem NH_3 . Der Rumeninhalt kann danach in 3 Stdn. aus 54 g N 337 g Eiweiß aufbauen. Kontrollverss. mit Kleie, Hafer, Fäces oder Erde zeigten keine derartige Eiweißsynthese. Aus Hemmungsverss. mit *NaF*, *Chinin* u. *Borsäure* geht hervor, daß neben einer Eiweißsynth. auch ein Eiweißabbau in der Rumenfl. stattfindet, der nach ausreichender Hemmung durch diese Mittel sichtbar wird. Unter 16° findet wenig Proteinsynth. statt, starke Eiweißbildg. wird zwischen 30 u. 40° gefunden, zwischen 40 u. 70° überwiegt der Eiweißabbau. Toluol begünstigte den Eiweißabbau. Das Gleichgewicht zwischen Eiweißsynth. u. -abbau ist im physiol. Bereich wenig pH -abhängig; durch die Zus. der Gase im Rumen wird es beeinflusst, indem CO_2 unerwünscht hohes Ansteigen des pH verhindert u. damit die Synth. begünstigt. *Ammoncarbonat* u. *Ammonsulfat* können Harnstoff vertreten. Der Einfl. verschied. *Kohlenhydrate*, *Aminosäuren* u. *Eiweißstoffe* auf die Proteinsynth. im Rumeninhalt wird studiert. (Biochemic. J. 37. 153—64. April 1943.)

JUNKMANN

Fritz Jäger, *Jodstoffwechsel*. Kurze Darst. u. im Anschluß Schilderung der Bedeutung des J in der zahnärztlichen Praxis, bes. hinsichtlich Überempfindlichkeitserscheinungen. (Zahnärztl. Rdsch. 51. 973—79. 26/7. 1942. Leipzig.) JUNKMANN

Alfred E. Koehler, Emanuel Windsor und Elsie Hill, *Aceton- und Acetessigsäurestudien beim Menschen*. Aceton, Acetessig-, Milch- u. Brenztraubensäure können ohne Auftreten symptomat. Effekte in Mengen von 5 g pro Stde. beim Menschen injiziert werden. Glucose- oder Insulininjektionen mit Aceton haben keinen bemerkenswerten Effekt auf den Anstieg von Aceton oder Acetessigsäure. Die Injektion beider Stoffe hatte keinen nennenswerten Einfl. auf den Blutzucker nach dem Fasten. Die Verss. ergeben mit großer Wahrscheinlichkeit, daß der Kohlenhydratstoffwechsel keinen ketolyt. Effekt hat. (J. biol. Chemistry 140. 811—25. Sept. 1941. Santa Barbara, Cottage Hosp. u. the Sansum Clinic.)

BAERTICH

M. H. Roepke, *Physiologische und stoffwechselfähige Anschauungen über die Acetonämie beim Rindvieh*. Es werden eingehend die Tatsachen erörtert, die dafür sprechen, daß das Auftreten der Ketonkörper im Blut u. Harn bei der Acetonämie der Rinder nicht als Folge eines patholog. Fettsäurestoffwechsels, sondern als Folge

einer physiol. Heranziehung des Fettes zur Energiegewinnung bei Fehlen ausreichender Kohlenhydratmengen aufzufassen ist. Nicht nur erkrankte Rinder, sondern auch Kühe mit guter Milchleistung u. in gutem Allgemeinzustand zeigen einen positiven Ross-Test auf Acetonkörper im Harn. Bei letzteren ist der Acetonkörpergeh. des Blutes nicht erhöht. Der diagnost. Wert des Ross-Testes zur Unterscheidung von schwerer oder prim. Ketosis von leichter oder sek. Ketosis läßt sich dadurch erheblich verbessern, daß man ihn im 1:10 verd. Harn durchführt. Die niedrigen Blutzuckerwerte bei schwerer Ketosis legen die reichliche Anwendung von Dextrose intravenös nahe. (J. Amer. med. Assoc. 100. 411—15. Mai 1942. St. Paul, Minn., Univ., Farm, Div. of Veterinary Med.)

JUNKMANN

J. E. Kench, *Die chemischen Befunde bei einem Fall von akuter idiopathischer Porphyrinurie*. Absorptionsbanden im Harn bei 580 u. 542 $m\mu$, die durch HCl nach 600 u. 557 $m\mu$ verschoben werden. Behandlung mit Natriumamalgam u. Reoxydation liefert das Spektr. des freien Porphyrins. Vor dem Anfall waren die *Koproporphyrin*-werte 163 γ je Liter, im Anfall 128, 43 bzw. 148 γ im Liter, zu gleichen Teilen aus den Isomeren I u. III bestehend. Durch Isolierung u. Veresterung konnten 48 mg je Liter *Uroporphyrin III* als Methylester isoliert werden. *Uroporphyrin I* wurde nicht gefunden. In der Remission fanden sich 0,13 mg *Koproporphyrin* je 100 g Kot, im Anfall 1,81 mg. *Uroporphyrin* fehlte im Kot. Die Leber enthielt 11,2 mg *Koproporphyrin III* u. 50 γ *Protoporphyrin*. Im Blut konnte, vermutlich wegen der raschen Ausscheidung, kein *Porphyrin* nachgewiesen werden. (Biochemic. J. 37. Proc. 2c. April 1943. Manchester, Royal Infirmary.)

JUNKMANN

Wilhelm Heupke, *Diätetik, die Ernährung des Gesunden und des Kranken*. 4. Aufl. Arbeitsgemeinschaft. med. Verlage. Dresden u. Leipzig: Th. Steinkopf. 1945. (209 S.) RM. 9,50.

Clement A. Smith, *The physiology of the newborn infant*. Springfield, Ill.: C. C. Thomas. 1945. (312 S. m. Abb.) § 5,50.

Elmer L. Sevringhaus, *Endocrine therapy in general practice*. 5th ed. Chicago: Year Bk. Publishers. 1945. (253 S.) § 2,75.

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

R. Charonnat, *Die moderne Richtung der Chemotherapie in Frankreich*. Zusammenfassender Bericht über die Verwendung neuer Chemotherapeutica in den Jahren 1929 bis 1942. (Ann. pharmac. franç. 1. 20—24. Jan. 1943. 45—48. April 1943. Pharmacie Centrale des Hôpitaux de Paris.)

WINKER

Francis D. Murphy, Howard Correll und John C. Grill, *Die Wirkungen von intravenösen Lösungen auf Patienten mit und ohne cardiovasculäre Schäden*. Es wird an n., ferner an älteren u. an herzleidenden Versuchspersonen die Wirksamkeit der intravenösen Infusion isoton. NaCl-Lsg. u. isoton. u. hyperton. Dextroselsg., weiter die Wirk. stärker hyperton. Dextroselsg. mit u. ohne *Aminophyllin* verglichen. Der Einfl. auf Plasma- u. Blutvol., Venendruck, Zirkulationszeit (Prüfung mit Ac. oder Decholin) u. Harnausscheidung wird studiert. Es ergibt sich, daß Infusion von 1000 ccm isoton. NaCl- oder Dextroselsg. in einer Geschwindigkeit von 20—30 ccm je Min. sofort nach Beendigung der Infusion zu einer Plasmavermehrung führt, die etwa $\frac{1}{3}$ der Infusionsmenge entspricht u. daß nach 4 Stdn. die Plasmavermehrung noch etwa $\frac{1}{5}$ der Infusionsmenge entspricht. Beschleunigung der Infusionsgeschwindigkeit erhöht die im Plasma erscheinende Flüssigkeitsmenge proportional, während Vergrößerung des Injektionsvol. zu keiner proportionalen Erhöhung der im Plasma erscheinenden Flüssigkeitsmenge führt. Das Blutvol. verhält sich analog. Der Venendruck folgt den Änderungen des Plasmavol. um so ausgesprochener, je niedriger er prim. war. Linksinsuffizienz brauchte sich nicht im Venendruck zu äußern. Bei Auftreten von Herzinsuffizienz konnte der Venendruck patholog. Werte annehmen. Bei Injektion der Lsgg. mit *Aminophyllin* wurde prim. Senkung des Venendrucks beobachtet. Blutdruck, Puls u. Atmung zeigten, sofern nicht Herzinsuffizienz auftrat, keine charakterist. Veränderungen. Die Diurese war abhängig von der Konz. der Infusionsfl. u. von den W.-Depots der Versuchspersonen. Die Gefahren der Infusion waren bei den Patienten mit Herzschäden erheblich größer. Vor der unvorsichtigen Anwendung von Infusionen bei Herzleiden wird daher gewarnt. (J. Amer. med. Assoc. 116. 104—08. 11/1. 1941. Milwaukee, Marquette Univ., School of Med. u. Milwaukee County Hosp., Clinics.)

JUNKMANN

Joseph B. Kirsner und Walter Lincoln Palmer, *Die Rolle der Chloride bei Alkalose nach Anwendung von Calciumcarbonat*. Erscheinungen von Alkalose (Appetitmangel, Ablehnung von Milch u. Butter, Trockenheit im Hals, Kopfschmerzen, Schwindel, gelegentlich Erbrechen) traten während Behandlung von 105 Patienten aller Alters-

stufen bei 32 Fällen auf, ohne daß eine direkte Beziehung zur Höhe der CaCO₃-Gabe oder zur Dauer ihrer Anwendung zu erkennen war. Die CO₂-Kapazität u. das Serum-p_H waren entsprechend der Alkalose erhöht, der NaCl-Geh. des Serums auf 81—96, in schweren Fällen auf 65,8—89,4 Millimol je Liter herabgesetzt. Der Gesamtbasengeh. war dagegen n., ebenso Serum-Ca u. -P. Die Harnstoffclearance war herabgesetzt, auch bei 8 Fällen ohne Alkalose. Durch Verabfolgung von 3—15 g NaCl täglich konnten die Erscheinungen der Alkalose therapeut. gut beeinflußt werden, ohne daß die CaCO₃-Behandlung unterbrochen werden mußte. Die Ursachen des NaCl-Verlusts bei der Alkalose werden diskutiert. Der Frage, warum nicht alle mit CaCO₃ behandelten Patienten der Alkalose verfallen, wird nachgegangen. Die günstige NaCl-Wrkg. wird auf Korrektur der Hypochlorämie u. auf Regulierung des W.-Haushalts zurückgeführt. Auch die gestörte Nierenfunktion wird durch die Behandlung wieder normalisiert. (J. Amer. med. Assoc. 116. 384—90. 1/2. 1941. Chicago, Univ., Dep. of Med.)

JUNKMANN

Norbert Enzer, Ernst Simonson und Grace Ballard, *Die Wirkung kleiner Dosen Alkohol auf das Zentralnervensystem*. Alkohol in Form von verd. Whisky in Mengen von 1—4 Unzen an 3 n. Versuchspersonen verabreicht, erzeugt ausgeprägte u. meßbare Depression in der Reizbarkeit des zentralen Nervensystems. Blutkonz. von 10 bis 50 mg-% assoziieren sich mit starker Abnahme der fundamentalen Nervenfunktionen. Keine konstanten Effekte wurden auf die Muskelkräfte beobachtet. (Amer. J. clin. Pathol. 14. 333. Juni 1944. Milwaukee, Wis., Mount Sinai Hosp. Labor.)

BAERTICH

Ashbel C. Williams und Phillip S. Marcus, *Die Wahl der Anästhesie bei Ludwigs Angina*. Die Schwierigkeiten der Anästhesie bei Ludwigs Angina werden auf Grund der Erfahrungen an 25 Fällen eingehend zusammen mit der einzuschlagenden operativen Technik besprochen. Als optimales Verf. wird die Anwendung von *Pentothal* intravenös empfohlen, nachdem vorher in Lokalanästhesie der für eine etwa später notwendig werdende Tracheotomie erforderliche Hautschnitt angelegt wurde. *Atropin* u. *Metrazol* sind zur Bekämpfung von Zwischenfällen bereitzuhalten. O₂-Insufflation durch Trachealkatheter. (Current Res. Anesth. Analges. 20. 160—70. Mai/Juni 1941. Boston, Mass., Boston City Hosp., Dep. of Surgery and Anesthesia u. Lahey Clinic.)

JUNKMANN

Boris Rapoport, *Anästhesie in der orthopädischen Chirurgie*. Die Besonderheiten der Anästhesie in der orthopäd. Chirurgie werden besprochen. Spinalanästhesien sind meist nicht opportun. In besonderen Fällen leisten sie jedoch Gutes. Für Operationen am Fuß genügen 50 mg *Procain*, am Knie oder Schenkel 75 bzw. 100 mg, oder entsprechende Gaben von *Pantocain* oder *Nupercain*, wenn längere Operationsdauer erwartet wird. Epidurale Anästhesie mit 35—50 cem 2%ig. *Procain* bewährte sich wegen zirkulator. Nebenwrkkg. weniger gut als *Duralan*-Anästhesie. Lokal- u. Leitungsanästhesie finden ein weites Anwendungsfeld. Vor- u. Nachteile der Allgemeinbetäubung mit *Äthylchlorid*, *Divinyläther*, *Äthylen*, *Stickoxydul*, *Ae.* u. *Cyclopropan* werden gegeneinander abgewogen. Bes. letzteres wird vorgezogen. Die Vorteile von *Avertin* u. von intravenöser *Evipan*- oder *Pentothalan*-Anwendung werden besprochen. (Current Res. Anesth. Analges. 20. 19—24. Jan./Febr. 1941. New York, Hosp. for Joint Diseases, Dep. of Anesthesia.)

JUNKMANN

Philip A. Kees, *Kombinierte intravenöse und Spinalanästhesie*. Die Kombination der intravenösen Narkose mit *Pentothal* oder *Evipan* zur Einleitung, Vertiefung oder Verlängerung einer Spinalanästhesie mit *Novocain* bewährte sich in 50 Fällen. Sie entlastet den Patientenpsych., setzt die Gefahren der Operation herab u. erleichtert die Arbeit des Chirurgen. Ihre Anwendung ist einfach u. entlastet den Narkotiseur. Gegenanzeigen: Leberschäden u. schlechter Allgemeinzustand. (Current Res. Anesth. Analges. 20. 24—26. Jan./Febr. 1941. Springfield, Mass., Wesson Memorial Hosp.)

JUNKMANN

Leonid Watter, *Beobachtungen bei Spinalanästhesie*. Erfahrungsbericht über 2174 Spinalanästhesien an 1929 Patienten im Lauf der letzten 10 Jahre. 2mal war Funktion unmöglich, 54mal oder bei 2,35% war die Anästhesie unzureichend. Die Versager scheinen weniger der Technik als dem verwendeten Präp. zuzuschreiben zu sein, sie waren bei *Novocain* (I) 3,06, bei *Neocain* (II) 2,36, bei *Pantocain* (III) 7,01, bei *Spinocain* (IV) 9,4, bei *Neocain-Nupercain* (V) 1,25 u. bei *Novocain-Nupercain* (VI) 3,9%. Die Operationen beschränkten sich stets auf Abdomen u. untere Extremitäten. Die Injektion erfolgte für Extremitätenoperationen im Bereich des 1. Lumbalnerven, für den Unterbauch im Bereich des 10. Thoracalnerven u. für den Oberbauch im Bereich des 4. Thoracalnerven. Für kurze Anästhesie *Procain* (VII), für 3std. V. Nachanästhesieren ist ungünstig wegen Komplikationsgefahr. Die Anästhesie wurde bevor-

zugt in Seitenlage verabfolgt. Blutdrucksenkungen sind häufig, bes. bei geschädigtem Gefäßsystem; sie bedingten 38,2% der Todesfälle. III ist am wenigsten, V am stärksten in dieser Richtung schädlich. Bei jüngeren Patienten öfters auch Drucksteigerungen. Prophylakt. Injektionen von 25—50 mg *Ephedrin* wirken der Drucksenkung zwar entgegen, mindern jedoch die Mortalität nicht. Die Mortalität ist bei Hypertonikern hoch, bei Hypotonikern nahezu normal. Weitere Nebenwrgkg.: Nausea 16,33% mit zunehmender Häufigkeit bei III, VI, I, II, V, IV u. *Pontocain-Novocain* (VIII). Kopfschmerzen 1,4%, Lungenkomplikationen 4,59% mit 0,9% Todesfällen bes. in höherem Alter. Einmal kam als Spätfolge komplette reversible Hemiplegie u. Aphasie vor. Die Gesamtmortalität (4,37 bis 16,93%) sank in den einzelnen Jahren mit zunehmender Erfahrung. Sie entsprach der sonstigen chirurg. Mortalität. Gegenanzeigen: Blutungen, Darmverschluß u. cardiovasculäre Erkrankungen. Einzelpräpp. soll der Vorzug vor Mischungen gegeben werden. Ausreichende medikamentive Vorbehandlung zweckmäßig. (Current Res. Anesth. Analges. 20. 132—44. Mai/Juni 1941. Brooklyn, N. Y., St. John's Hosp.)

JUNKMANN

Walter H. Drane, *Rectalnarkose in der Geburtshilfe*. Nach allg. Vorbemerkungen über die Gefahren der Schmerzbeämpfung in der Geburtshilfe u. über die Technik ihrer Durchführung wird der Wert der verschied. Methoden gegeneinander abgewogen. Behandelt werden Ae. in Öl, allein oder in Kombination mit *Chinin* u. *Morphin* oder mit *Pentobarbital-Na*; *Paraldehyd* allein oder in Kombination mit *Pentobarbital-Na* oder *Morphin*; *Evipan*, *Avertin* u. *Sigmodol* (*Amyl-β-bromallylmalonyltharnstoff*). Vor allen übrigen wird Ae. allein oder in Kombination mit Barbituraten der Vorzug gegeben. (Current Res. Anesth. Analges. 20. 33—37. Jan./Febr. 1941. Los Angeles, Calif.)

JUNKMANN

J. Garrott, Vera Kable und H. Livingstone, *Wirkungen anästhetischer Mittel auf die Prothrombinkonzentration bei Versuchstieren*. Verss. an n. Hunden, die einstd. Narkosen in geschlossenem Narkosesyst. mit O₂ unterworfen wurden. Lediglich *Chlf.* verursachte in einigen Tagen reversible Senkung der Blutprothrombinkonz., während Ae., *Divinyläther*, *Stickoxydul*, *Äthylen* u. *Cyclopropan* ohne Einfl. waren. Auch einstd. Anwendung der übrigen Narkotica nach dem Abklingen einer *Chlf.*-Schädigung führte zu keiner neuen Senkung des Prothrombinspiegels. (Current Res. Anesth. Analges. 20. 156—59. Mai/Juni 1941. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Surgery.)

JUNKMANN

Herbert W. Volker, *Praktische Überlegungen bei der Anwendung von Stickoxydul*. Allg. Betrachtungen über Indikationsstellung, Technik der Anwendung, Leitung u. die Gefahren der Lachgasnarkose in der Zahnheilkunde. Besondere Berücksichtigung finden die Schäden, die durch Kreislaufstörungen u. Anoxämie des Zentralnervensyst. entstehen. (Current Res. Anesth. Analges. 20. 27—32. Jan./Febr. 1941. Elizabeth, N. J., F. I. C. A.)

JUNKMANN

George J. Thomas und George W. Jones, *Klinische Erfahrungen über die Verhütung von Cyclopropan-Sauerstoff-Explosionen durch Zugabe von Helium*. Best. der Explosionsgrenzen u. der Entzündungsgrenzen für Gemische von O₂, He u. Cyclopropan mit Flamme, stat. Entladungen u. Induktionsströmen. He empfiehlt sich gegenüber N durch seine geringe D., seine relative Unlöslichkeit in den Körpersäften u. durch seine relativ hohe Leitfähigkeit für Wärme u. Elektrizität. Bei 3% Cyclopropan war z. B. die Entzündungsgrenze bei 19% O₂ für den elektr. Funken u. bei 10,5% O₂ für Entzündung durch Flamme, bei 5% Cyclopropan bei 19 bzw. 13,5%, bei 10% Cyclopropan bei 23 bzw. 18%, bei 15% Cyclopropan bei 28,5 bzw. 22% u. bei 20% Cyclopropan bei 33 bzw. 26%, wenn das Gasgemisch jeweils durch He auf 100% ergänzt wurde. Die Laboratoriumserfahrungen bestätigten sich bei Unterss. bei Operationen. Schließlich wird folgende Technik für die Narkose Erwachsener als explosions sicher empfohlen: Durchspülen der Gasmaschine mit einem Gemisch von 0,5 Liter O₂ + 3 Liter He für 2 Min., Entleerung des Sackes u. Einstellen eines Gasstromes von 0,5 Liter O₂, 0,5 Liter Cyclopropan u. 1 Liter He je Min., Auflegen der dichtsitzenden Maske, nach 3 Min. Umstellen auf 0,5 Liter O₂, 0,5 Liter Cyclopropan u. 0,15 Liter He je Min. bis zur gewünschten Narkosetiefe. Dann wird O₂ entsprechend dem Bedarf dosiert, ebenso Cyclopropan (50—200 ccm je Min.). Bei Cyanose kann O₂ bis zu 500 je Min. gegeben werden. (Current Res. Anesth. Analges. 20. 121—31. Mai/Juni 1941. U. S. Dep. of the Interior, Bureau of Mines, Explosive Div., St. Francis Hosp.)

JUNKMANN

Esther M. Greisheimer, Roberta Hafkesbring und Hulda Magalhaes, *Wirkungen von wiederholten Gaben von Cyclopropan*. Verss. an Hunden, denen einstd. Cyclopropannarkosen in Intervallen von 1—2 Wochen appliziert wurden. Systol. u. diastol. Blutdruck stiegen in der Regel, bei hyperten. Hund geringe Senkung. Die Körpertemp. stieg während der Narkose leicht an, die Atemfrequenz nahm um 12—16 zu, im Elektro-

cardiogramm Beschleunigung der Herzaktion mit Verkürzung von P-R. Bei Wiederholungsnarkose ventrikuläre Extrasystolen. Die Zahl der roten Blutkörperchen u. der Hämoglobingeh., sowie auch der Blutzucker stiegen während der Narkose an. Bei einem Tier wurden nach Tötung nach 11 Narkosen folgende autopt. Befunde erhoben: Ödem, fettige Degeneration u. trübe Schwellung der Leber u. Hirnödeme, ein spontaner Todesfall nach 3 Narkosen zeigte schwere Herz- u. Leberschädigung u. Degeneration im Gehirn. Es handelte sich dabei um einen Hund mit Hypertonus, so daß ein Teil der Schädigungen auf diesen zurückzuführen ist. Wahrscheinlich erklärt der Hypertonus auch die Empfindlichkeit gegenüber Cyclopropan. (Current Res. Anesth. Analges. 20, 171—73. Mai/Juni 1941. Philadelphia, Pa., Woman's Med. Coll., Dep. of Physiol.)

JUNKMANN

Helen Ingleby, Roberta Hafkesbring und Esther Greisheimer, Vergleichende Autopsiebefunde bei Hunden nach Anästhesie. (Vgl. vorst. Ref.). Kurzer Bericht über Sektionsbefunde von Hunden aus der vorangehenden u. einer Reihe weiterer früherer Veröffentlichungen. Milz u. Nieren wurden frei von auf die Narkotica zu beziehenden Schädigungen. Die Leberschäden variierten von trüber Schwellung bis zu schwerster hydrop. Degeneration ohne besondere Beziehung zu dem verwendeten Narkoticum. Im Gehirn war die Rinde am schwersten betroffen u. zeigte als Ausdruck akuter Schädigung NISSL-Degeneration, bes. stark nach *Cyclopropan* u. Neurophagie. Letztere zusammen mit Gliaveränderungen bes. nach länger zurückliegender oder wiederholter Anwendung. Beziehungen zwischen Hirn- u. Leberschäden bestanden nicht. Im ganzen 18 Hunde. Folgende Narkotica waren angewendet worden: *Pentobarbital*, *Amytal-Na*, *Ae.* u. *Cyclopropan*. (Current Res. Anesth. Analges. 20, 174—77. Mai/Juni 1941.)

JUNKMANN

Morton A. Rubin und Harry Freeman, Hirnpotentialänderungen und Hauttemperatur während der Cyclopropannarkose. Unterss. in Cyclopropannarkose (Einleitung mit 350 ccm + 200 ccm O₂ je Min., nach dem Verschwinden des Cornealreflexes fortgesetzt durch 100—200 ccm je Min.) in Narkoseapparat. Nach ein bis zwei Min. Einatmung findet sich 20%ig. Abnahme der Frequenz des Elektroencephalogramms unter Vergrößerung der Amplituden um 100% oder mehr. Mit dem Eintritt tiefer Narkose unter Verschwinden des Cornealreflexes nimmt die Zahl der kleinen Wellen zu, u. schließlich ist, bei Erreichen chirurg. Anästhesie ein regelmäßiger Rhythmus von 3 je Sek. vorhanden. Wenn gleichzeitig CO₂ geatmet wurde, wurde dieses Stadium früher erreicht. Bei längerer Narkosedauer nimmt die Frequenz etwas ab, wenn die Narkose unterbrochen wird, sonst erscheinen irreguläre Wellen mit niedrigerer Amplitude. Im nächsten Stadium der Erholung nimmt die Frequenz zu, wobei ein Rhythmus von 18 je Sek. vorwiegend ist. Im Endstadium der Erholung überwiegt ein Rhythmus von 12—14 je Sekunde. Die Ströme beider Hemisphären verhalten sich gleich. Der Eintritt der Narkoseveränderungen schreitet jedoch vom Stirnhirn über die motor. u. prämotor. Region zur Occipital- u. Parietalregion fort. Das Erwachen äußert sich zuerst in der motor. u. prämotor. Region u. setzt sich über Parietal- u. Occipitalregion zur Stirnregion fort. Regularität u. Amplitude sind während der Narkose in der Stirnregion am stärksten ausgeprägt. Der Rhythmus von 12—14 je Sek. ist am deutlichsten in der motor. u. prämotor. Region. Die Hauttemp. stieg, oft nach prim. Abfall, um so rascher an, je rascher die Narkose fortschritt. 10 Min. oder länger nach dem Absetzen der Narkose fällt sie wieder ab. (Current Res. Anesth. Analges. 20, 45—49. Jan./Febr. 1941. Worcester, Mass.; Memorial Found. for Neuro-Endocrine Res. u. Worcester, State Hosp., Res. Service.)

JUNKMANN

Erich Schmidt, Klinische Untersuchungen über ein adrenalinfreies Lokalanästheticum. Nach Schilderung der Nachteile der *Adrenalin* oder *Corbasil* enthaltenden *Novocain*-zubereitungen wird *Neo-Isoalkalin* (Dr. M. NOVAK, Durlach, Baden) als gewebisoton., reizloses u. neutrales Lokalanästheticum geschildert. Es enthält neben 2 oder 4% *Novocain* 0,02% *o-Dioxyphenyl- α -propranolamin*. Nach Erfahrungen bei 315 Eingriffen bewährte es sich als reizloses u. ungiftiges Mittel. Es bewirkt wie die *Novocain*-*Corbasil*-Kombinationen eine leichte Senkung der Pulsfrequenz u. des systol. Blutdruckes, während die *Adrenalin*kombinationen starke Steigerungen von Pulsfrequenz u. Blutdruck bewirken. Die gefäßverengende Wrkg. ist ausreichend, jedoch nicht von so langer Dauer wie die von *Adrenalin* oder *Corbasil*. Daher fehlten Nachschmerzen u. Infektionen von Operationswunden. (Zahnärztl. Rdsch. 50, 1407—14. 26/10. 1941. Sauerbrunn, Niederdonau.)

JUNKMANN

J. Keller und B. Görlich, Die chemische Einwirkung von Krappwurzel auf Nieren- und Blasensteine, Zerfall und Abgang von Harnsteinen. Konsequente Behandlung mit Krappwurzel (mindestens 10 g täglich als feines Pulver, Extrakt oder Tabletten) führt

bei bestimmten Harnkonkrementen (Phosphatsteine, bes. solche mit einem Geh. an phosphorsaurer Ammoniakmagnesia u. anderen Ammoniumsalsen) zu langsamer Korrosion u. Zerfall der Steine mit Abgang von reichlich gefärbtem Harngrieß. Die dabei wirksamen Stoffe sind das *Alizarin*, *Galliosin* u. *Munjistin*. In umfangreichen Unters. wird die Einw. der Krappwurzel auf verschied. Harnkonkremente untersucht. Die Wrkg. wird mit einer Komplexbildg. mit den bas. Bestandteilen der Steine in Zusammenhang gebracht. Voraussetzung für die Wirksamkeit der Behandlung ist die Beseitigung der Entzündung durch entsprechende Behandlung. Die bei schweren eitrigen Knochenzertrümmerungen bes. häufig zu beobachtenden weichen porösen Phosphatsteine eignen sich bes. für diese Behandlungsweise. Auch zur Prophylaxe neuerlicher Steinbildg. ist die Therapie geeignet. Außer der direkten Wrkg. auf diese Steine besitzt die Krappwurzel noch eine tonisierende, den Abgang der Steine fördernde Wrkg. auf die Muskulatur der Harnwege. (Z. Urol. 38, 1—18. 1944.)

JUNKMANN

Alfred Burger, *Einige Probleme der Chemotherapie*. Kurze Übersicht, in der Arsenverbb., neuere Malariamittel u. Sulfonamide besprochen werden. (J. chem. Educat. 18, 58—61. Febr. 1941. Charlottesville, Va., Univ.)

JUNKMANN

F. Mietzsch, *Therapeutisch verwendbare Sulfonamid- und Sulfonverbindungen (Auszug)*. (Chemie. 58, 60. März 1945. Wuppertal-Elberfeld, I. G.-Farben-Industrie Akt.-Ges.)

JUNKMANN

Perrin H. Long, *Thiazolderivate von Sulfanilamid, Sulfathiazol und Sulfamethylthiazol*. Von den in letzter Zeit neu hergestellten Sulfanilamidderiv. heterocycl. Amine wurden Sulfathiazol (2-[p-Aminobenzolsulfonamido]-thiazol) (I) u. Sulfamethylthiazol (2-[p-Aminobenzolsulfonamido]-4-methylthiazol) (II) auf ihre therapeut. Wrkg. an Mensch u. Tier untersucht. Hierbei konnten frühere Beobachtungen bestätigt werden. Das Na-Salz von I zeigt eine etwas geringere akute Giftigkeit als das Na-Salz von Sulfapyridin (III). Weitere Vergleichsvers. (an Mäusen) ergaben, daß I weniger giftig als sein Methyl- u. Phenylderiv. ist. Die chron. Giftigkeit dagegen ist bei I größer als bei III, jedoch nur bei Mäusen, die Wrkg. auf Affen war umgekehrt, obgleich bei beiden Tierarten I schneller aus dem Blut verschwand als III. Weitere Vergleichsvers. an Tieren zwischen I u. III erstreckten sich auf die therapeut. Wrkg. gegenüber Infektionen mit Pneumokokken, Meningokokken, Streptokokken u. Lymphogranuloma venereum. Bald war I, bald III wirkungsvoller, auch hatte die Art der Anwendung der Präpp. Einfl. auf ihre Wirkung. Nach den Vers. an Menschen ist noch nicht entschieden, ob I oder III besser wirkt. Auch beim Menschen wird I rascher vom Blut absorbiert u. im Harn wieder ausgeschieden als III. Daher sind auch die unangenehmen Nebenwrkkg., z. B. Brechreiz, bei I geringer als bei III. Für die Dosierung wurde noch kein Standard gefunden. Als Grundlage dafür ist nach Vf. Jugendlichen gegen Pneumokokken eine Anfangsdosis von 4 g zu verabreichen, denen in 4std. Abständen Gaben von 1 g folgen. — II ist nach HERRELL u. BROWN (Proc. Staff Meet. Mayo Clin. 14, [1939.] 753; C. 1940, I. 2979) ziemlich erfolgreich bei der Bekämpfung von Infektionen mit Pneumokokken u. Staphylokokken. (J. Amer. med. Assoc. 114, 870—71. 9/3. 1940. Baltimore, Johns Hopkins Univ., School of Med.)

KALIX

C. Levaditi, A. Lespagnol und M. Decoisy, *Aktivitätsvergleich von enantiomorphen Sulfonamiden*. Es wurde an weißen mit Streptokokken infizierten Mäusen der Prozentsatz der Überlebenden unter dem Einfl. peroraler Anwendung von 20 mg Sulfonamid (3mal täglich) bestimmt. Als Sulfonamid diente die d-, l- sowie die rac. Form des Sulfamids aus Alanin u. die d- u. rac. Form aus dem Sulfamid des Bornylamins. Unter Berücksichtigung der an sich schwachen Wrkg. dieser Verb. u. der Schwierigkeit biolog. Testierung wird auf einen bestimmten Aktivitätsunterschied zwischen den enantiomorphen Verb. geschlossen. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137, 104—05. Febr. 1943. Lille, Labor. de chimie organique et pharmaceutique de la Faculté de médecine u. Paris, Inst. Alfred Fournier.)

LANGECKER

G. I. Scott und Arnold Sorby, *Diskussion über den Wert der Sulfonamide in der Ophthalmologie*. I. Mitt. *Die Wirksamkeit von Sulfonamiden bei lokaler Anwendung am Auge*. II. Mitt. *Okularpharmakologie der Sulfonamide*. Bericht über eine Aussprache über die Anwendung der Sulfonamide in der Ophthalmologie unter Berücksichtigung der Literatur u. eigener Erfahrungen der Vortragenden u. Diskussionsredner. Neben der lokalen u. allg. Anwendung wird die allg. Pharmakologie der Sulfonamide abgehandelt. Berücksichtigt werden Sulfanilamid, Sulfapyridin, Sulfathiazol u. Sulfadiazin, sowie *Prontosil solubile*. Die Verwendung von Lsgg. u. Salben wird besprochen, die

Ergebnisse bei experimentellen Infektionen u. die Erfolge klin. Anwendung werden abgehandelt. (Trans. ophthalmol. Soc. United Kingdom 62. 3—45. 1942. London.)

JUNKMANN

Ludwig Frischmuth, Euvernil, ein neues Sulfonamidpräparat und seine Anwendung in der Urologie. Euvernil HEYDEN = Sulfavilylharnstoff, Tabletten zu 0,5 g, Ampullen 25%ig. 25 ccm als Na-Salz. Das Präp. war auch in hoher Dosierung (täglich mindestens 8—10 Tabletten durch 5 Tage, aber auch 30 Tabletten am Tag wurden im Selbstvers. ertragen) sehr gut verträglich. Es bewährte sich (2 Injektionen täglich, später Tabletten) im Anschluß an Blasen-, Prostata- u. Nierenoperationen, ferner bei Harninfektionen, sogar bei Prostatahypertrophie, sofern der Restharn unter 200 ccm betrug, zur Verhütung von Infektionen bei der Cystoskopie u. bei verschied. Cystitiden. Als Hauptvorteil wird die allen anderen Sulfonamiden überlegene gute Verträglichkeit hervorgehoben. (Z. Urol. 37. 424—27. 1943. Wien-Ottakring, Krankenhaus, Urol. Station.)

JUNKMANN

P. Eggers, Über die Lösung der Pneumonie im Röntgenbilde bei der Behandlung mit Sulfonamiden. Es wird der Lösungsprozeß lobärer Pneumonien nach Behandlung mit Eubasin, Globucid, Cibazol, Eleudron oder Tibatin (Anfangstagesdosis 6—10 g, Gesamtdosis bis zu 59 g) röntgenolog. verfolgt. Bei 13 jugendlichen Fällen war die Lsg. beschleunigt (14.—25. Krankheitstag) u. entsprach im Typus vornehmlich dem I. Lösungsmodus nach VON JAKSCH u. ROTKY. Bei 73 älteren Kranken (26 bis 82 Jahre) wurden bei teilweise erheblich verlängerten Resorptionszeiten (5—7, gelegentlich 11 Wochen) oft in das Schema von VON JAKSCH u. ROTKY nicht einzuordnende Lösungsvorgänge beobachtet, die sich durch fleckige Aufhellungen u. Auftreten von kavernenartige Ring-schatten auszeichneten. Letztere können zu Verwechslungen mit Tuberkulose Veranlassung geben. (Fortshr. Gebiete Röntgenstrahlen 69. 193—201. Mai/Juni 1944. Halle-Wittenberg, Martin-Luther-Univ., Med. Klinik.)

JUNKMANN

Friedrich Osberghaus, Über den Einfluß der Sulfonamide auf die Infektion mit Variola-Vaccinivirus. Verss. an Kaninchen, denen abgestufte Konz. von Variola-Vaccinivirus in 0,1 ccm intracutan in die enthaarte Rückenhaut injiziert wurden. Behandlung mit täglich 1 ccm Albucid 30%ig. intravenös beginnend am Tage vor der Impfung beeinflusste den Ablauf der Impfrkk. nicht eindeutig, auch Steigerung der Albucidosis auf 4 ccm hatte keinen Einfluß. Ebenso unwirksam waren 2,5 ccm Pron-tosil intramuskulär. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 102. 214—25. 23/9. 1942. München, Bayer. Landesimpfanstalt.)

JUNKMANN

Milton Gjelhaug Levine und Edward B. Plattner, Salmonella-Pneumonie. Es werden über drei Fälle von Salmonella-Pneumonie berichtet, wo sich Sulfathiazol per os therapeut. günstig bewährt hat. (Amer. J. clin. Pathol. 14. 342—43. Juni 1944. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Bact. Cook County Hosp.)

BAERTICH

Morris Fishbein, Sulfathiazol Winthrop verunreinigt mit Phenobarbital. I. Mitt. Einleitung. Bericht über die Verunreinigung einiger Fabrikationschargen von Sulfathiazol WINTHROP mit Phenobarbital. Die eingeleiteten Schritte zur Verhütung von Zwischenfällen u. die Unters. der verursachten Schäden werden besprochen. Es wurden 56 Fälle bekannt, von denen 9 starben. (J. Amer. med. Assoc. 116. 2259. 17/5. 1941. Chicago, Amer. Med. Assoc., Council on Pharmacy and Chem.)

JUNKMANN

Austin E. Smith, Sulfathiazol Winthrop verunreinigt mit Phenobarbital. II. Mitt. Klinische Gesichtspunkte. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach kurzer Besprechung der Sulfathiazol-u. Phenobarbitalwrkg. wird auf die Berichte über die Fälle eingegangen, die das verunreinigte Sulfathiazol WINTHROP erhalten haben. Es liegen Berichte über 52 Fälle vor. Die verunreinigten Tabletten enthielten bis zu 60% (= 330—350 mg) Phenobarbital. Die beobachteten Wrkkg. entsprachen der Barbituratvergiftung. Die Frage des Zusammenhanges vorgekommener Todesfälle mit der Verunreinigung wird zurückhaltend beantwortet, die Möglichkeit, daß die Verunreinigung jedoch mindestens zu dem letalen Ausgang einzelner Fälle beigetragen hat, aber zugegeben. Glücklicherweise gingen die meisten Fälle in Heilung aus. (J. Amer. med. Assoc. 116. 2259—61. 17/5. 1941.)

JUNKMANN

Frederick W. Dietel und Albert D. Kaiser, Erfolgreich mit Sulfathiazol behandelte Staphylococcus aureus-Meningitis. Bericht über einen Fall eines 20 Monate alten Kindes mit im Anschluß an Oberlippenfurunkel aufgetretener Staphylokokkenmeningitis. Heilung durch 9tägige Behandlung mit täglich 2,6 g Sulfathiazol durch Schlundsonde, NaCl-Spülungen des Liquorraums u. Bluttransfusionen. Der Sulfathiazolblutspiegel überschritt nie 3,5 mg%. (J. Amer. med. Assoc. 115. 601. 24/8. 1940. Churchville, N. Y. u. Rochester, N. Y.)

JUNKMANN

J. Elliot Levi und Abner Willen, *Behandlung des Typhusträgerzustandes mit Sulfaguanidin*. Bericht über einen Fall, bei dem Behandlung mit Tetrajodphenolphthalein, Exstirpation der Gallenblase u. des Blinddarms die Ausscheidung von Typhusbacillen nicht beseitigen konnte. Anschließende Behandlung mit 0,05 g Sulfaguanidin alle 8 Stdn. durch eine Woche brachte die Bacillen zum Verschwinden. (J. Amer. med. Assoc. 116. 2258. 17/5. 1941. Baltimore.) JUNKMANN

Carl L. Wilson und C. B. Billingsley, *Anurie von 96 Stunden bei 2 Jahre altem Kind nach Sulfapyridinbehandlung*. Bei einem Fall von Bronchopneumonie trat nach Verabfolgung einer Gesamtdosis von 1,5 g Sulfapyridin Anurie auf (trotz Alkalisierung durch Citralka). Behandlung durch Uretherenkatheterismus, Spülung u. Alkali war erfolgreich. (J. Amer. med. Assoc. 117. 285—86. 26/7. 1941. Fort Smith, Ark., Holt-Krock-Clinic, Dep. of Urol. and Pediatrics.) JUNKMANN

Helmuth Rau, *Erfahrungen mit Detoxin in der prophylaktischen Behandlung geburts-hilflicher Sepsisfälle*. Detoxin (10, gegebenenfalls 20 ccm intramuskulär, kombiniert mit 3mal 2 Tabletten Protosil täglich) bewährte sich bei der Behandlung fieberhafter Zustände. Nach intravenöser Anwendung bes. rasche entgiftende Wirkung. (Med. Klin. 35. 1015—16. 28/7. 1939. Bamberg, Staatl. Hebammenschule, Entbindungsanst. u. Frauenklinik.) JUNKMANN

G. Grave, *Lichtüberempfindlichkeit durch Uliron*. Nach längerer Ulironbehandlung trat bei einem Patienten ein durch Licht begünstigtes Exanthem auf. Da an die Möglichkeit einer Leberschädigung gedacht wurde, wurde Behandlung mit Leberpräpp., Vitamin C u. Insulin-Traubenzucker vorgenommen, jedoch ohne Erfolg. (Med. Klin. 35. 1078—80. 11/8. 1939. Ratibor, Städt. Krankenhaus, Innere Abtlg.) JUNKMANN

O. Dobritz, *Doppelseitiger Harnleiterverschluß nach Eleudronstoß*. Im Anschluß an Gonorrhöbehandlung mit täglich 12 Tabletten Eleudron durch 3 Tage entwickelt sich nach beiderseitigen Nierenkoliken ein doppelseitiger Verschluß beider Harnleiter durch Krystalschlamm, der durch Uretherenkatheterismus nicht überwinden werden kann. Anlegen einer beiderseitigen Nierenbeckenfistel beseitigt den lebensbedrohenden Zustand. Die Uretheren werden im weiteren Verlauf spontan wieder durchgängig. Als begünstigend für das Zustandekommen der Komplikation wurden in diesem Falle Einschränkung der Flüssigkeitszufuhr u. abnormer Verlauf des Urethers angenommen. (Z. Urol. 38. 149—52. 1944.) JUNKMANN

G. Haase, *Erfahrungen bei der Anwendung von Deriphyllin-Strophanthin-Suppositorien*. Mitt. von Erfahrungen an 33 Fällen, von denen 8 bes. eindrucksvolle eingehend geschildert werden. Deriphyllin-Strophanthin-Suppositorien bewährten sich bes. zur Fortsetzung der intravenösen Therapie bei der Behandlung akuter Herzmuskel-schäden nach Diphtherie, sowie auch bei chron. Herzmuskelveränderungen. (Therap. Gegenwart 83. 130—34. April 1942. Rostock, Univ., Med. Klinik.) JUNKMANN

L. Ungváry und F. Obál, *Die Wirkung verschiedener Stoffe auf das Ekg. am Wege ihrer direkten Wirkung auf die Herzmuskulatur*. Verss. am gefensterten Frosch, dessen Herzspitze der Einw. verschied. Stoffe ausgesetzt wird. Ableitung des Aktionsstroms zwischen Herzspitze u. Herzbasis, wobei das Auftreten monophas. Deformation als Ausdruck einer „Verletzung“ gewertet wird. Daß es sich tatsächlich um eine solche handelt, kann durch Ableitung von Herzbasis u. Körperoberfläche sichergestellt werden. NaCl wirkt in Konz. unter 0,5 u. über 1,0% verletzend. Die Wrkg. des NaCl wird nur seiner osmot. Wrkg. zugeschrieben. Bei Prüfung anderer Salze in entsprechenden Konz. mußte sich ergeben, ob diese eine über die osmot. Wrkg. hinausgehende stärkere „verletzende Wrkg.“ haben, oder ob bei ihnen die verletzende Wrkg. der osmot. Verhältnisse abgeschwächt ist. Eine Verstärkung erfolgte durch K⁺, Ca⁺⁺, H⁺ u. OH⁻, eine Abschwächung durch Mg⁺⁺. Organ. Stoffe (Essigsäure, Milchsäure, Aceton, Harnstoff) wirkten schwächer als die anorganischen. Hinsichtlich der Stärke ihrer Verletzungswrkg. ordnen sich die untersuchten Ionen in absteigender Reihe: OH⁻, H⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Ba⁺⁺. (Z. Biol. 101. [N. F. 83.] 70—78. 15/9. 1942. Budapest, Univ., Inst. für allg. Pathol. u. Bakteriolog. u. Kurkommission, Inst. für Rheuma- u. Bäderforschung.) JUNKMANN

Walter Modell, Harry Gold und Harold H. Rothendler, *Anwendung von Digitalis zur Verhütung übermäßiger Tachycardie während physischer Anstrengung bei Patienten mit Vorhofflimmern*. In Betruhe zu n. Pulsfrequenz digitalisierte Patienten mit Vorhofflimmern zeigen bei körperlicher Anstrengung eine starke Pulsbeschleunigung. Diese ist in der Regel durch ein Nachlassen des Vagustonus bedingt, wie auch die n. Pulsbeschleunigung nach Arbeitsbelastung beim Hund. Das läßt sich nachweisen durch den Erfolg der intravenösen Injektion von 2 mg Atropin, die in der Regel zu derselben

Pulsbeschleunigung führt wie körperliche Arbeit. Die Pulsbeschleunigung auf Arbeit oder Atropin tritt nur ein, wenn der Patient unter der extracardialen Wrkg. der Digitalis steht. Nach höheren Gaben, die direkt am Überleitungssystem angreifen, bleibt die Pulsbeschleunigung durch Atropin bzw. durch Arbeitsbelastung aus. Man kann demnach entweder durch Atropinjektion oder durch Arbeitsbelastung prüfen, ob der Patient vorwiegend unter der „vagalen“ oder „extravagalen“ Digitaliswrkg. steht. Wenn keine dieser Proben eine Beschleunigung auf über 100 je Min. verursacht, ist anzunehmen, daß der Patient unter der extravagalen (peripher cardialen) Digitaliswrkg. steht. (J. Amer. med. Assoc. 116. 2241—44. 17/5. 1941. New York, Cornell Univ., Med. Coll., Dep. of Pharmacol. u. Beth Israel Hosp. u. Hosp. for Joint Diseases, Cardiac Clinics.)

JUNKMANN

Friedrich Lütgerath, *Über Chemotherapie der Tuberkulose unter besonderer Berücksichtigung der Gold- und Kupferverbindungen*. Kurze zusammenfassende krit. klin. Besprechung. (Dtsch. Tuberkul.-Bl. 19. 1—7. Febr. 1945. Höchst, Odenwald, Ernst Ludwig-Heilstätte.)

JUNKMANN

L. Rickmann, *Erfahrungen mit dem Tuberkulosepräparat „R 10“*. Nachprüfung eines versuchsweise von der I. G. hergestellten Mittels „R 10“, das von P. RASEHORN empfohlen war, an 36 Insassen der Heilstätte. Das Ergebnis war, obwohl RASEHORN selbst die Verss. kontrollierte, vollkommen negativ. (Dtsch. Tuberkul.-Bl. 18. 122—25. Dez. 1944. Ziegenhals, Oberschlesien, Landesheilstätte.)

JUNKMANN

Jerome Miller, *Cheilitis durch Überempfindlichkeit gegen Zimtöl in Kaugummi*. Es wird nachgewiesen, daß die bei einer Patientin beobachtete Entzündung der Lippen auf eine Überempfindlichkeit gegen das als Geschmackskorrigens in Kaugummi verwendete Zimtöl zurückzuführen ist. (J. Amer. med. Assoc. 116. 131—32. 11/1. 1941. Philadelphia, Temple Univ., Clinic of Allergy and Immunol.)

JUNKMANN

Karl Humperdinck, *Über die Häufigkeit des Vorkommens vorübergehender Lungenödeme bei Vergiftungen mit nitrosen Gasen*. Nach kurzer Besprechung der Vergiftung mit nitrosen Gasen im allg. wird über 4 Fälle vorübergehenden Lungenödems nach Schweißarbeiten in Aluminiumbehältern (wobei bes. das Anwärmen gefährlich zu sein scheint) berichtet. Wahrscheinlich sind derartige Vorkommnisse häufiger. Ihre Bedeutung für die Entstehung von Bronchopneumonien u. für die Unfallbegutachtung wird gestreift. (Dtsch. Tuberkul.-Bl. 18. 126—29. Dez. 1944. Stuttgart, Württemberg, Arbeitsmed. Inst.)

JUNKMANN

A. Szarvas, *Über einen Fall von Muskelgangrän im Zusammenhang mit Kohlenoxyd (CO)-Vergiftung*. Kurzer Bericht über einen Fall von CO-Vergiftung, bei dem es zu einer Thrombose der Arteria gluteae inferior u. großer Nekrose einer Gefäßhälfte kam. Der Vorgang wird mit den an der Haut gelegentlich nach CO-Vergiftung beobachteten embol. Herden u. Hautnekrosen in Parallele gesetzt. Ursächlich dürften hyaline Degeneration der Gefäßwand, benachbarte Blutaustritte u. erhöhte Gerinnungsfähigkeit des Blutes eine Rolle spielen. (Med. Klin. 35. 981—82. 21/7. 1939. Kecskemét, Ungarn.)

JUNKMANN

Fritz Langsteiner, *Zur Klinik der Thalliumvergiftung*. Kurzer klin. Bericht über 5 Fälle (3mal Suicid, einmal Mord u. einmal irrtümliche Anwendung), die sämtlich charakterist. verliefen. Vf. weist bes. auf die bei allen seinen Fällen beobachtete Blutdrucksteigerung, die bes. im akuten Stadium der Vergiftung beobachtet wird, hin. Die Steigerung betrifft meist den diastol. Druck stärker als den systolischen. Analogien zur Bleivergiftung werden diskutiert. (Med. Klin. 35. 980—81. 21/7. 1939. Linz, Allg. Krankenhaus, Psychiatr.-Neurolog. Abtlg.)

JUNKMANN

René Fabre, *Bemerkungen zur Toxizität von in der Phytopharmazie verwendeten Barium- und Thalliumsalzen*. Lösl. bzw. unter der Einw. des HCl des Magensaftes in Lsg. gehende Ba-Salze üben auf alle Muskeln eine starke Reizwrkg. aus; das Zentralnervensyst. wird erregt u. schließlich gelähmt. Tl-Salze können leicht Nervenschädigungen, verbunden mit Polyneuritis der unteren Extremitäten, Muskelschmerzen u. Paralyse sowie Erkrankungen der Augen (Loslsg. der Retina u. Blindheit) hervorrufen. Dies ist bes. beachtenswert, da bei äußerlicher Anwendung der Tl-Verbb. eine starke Absorption durch die Haut erfolgt. Vf. regt daher an, gesetzliche Vorschriften für Verkauf u. Anwendung solcher Präpp. zu erlassen. (Ann. pharmac. franç. 1. 53—54. April 1943.)

WINIKER

Ch. Paul, H. Griffon und L. Dérobert, *6 tödliche Methylalkoholvergiftungen durch Aufnahme von „pastis“*. Vergiftungen durch einen methylalkoholhaltigen Apéritif. In allen Fällen fanden sich ein Lungenödem, diffuse Hämorrhagie der Meningen, fettige Degeneration der Leber, diffuse Nierenblutungen. 36 Stdn. nach der Auf-

nahme fand sich in Blut u. Eingeweiden eine beträchtliche Menge von Methyl- u. Äthylalkohol. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 23. 110 bis 117. Juli/Aug. 1943.)

LANGECKER

R. Piédélièvre, H. Griffon und L. Dérobert, *Zufällige tödliche Vergiftung mit Autotreibstoff*. Ein Chauffeur hatte die Dämpfe von Autotreibstoff eingeatmet, der aus 30% Bzl. bestand u. keinen A. enthielt. Bei der Autopsie zeigten die Eingeweide Geruch nach PAe., Kleider u. Haut waren vom Treibstoff imbibiert. Die Lungen zeigten Zeichen von Emphysem mit Ruptur der Alveolarwände, Zeichen von Ateletkase, intra-alveolären Blutungen u. von Bronchitis. Niere u. Myocard ohne Befund. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 23. 101. Juli/Aug. 1943.)

LANGECKER

Creux, Dervillée, Bannel und l'Épée, *Selbstmordversuch durch Einnahme von Benzol*. Klin. Beobachtung bei einer jungen Frau, die in selbstmörder. Absicht 1 Glas Bzl. (etwa 150 ccm) trank. Es handelte sich um Rohbenzol, das Bzl., Xylol u. Toluol neben Verunreinigungen enthielt. Unter Magenspülung u. Brechmittel kam die Kranke zu sich u. zeigte im Verlauf der nächsten 8 Tage eine leichte Anämie u. nach anfänglicher Leukocytose eine mäßige Leukopenie (nicht unter 4400), Nieren- u. Leberfunktionsprüfungen verliefen normal. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 23. 102—04. Juli/Aug. 1943.)

LANGECKER

Richard W. Cragg und Arnold E. Osterberg, *Nicotinvergiftung bei einem Kind*. Kurzer Bericht über den Fall eines 4 $\frac{1}{2}$ Jahre alten Knaben, der plötzlich unter Krämpfen verstarb. Die Unters. deckte Nicotin im Mageninhalt auf, u. die weiteren Nachforschungen machten es wahrscheinlich, daß dieses durch Verzehren von Schnupftabak zugeführt worden war. Die Nicotinvergiftung im allg. wird besprochen. (J. Amer. med. Assoc. 115. 600—01. 24/8. 1940. Rochester, Minn., Mayo Clinic, Sect. on Pathol. Anatomy and Sect. on Clinical Biochem.)

JUNKMANN

Frank H. Sedgwick, *Gewerbliche Dermatitis*. II. Mitt. *Charakteristik, Vorkommen und Behandlung*. (I. vgl. McLACHLAN, Soap, Perfum. Cosmet. 15. [1942.] 309; C. 1945. II. 1228.) Überblick an Hand der Zeitschriftenliteratur, bes. über die Ursachen gewerblicher Dermatitis u. Dermatosen, ihr Auftreten in verschied. Industrien u. ihre Behandlung. (Soap, Perfum. Cosmet. 15. 419—21. 442. Aug. 1942.)

BARZ

H. Stanley Redgrove, *Gewerbliche Dermatitis*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt einige Rezepte, gestützt auf Angaben in der einschlägigen Literatur, zur Herst. hautschützender Cremes. (Soap, Perfum. Cosmet. 15. 600—02. Nov. 1942.)

BARZ

W. H. Guy und F. M. Jacob, *Gewerbedermatitis durch p-Chlor-m-kresol*. Bericht über 12 Fälle vesikulärer Dermatitis der linken Hand, die bei Mädchen auftraten, die Whiskyflaschen mit Viscosekapseln verschlossen. Als Allergen erwies sich p-Chlor-m-kresol, das sich in der Fl. befand, in der die Viscosekapseln versandt wurden. (J. Amer. med. Assoc. 116. 2258. 17/5. 1941. Pittsburgh.)

JUNKMANN

F. Běhounek und M. Fořt, *Joachimstaler Bergmannskrankheit*. Regelmäßige Sektionen der in den Jahren 1929—1938 verstorbenen Joachimstaler Bergarbeiter deckten unter 63 Patienten in 45,4% der Fälle Lungencarcinom als Todesursache auf. Es folgt mit 30,7% Tuberkulose. Die durchschnittliche Arbeitszeit der Betroffenen betrug 18—25, im Durchschnitt 20,0 Jahre, die Zeit des tatsächlichen Aufenthaltes in der Grube 21600—47200, durchschnittlich 35403 Tage. Anthracose u. Silicose spielten nach chem. Unters. der Lymphknoten keine entscheidende Rolle. Messungen der Radioaktivität in den Gruben u. in den Leichenteilen hatten folgendes Ergebnis: der Schaden entsteht nicht durch das Grubenw. u. nicht durch direkte Strahlung des Gesteins, sondern durch die Einatmung emanationshaltiger Luft. Dabei beträgt die tox. Emanationsdosis 15 ME bei einer Einatmungsdauer von 10⁴ Stunden. Die Strahlung der im Körper abgelagerten radioaktiven Prodd. ist nicht wesentlich an der Entstehung der Erkrankung beteiligt. (Strahlentherapie 70. 487—98. 31/10. 1941. Prag, Radiolog. Anst. u. Radiotherapeut. Inst.)

JUNKMANN

Max Trumper und Samuel T. Gordy, *Blei in einem Nierenstein*. Klin. Bericht über einen Fall eines 46jährigen im Bleifarbenbetrieb beschäftigten Negers, bei dem ein 190 mg schwerer Phosphatstein mit 3% Blei gefunden wurde. Da der Patient außerdem von einem alten Schrotschuß her noch Blei im Körper hatte, wird die Frage diskutiert, ob das Pb im Nierenstein auf die Beschäftigung mit Blei oder auf den Schrotschuß zurückzuführen ist. (J. Amer. med. Assoc. 116. 1389—90. 29/3. 1941. Philadelphia, St. Luke's und Children's Hosp.)

JUNKMANN

W. Tracy Haverfield, Paul C. Bucy und Anna S. Elonen, *Die chirurgische Behandlung der Bleiencephalopathie mit besonderer Berücksichtigung der Verhütung von Folge-*

erkrankungen. Nach kurzer Schilderung früherer einschlägiger Verss. wird über 5 eigene Fälle berichtet. Bei 3 von diesen führte die temporale oder suboccipitale Craniotomie, gegebenenfalls in Kombination mit Ventrikelpunktion zu Druckentlastung u. Schwinden der akuten Erscheinungen. Die Fälle sind 3—7 Jahre seit der Operation beobachtet, wobei 2 vollkommen n. blieben, während einer einen leichten geistigen Defekt aufweist. 2 Fälle starben trotz der Behandlung. Der Eingriff soll in Allgemeinbetäubung, nicht in Lokalanästhesie ausgeführt werden. (J. Amer. med. Assoc. 114. 2432—37. 22/6. 1940. Chicago, Ill., Univ., Div. of Neurology and Neurosurgery and of Psychiatry.)

JUNKMANN

H. Griffon und L. Dérobert, Neun Fälle schwerer gewerblicher Zinkvergiftung, einer mit tödlichem Ausgang. In einer kleinen Gießerei mit schlechten Ventilationsverhältnissen trat unter 9 Zinkvergiftungen eine akut tödlich endende auf, wobei cerebrale Erscheinungen im Vordergrund standen. Es werden die analyt. Befunde der einzelnen Organe mitgeteilt. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 22. 198—202. Dez. 1942.)

LANGECKER

Carey P. McCord, Gordon C. Harrold und Stuart F. Meek, Chemische und physiologische Vorgänge bei der Lichtbogenschweißung. III. Mitt. *Bedeckte Schweißelektroden.* (II. vgl. МЭЕК u. Mitarbeiter, J. Amer. med. Assoc. 116. [1941.] 1618; C. 1945. II. 1229.) Die bei der Lichtbogenschweißung auftretenden Gase u. Metalldämpfe wurden in Bezug auf ihre schädliche Wrkg. durch Tierverss. an Ratten u. Kaninchen geprüft. Die Arbeit ergänzt die frühere Veröffentlichung der gleichen Vff. (J. ind. Hyg. Toxicol. 22. [1940.] 347), in der die Verhältnisse bei Verwendung freiliegender Schweißelektroden beschrieben werden. Beim Arbeiten mit bedeckten Elektroden treten außer den bei Verwendung gewöhnlicher Elektroden vorkommenden Reaktionsprodd. (nitrose Gase, O₃, CO, Cl, Fe- u. Mn-Dämpfen) noch TiO₂ u. SiO₂ auf. Diese beiden Verbb. zeigten aber keine spezif. schädlichen Wirkungen. Die Tiere wurden in Kammern gehalten, in denen 46 Tage lang (5 Tage in jeder Woche) 6 Stdn. lang Lichtbogenschweißungen von 12 Min. Dauer mit halbstündlichen Zwischenpausen ausgeführt wurden. An den Versuchstieren wurden das Wachstum, der Geh. des Blutes an Methämoglobin u. der Zustand der Lunge (mit Röntgenstrahlen) beobachtet. Im Gegensatz zu den Ergebnissen mit freien Elektroden wurden bei bedeckten Elektroden starke Wachstumsstörungen, bes. bei Ratten, beobachtet. Beträchtliche Mengen von Methämoglobin wurden gleich vom ersten Tage an im Blute der Versuchstiere gefunden, was mit den Befunden bei freien Elektroden übereinstimmt. In beiden Fällen wurden keine patholog. Veränderungen an den Lungen festgestellt. (J. ind. Hyg. Toxicol. 23. 200—15. Mai 1941. Detroit, Mich., Industrial Health Conservancy Labor.)

KALIX

L. Dérobert und G.-L. Duval, Gewerbliche Vergiftung durch Radix Saponaria. Bei Arbeitern, die mit Zerreiben u. Sieben von Saponariawurzel beschäftigt waren, kam es zu Reiz- u. Sekretionswrkkg. an den oberen Luftwegen u. beim Kontakt mit der Haut zu Erythemen. Es kommt zur Sensibilisierung gegenüber Saponariapulver. (Ann. Méd. légale, Criminol., Police sci., Méd. soc., Toxicol. 22. 183—86. Juli/Okt. 1942.)

LANGECKER

F. Pharmazie. Desinfektion.

Hans Schmalfuß und Hans-Paul Müller, Über Senföle. IV. Mitt. *Enthält Gelbsenf (Sinapis alba L.) flüchtiges Senföl?* (III. vgl. Forschungsdienst 17. [1944.] 205; C. 1944. II. 776.) Gelbsenf (Weißer Senf), Sinapis alba L., vermutlich holländ. Herkunft, enthielt keine flüchtigen Senföle. Beim Untersuchen anderer Pflanzen auf flüchtige Senföle sollte man sich stets überzeugen, daß der zugesetzte Gelbsenf keine flüchtigen Senföle enthält. (Forschungsdienst 17. 271—72. 1944. Posen, Univ., Inst. für Landwirtschaftl. Gewerbeforschung u. Vorratspflege.)

BARZ

G. Schenck und C. H. Brieskorn, Untersuchungen über die Inhaltsstoffe der Melisse. An Inhaltsstoffen wurden in der Melisse bisher gefunden: Äther. Öl 0,02—0,11%, Gerbstoff 3%, Bitterstoff, Harz, Schleim, Glykosid 0,04% u. saures Saponin 0,09%. Das äther. Öl enthält Citral u. Citronellal, Geraniol u. Linalool u. einen Stoff C₁₀H₁₆O. — Das Melissenöl des Handels ist wegen seines hohen Preises kein echtes Öl aus getrockneten Blättern, sondern entweder ein über Melissenkraut dest. Citronen- oder Citronellöl oder nur fraktioniertes Citronellöl. Reines Melissenöl wirkt ähnlich wie Kamillenöl spasmolyt.; es wurde vermutet, daß die therapeut. Wirksamkeit der Melisse noch von anderen bisher nicht isolierten Inhaltsstoffen abhängt. Es sollte versucht werden, den Bitterstoff krystallin zu fassen, da vermutet wurde, daß der Bitterstoff zur Wrkg. der Droge beiträgt. Aus getrockneter Droge wurden durch erschöpfende Maceration mit PAe., Ae., 70%ig. Äthanol, Methanol, W. u. 1%ig. HCl nebeneinander Extrakte

hergestellt u. der Geh. der Melissenextrakte an äther. Öl bestimmt. Der PAe.- u. Ae.-Extrakt enthielten die größten Mengen. — Aus den Verss. ergab sich, daß Melisse äther. Öl, Gerbstoff u. Bitterstoff enthält. Glykosid u. Saponin wurden nicht gefunden. Aus den bitterschmeckenden Extrakten wurde erstmals ein krystalliner Bitterstoff erhalten. Weiter wurde *Bernsteinsäure* isoliert, deren Angabe bisher in der Literatur fehlte. Aus dem PAe.-Extrakt wurde ein Wachs u. aus dem Ae.-Extrakt eine weiße, noch näher zu untersuchende Substanz isoliert. Den beiden letzten Inhaltsstoffen dürfte wegen ihrer Wasserunlöslichkeit jedoch keine therapeut. Wrkg. zukommen. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 21. 1—9. 14/2. 1944. München, Univ. u. Straßburg i. E., Univ.)

BUSCH

H. K. Dean und F. N. Appleyard, *Alte und neue Salbengrundlagen*. Literaturübersicht an Hand von 35 Zitaten u. mit histor. Rückblick. (Soap, Perfum. Cosmet. 15. 485—86. 488. 490. 496. Sept. 1942.)

BARZ

Kimmig und Römbke, *Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Derivaten der aromatischen Aminocarbonsäuren als Lichtschutzmittel*. In 10%ig. Lsgg. u. auch in Salben besitzen *Albucid*, sowie bes. *Eubasin* u. *Sulfathiazol* gute Schutzwirkg. gegenüber dem Lichterythem, da ihre UV-Absorption im Bereich der bes. das Erythem bewirkenden Wellenlängen stark ist. Ebenso gut eignet sich auch *p-Aminobenzoessäure*, die eine ähnliche UV-Absorption besitzt. Die Absorptionsmaxima der *m-* u. *o-Aminobenzoessäure* liegen theoret. ungünstiger (250 u. 340 μ bzw. 270 u. 280 μ). Trotzdem besitzen diese Vorbb. in 20 u. 25%ig. Lsg. gute Lichtschutzwirkung. Bes. gut wirkte Kombination von *o-* u. *p-Aminobenzoessäure*. Acetylierung beeinträchtigte die Wrkg. u. die Absorption nicht wesentlich, begünstigte jedoch die Stabilität der Verbindungen. Auch *Sulfanilyl-p-aminobenzoessäure* war ein gutes Lichtschutzmittel, das sich auch in synthet. Salbengrundlagen als Triäthanolaminsalz inkorporiert gegenüber natürlicher Sonnenbestrahlung hinsichtlich Erythemverhinderung bewährte, ohne die Pigmentierung vollkommen zu unterdrücken. (Strahlentherapie 75. 131—40. 10/8. 1944. Leipzig, Univ., Hautklinik.)

JUNKMANN

P. Poulenc, *Bindemittel für Suppositorien*. Überblick. (Ann. pharmac. franç. 1. 55—56. April 1943. 123—25. Sept. 1943.)

WINKER

Alex G. Willsmer, *Blutstillende Stifte*. Vorschrift zur Herst. einwandfreier Stifte, deren Ausgangsmaterial aus 5000 (g) $Al_2(SO_4)_3$, 750 $KAl(SO_4)_2$, 50 ZnO u. 1 Liter W. besteht. (Soap, Perfum. Cosmet. 13. 710. Okt. 1940.)

BARZ

W. E. James, *Neue synthetische Arzneimittel*. Zusammenfassender Überblick, bes. über Antimalariamittel, Sulfonamide u. synthet. Sexualhormone. (Soap, Perfum. Cosmet. 17. 731—34. 760. Okt. 1944.)

BARZ

B. Gauthier, *p-Aminobenzolsulfamid*. Zusammenstellung der physikal. u. chem. Eigg. sowie der qualitativen u. quantitativen Bestimmungsmethoden mit ausführlichen Literaturzitaten. (Ann. pharmac. franç. 1. 58—59. April 1943. 92—93. Juli 1943.)

WINKER

Hermann Stadlinger, *Aus der Industrie tierischer Hormone*. Vf. gedenkt des 80. Geburtstages von Dr. GEORG HENNING, der in seinem Betriebe eine ganze Reihe bekannter Organpräpp. entwickelt hat. Sammlung u. Bearbeitung der tier. Organe u. die Bedeutung der daraus gewonnenen Prodd. werden kurz besprochen. (Chemiker-Ztg. 67. 291—97. 13/10. 1943. Köthen.)

JUNKMANN

—, *Neue, vom Staatssekretär für das Gesundheitswesen auf Grund der bestehenden Vorschriften zugelassene Spezialitäten*. *Cedilanid*: Lanatosid C-Tropfen mit 0,001 g in 1 cem; injizierbare Lsg. mit 0,002 g in 1 cem. — *Acavyl*: 3,3'-Methylenldioxy-cumarin. Compretten zu 0,05 g. Zur Behandlung von Venenentzündung. — *E-Germyl*: Natürliches α -Tocopherol aus dem Unverseifbaren des Weizenkeimöls; 0,001 g entspricht 1 Ratteneinheit. Compretten zu 0,003 g. — *Vitaflavin u. B-Deugyl*: Natürliches Vitamin B_2 (Ascomycetenkultur). Compretten zu 0,05 g. — *Campestryl*: Trockenes *Agaricus campestris*-Pulver, wird allg. zur Desensibilisierung verwendet. Compretten zu 0,5 g u. 10%ig. Granula. — *Violetan*: Methylviolett in Form glutinierter Kapseln zu 0,03 g für Erwachsene u. 0,01 g für Kinder. Wurmmittel, das ohne gleichzeitige Anwendung eines Abführmittels verwendet werden kann. — *Oxycolor*: Krystallviolett. Glutinierte Compretten zu 0,03 g für Erwachsene u. 0,01 g für Kinder. Wurmmittel. — *Phenegic*: Wirksames Prinzip ist das Dibenzopythiazin. Für Erwachsene Compretten zu 0,5 g; für Kinder Päckchen zu 2 g ($\frac{1}{2}$ Päckchen pro Tag für Kinder bis zu 4 Jahren, sonst 1 Päckchen). — *Monerga*: *Cachets* u. Compretten folgender Zus.: 0,166 g NH_4 -Salz der Camphersulfonsäure, 0,410 g NH_4 -Salz der Acetylsalicylsäure, 0,001 g β -Phenylisopropylaminsulfat. Mittel gegen Grippe. Dosierung: 4—6 Compretten pro Tag. — *Ephecamphryl*: 3%ig. wss.

Lsg. von Camphercarbonat des Ephedrins. Anwendung bei permanenter Hypotension, Asthma u. allerget. Zuständen. Einzeldosis: 20 Tropfen; Tagesdosis: bis zu 100 Tropfen u. mehr. — *Obenal*: 50 vol.-%ig. Emulsion von Äthyl- u. Benzyloxyd. Dient zur Behandlung der Pediculosis. — *Pediculin*: 50%ig. Toluolemulsion; gegen Pediculosis. — *Delvano*: Zu 27% aus dem Na-Salz der Butylnaphthalinsulfonsäure bestehendes Präp.; neben sehr starker abführende, auch antisept. u. narbenbildende Wirkung. (Ann. pharmac. franç. 1. 133—34. Nov. 1943.)

WINIKER

Ladislaus Déak, *Die Verwendungsmöglichkeiten des Kunstharzes in der kosmetischen Prothetik*. Schilderung der Verwendungsmöglichkeiten von Hekodent (ein Kunstharzprod. des HEKO-WERKS) zur Herst. von Einzelkronen u. Brücken, wobei es gegenüber bisher bekannten Materialien wesentliche Vorzüge besitzt. (Zahnärztl. Rdsch. 50. 1192—99. 7/9. 1941. Budapest.)

JUNKMANN

F. W. Selbach, *Pertax-Kunststoff*. Eigg. u. Verarbeitungsvorschriften von *Pertax* (eines Celluloseäther-Kunststoffs der I. G.) zu zahnärztlichen Prothesen werden eingehend geschildert. (Zahnärztl. Rdsch. 50. 975—81. 20/7. 1941. Hamburg-Harburg.)

JUNKMANN

H. J. Strauß, *Zahnpastenfragen*. Kurze Erörterung der an eine gute Zahnpaste zu stellenden Anforderungen, bes. betreffs der Zusätze u. ihres pH-Wertes, der Nachteile schlecht verzinnter Bleituben u. Angabe eines Rezeptes für eine saure Zahnpaste mit pH 5,8. (Soap, Perfum. Cosmet. 15. 529—30. 556. Okt. 1942.)

BARZ

W. E. James, *Antiseptica, Desinfektionsmittel und Germicide*. Kurzer Überblick über an sich bekannte Verbindungen u. über ihre richtige u. falsche Verwendung. (Soap, Perfum. Cosmet. 17. 334—36. Mai 1944.)

BARZ

J. E. Lovelock, O. M. Lidwell und W. F. Raymond, *Verdampfung von Milchsäure als luftbaktericides Mittel*. In Fortsetzung früherer Unterss. (vgl. Nature [London] 153. [1944.] 20) wird darauf hingewiesen, daß Milchsäure zur Keimabtötung in Luft durch einfaches Erhitzen nicht unzersetzt zu verdampfen ist. Dagegen gelingt das Verdampfen u. die Erzielung einer bakteriedichten Konz. in Luft (3,5 mg je cbm) leicht durch überhitzten W.-Dampf. Es werden 2 einfache App. beschrieben, in denen die Verdampfung durch überhitzten W.-Dampf (unter elektr. Beheizung) vorgenommen werden kann. Sie leisten etwa 12 g je Stunde. (Nature [London] 153. 743. 17/6. 1944. London, National Inst. for Med. Res.)

JUNKMANN

Ch. Bedel, *Halbmikrobestimmung von Strychnin*. Vf. stellte fest, daß die Meth. von FRANÇOIS (Bull. Soc. Pharm. Bordeaux 68. [1930.] 158—63), welche auf der Colorimetrierung der bei Einw. von HNO₃ auf Hydrostrychnin entstehenden Rotfärbung beruht, von der Konz. der verwendeten Reagenslsg. abhängt. Außerdem soll die zu untersuchende Lsg. von *Strychnin* (I) möglichst rein sein. Es empfiehlt sich daher, I durch Einw. von NH₃ auf das Untersuchungsmaterial in Freiheit zu setzen u. mit Chlf. auszusütteln. Anschließend erfolgt mit Zn u. HCl Red. zum Hydrostrychnin u. schließlich Rk. mit einem Reagens folgender Zus.: auf 1 ccm konz. H₂SO₄ 1 ccm H₂O u. 1 Tropfen einer 1%ig. NaNO₂-Lösung. (Ann. pharmac. franç. 1. 104—06. Sept. 1943.)

WINIKER

△ Hermann Berger, *Festes Gemisch zur Herstellung von Aluminiumacetatlösungen*. Das Gemisch enthält außer Al₂(SO₄)₃ noch Ca-Acetat sowie eine geringe Menge eines wasserlös. Säureamids, das die Ausfällung von CaSO₄ bei der Aufslg. der Mischung in W. verhindert. In dieser Weise wirken z. B. Acetonilid oder Acetophenetidid. Eine erfindungsgemäße Zusammenstellung enthält z. B. 55—65% Al₂(SO₄)₃, 35—45% Ca-Acetat u. 0,5—3% Acetophenetidid. (A. P. 2 360 388, ausg. 17/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1513.)

KALIX

△ Burroughs Wellcome & Co., Inc., übert. von: Rich. Baltzly, Edwin J. de Beer und Joh. S. Buck, *Herstellung von β-(2,5-Dimethoxyphenyl)-β-oxyisopropylamin*. Das genannte Isopropylamin wird durch zweistufige Red. von 2,5-Dimethoxy-α-isonitrosopropiophenon dargestellt. In der ersten Stufe verwendet man Pd, in der 2. Pt als Katalysator. Zunächst wird 2,5-Dimethoxypropiophenon in absol. Ae. mit HCl u. CH₃ONO nitrosiert u. das Reaktionsprod. aus Bzl. + Heptan umkrystallisiert. Dann wird es in absol. A. gelöst u. in Ggw. von HCl u. Pd hydriert. 12,3 g (= 0,05 Mol) davon werden in 50 ccm W. gelöst u. mit Pt-Schwarz erneut hydriert. Das Reaktionsprod. wird abfiltriert, im Vakuum getrocknet u. aus absol. A. umkryst., worauf es einen F. von 215° zeigt. Aus dem so erhaltenen Hydrochlorid kann man in wss. Lsg. durch Zugabe von NaOH die freie Base gewinnen u. andere Derivv., z. B. das Diacetylderiv. (F. 119—120°) herstellen. Das Endprod. hat eine lange anhaltende mydriat. Wirkung. (A. P. 2 359 707, ausg. 3/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1511.)

KALIX

△ **Burroughs Wellcome & Co., Inc.**, übert. von: **Joh. S. Buck** und **Lazlo Reiner**, *Herstellung von 3.4-Dioxyphenylalkylaldialkylaminen*. Die allg. Formel der neuen Verbb. ist $3.4-(C_6H_4OCOO)_2-C_6H_3C_7H_{2n}NR_2$, worin R eine Alkylgruppe u. C_7H_{2n} eine gerade oder verzweigte Alkylkette ist. Diese Verbb. werden durch Veresterung von 3.4-Dioxyphenylalkylaldialkylamin mit Äthylchlorformiat in kalter, wss. alkal. Lsg. u. im Schutze einer inerten Atmosphäre gewonnen. Das Reaktionsprod. wird durch 2 std. Erhitzen mit konz. HCl demethyliert, das Chlorid in eiskaltem W. gelöst u. dann portionsweise unter dauerndem Rühren NaOH zugegeben, außerdem Äthylchlorformiat, bis sich ein Öl abscheidet. Dieses extrahiert man mit Ae., trocknet über K_2CO_3 , fällt mit HCl aus u. kryst. aus einem Gemisch von Aceton u. Äthylacetat um. Das Endprod. stellt *Dimethylamino-2-(3.4-dioxyphenyl)-äthylhydrochlorid* dar, F. 136°. In ähnlicher Weise können gewonnen werden: *1-Dimethylamino-2-(3.4-dioxyphenyl)-propan* u. *2-Dimethylamino-1-(3.4-dioxyphenyl)-propan*. (A. P. 2 359 709, ausg. 3/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1511.)

KALIX

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **James E. Kirby** und **John F. Lontz**, *Diaminderivate. Bactericide u. fungicide* Diaminderiv. der allg. Formel $R'R''_2XN(CH_2)_{10}NXR''_2R$, in der R ein Alkylrest mit wenigstens 10 C-Atomen, R' ein niedrigmol. Alkylrest u. X ein Anion (Cl oder Br) ist, werden hergestellt durch Umsetzen von $X(CH_2)_{10}X$ mit NRR''_2 oder von $R''N(CH_2)_{10}NR''_2$ mit RCl oder von $RNH(CH_2)_{10}NHR$ mit $R''SO_4$ oder $R''X$. — 11.4 g $(CH_2)_{10}N(CH_2)_{10}N(CH_2)_2$ (I) u. 22.1 g $C_{10}H_{11}Br$ in 50 Methylalkohol werden 24 Stdn. auf 100° erhitzt. Man erhält in quantitativer Ausbeute *Dekamethylen-bis-(dimethyldecylammoniumbromid)* als weißes, sehr hygroskop. kryst. Produkt. — I u. $C_0H_{21}Cl$ in Methylalkohol während 64 Stdn. bei 100° geben das *Cl-Derivat*. — Unter den gleichen Bedingungen erhält man aus I u. $C_{12}H_{25}Cl$ *Dekamethylen-bis-(dimethyldodecylammoniumchlorid)*. — I u. Lorolchlorid (eine Mischung der sich von den Fettsäuren des Cocosnußöls ableitenden Alkylchloride mit 8—18 C-Atomen) gibt *Dekamethylen-bis-(dimethylorolammoniumchlorid)*. (A. P. 2 375 853, ausg. 15/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3542.)

SCHWECHTEN

△ **May & Baker Ltd.**, übert. von: **Harry I. Barber** und **Alan D. H. Self**, *Amidine* werden hergestellt durch Red. der entsprechenden Amidoxime $RC(:NOH)NHR'$ in Ggw. von RANEY-Ni bei 60—80° u. Drucken von etwa 30 at. In dieser Formel ist R = H, Alkyl, Aryl oder Aralkyl u. R' ist = H, Aryl oder Alkylaminoalkyl. Das Verf. ist auch geeignet für die Red. von $RC(:NOH)R''$, wobei in dieser Formel R'' ein einen Teil eines Ringes bildendes N-Atom ist, u. für die Herst. von Diamidinen der Zus. $[H_2NC(:NH)C_6H_4]_2X$ aus den entsprechenden Oximen. In dieser Formel bedeutet X eine Bindung oder ein gegebenenfalls substituiertes $(CH_2)_n$ mit $n = 1-12$. Eine oder mehrere der CH_2 -Gruppen können durch O, S, NH oder durch eine Äthylenbindung ersetzt sein. — $CH_3 \cdot C(:NOH)NH_2 \cdot HCl \rightarrow CH_3 \cdot C(:NH)NH_2 \cdot HCl$; $C_6H_5 \cdot C(:NOH)NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot C(:NH)NH_2$, isoliert als Pikrat; $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NOH)NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH)NH_2$, isoliert als Pikrat. Hydrieren von 15 g Diphenoxypyropan-4.4'-diamidoxim in 150 ccm W. u. 8,6 ccm konz. HCl nach Zugabe von 3,6 ccm NH_4OH (D. 0,88) gibt *(4.4'-Diamidindiphenoxy)-propan-2 HCl*. — 1.5-Diphenoxypentan-4.4'-diamidoxim-2 HCl \rightarrow *1.5-(4.4'-Diamidindiphenoxy)-pentan-2 HCl*. — Hydrieren von 1-Naphthamidoxim gibt *1-Naphthamidin*, F. 194° Zers. — Benzamidoxim \rightarrow *N-Phenylbenzamidin*, F. 112°. — Hydrieren von N-(4-Diäthylamino-1-methylbutyl)-benzamidoxim, F. 79°, hergestellt aus Benzhydroxamsäurechlorid u. 1-Diäthylamino-4-amino-butan, gibt *N-(4-Diäthylamino-1-methylbutyl)-benzamidin*, isoliert als Dipikrat, kleine gelbe Rhomben, F. 136—137°. — N-Oxybenzamidoxim \rightarrow *Benzamidin* (I), isoliert als Pikrat, gelbe Nadeln, F. 230°. — Benzoylpiperidinoxim \rightarrow α -*Iminobenzylpiperidin*, Pikrat, gelbe Nadeln aus A., F. 174°. — Red. von Benzamidoxim, gelöst in 40 ccm 3,3% ig. HCl, als Katholyt in einer elektrolyt. Zelle mit 0,03 Amp je ccm während 30 Min. gibt I, Pikrat, F. 230—231°. — Red. von 1.3-Diphenoxypyropan-4.4'-diamidoxim in 0,66% ig. HCl bis 25° u. einer Stromdichte von etwa 0,05 Amp. je ccm gibt *1.3-(4.4'-Diamidindiphenoxy)-propan*, isoliert als HCl-Salz. (A. P. 2 375 611, ausg. 8/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3544.)

SCHWECHTEN

△ **May & Baker Ltd.**, übert. von: **Harry I. Barber**, *Diamidine*. Therapeut. verwendbare Diamidine der allg. Formel $R \cdot C_6H_4 \cdot CR' : CR'' \cdot C_6H_4 \cdot R$ (I), in der R die Amidinogruppe u. R' u. R'' entweder H oder eine Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppe oder sowohl R' als auch R'' Alkyl-, Aralkyl- oder Arylgruppen sind, werden in Abänderung des Verf. nach A. P. 2 204 983 (C. 1940. II. 3748) hergestellt. I erhält man durch Behandlung von Dicyanverbb. der Zus. $NC \cdot C_6H_4 \cdot C(R') : C(R'') \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (II) mit wasserfreier alkohol. Lsg. eines Halogenwasserstoffs u. Umwandeln des so gebildeten Iminoäthers mit NH_3 in I. II wird in folgender Weise hergestellt: 50 g $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_3$

in 500 ccm Essigsäure werden mit 60 ccm Br in 20 ccm mehrere Stdn. gekocht. [(*p*-Br- C_6H_4) \cdot CH(CH $_3$) $_2$] (III), prismat. Krystalle, die sich bei 170—180° zers., scheidet sich ab. Red. einer Suspension von 50 g III in 250 ccm Eisessig mit 10 g Zn-Staub bei 100° gibt 2,3-Bis-(*p*-bromphenyl)-1-buten (IV), Prismen aus A., F. 90—92°. Behandlung von IV mit 3—4 Voll. trockenem CHCl $_3$, das bei 0° mit HBr gesätt. ist, während mehrerer Stdn. bei Raumtemp. gibt 2-Brom-2,3-bis-(*p*-bromphenyl)-butan (V), Krystalle aus Essigsäure, die sich zwischen 90 u. 120° entsprechend der Schnelligkeit des Erhitzens zersetzen. Zers. von V durch möglichst schnelles Erhitzen auf die tiefste mögliche Temp. liefert 4,4'-Dibrom- α,β -dimethylstilben (VI), Krystalle aus Essigsäure, F. 125°. VI wird in II (R' u. R'' = CH $_3$) durch Erhitzen mit CuCN in Pyridin übergeführt. Eine Lsg. von 2 g II (R' = H, R'' = CH $_3$) in 10 ccm trockenem Chlf. u. 3 ccm absol. A., der mit trockenem HCl in der Kälte gesätt. ist, läßt man mehrere Tage bei Raumtemp. stehen. Der hierbei gebildete Diminoäther-2 HCl wird abfiltriert, mit wenig Chlf. gewaschen u. 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. mit 35 ccm 10%ig. NH $_3$ in absol. A. bei 60° behandelt. Nach dem Stehen über Nacht wird 4,4'-Diamidino- α -methylstilben-2 HCl (VII) abfiltriert. VII kryst. aus angesäuertem W. in Form hellgelber Prismen, die 1 Mol W. enthalten. Die freie Base schmilzt bei 215—225° unter Zersetzung. In gleicher Weise wird hergestellt 4,4'-Diamidino- α,β -dimethylstilben-2 HCl (VIII), hellgelbe Prismen, die 2 Mol W. enthalten, das durch Erhitzen im Vakuum bei 110° entfernt werden kann. Die freie Base schmilzt zwischen 190 u. 195° Zers., was von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt. VIII wird auch erhalten, wenn man 1,7 g II (R' u. R'' = CH $_3$) in 8 ccm Phenylmethyläther (IX) mit 0,6 g fein gepulvertem NH $_2$ Na in 6 ccm IX 3 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Die hierbei ausgeschiedenen Feststoffe werden nach dem Waschen mit Ae. mit heißer verd. HCl extrahiert. (A. P. 2 375 740, ausg. 8/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3543.)

SCHWECHTEN

△ **Produits Roche, S. A. Belge, Stabilisierung von Lösungen von Glucosiden.** Lsgg. von Glucosiden der Flavongruppe u. ihrer Aglucone werden durch Zugabe von Sarkosin-anhydrid zur 20—30%ig. Lsg. stabilisiert. (Belg. P. 448 104, Auszug veröff. 31/12. 1942. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1510.)

KALIX

△ **Merck & Co.,** übert. von: Joseph R. Stevens und Ralph H. Beutel, *Pharmazeutische Präparate.* Es wird eine Synth. von Dimethylcarbaminsäureestern von Alkyldimethylaminophenolen beschrieben, die auf der Kupplung von Alkylphenolen mit C $_6$ H $_5$ N $_2$ Cl oder Nitrosierung mit anschließender katalyt. Red. beruht. Hierbei entstehen Aminophenole, die mit CH $_3$ J + Na $_2$ CO $_3$ in die entsprechenden Dimethylaminoverbb. umgesetzt werden. Behandlung mit (CH $_3$) $_2$ NCOCl in wasserfreiem Pyridin, das mit HCl gesätt. ist, ergibt dann HCl-Verbb. der Alkyldimethylaminophenolester. Mit einem Überschuß von CH $_3$ J entstehen hieraus Methyljodide. Auf diese Weise werden z. B. hergestellt: 4-Amino-3-äthylphenol, F. 169,5°; 4-Dimethylamino-3-äthylphenol-HCl, F. 179—180°; 3-Methyl-4-dimethylaminophenol-HCl; 3-Isopropyl-4-dimethylaminophenol-CH $_3$ J, F. 163—164°; *p*-Dimethylaminophenol-CH $_3$ J, F. 195,5—196°; Nitrosocarvacrol; 5-Dimethylaminocarvacrol-HCl, F. 216°; 5-Aminocarvacrol; 6-Dimethylaminomethyl-CH $_3$ J, F. 171,5°; 2-Amino-*p*-kresol, F. 132°; 2-Dimethylamino-4-äthylphenol-CH $_3$ J-dimethylcarbam., F. 148—149°; 2-Dimethylamino-4-isopropylphenol-CH $_3$ J-dimethylcarbam., F. 171°; 2-Dimethylamino-4-tert.-butylphenol-CH $_3$ J, F. 162°; 2-Dimethylamino-4-tert.-amylphenol-CH $_3$ J, F. 146,5°; 4-Äthyl-2-aminophenol, F. 139,5°; 4-Äthyl-2-dimethylaminophenol-HCl, F. 157°; 4-Isopropyl-2-aminophenol, F. 136°; 4-Isopropyl-2-dimethylaminophenol-HCl, F. 172°; 4-tert.-Butyl-2-aminophenol, F. 161,5°; 4-tert.-Butyl-2-dimethylaminophenol, F. 120°; 4-tert.-Amyl-2-dimethylaminophenol, F. 44—45°; *p*-Isopropylanilin, *p*-Isopropylphenol; 4-Amino-*o*-kresol, F. 173°; 4-Dimethylamino-*o*-kresol-HCl-dimethylcarbam., F. 189°; 4-Dimethylamino-*o*-kresol-CH $_3$ J-dimethylcarbam., F. 189—190°. (A. P. 2 362 508, ausg. 14/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3882.)

KALIX

△ **Hoffmann-La-Roche Ltd.,** übert. von: Walter Karrer, *Herstellung von Estern alkylierter 1,4-Naphthohydrochinone.* Die Veresterung der alkylierten Naphthohydrochinone erfolgt mit Hilfe von Anhydriden zweibas. organ. Säuren. (Can. P. 425 100, ausg. 16/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1512.)

KALIX

△ **Produits Roche, S. A. Belge, Herstellung von Adermin.** 2-Methyl-3-carbalkoxyamino-4-phenoxyethyl-5-(oxymethyl)-pyridin wird vor seiner Diazotierung mit AgNO $_3$ bei 80° mit HCl oder HBr behandelt. (Belg. P. 447 824, Auszug veröff. 31/12. 1942. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1510.)

KALIX

△ **Byk-Guldenwerke, Chem. Fabrik A. G., Dimethylxanthinpräparate.** Die geringe Wasserlöslichkeit von Dimethylxanthin u. seinen Deriv. wird durch die Zugabe von Adenosin verbessert. Dieser Zusatz ist in gleicher Weise bei Kaffein wirksam. (Belg. P. 447 975, ausg. 31/12. 1942. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1512.)

KALIX

○ George A. Breon & Co., Inc., übert. von: William M. Hoehn und Alexander W. Schneider, Kansas City, Mo., V. St. A., Herstellung von Desoxycholsäure (Dioxycholsäure) aus Trioxycholsäure, die eine freie OH-Gruppe in 7-Stellung besitzt, durch Oxydation, wobei als Zwischenprod. die Ketoverb. entsteht, u. durch anschließende Red. der Ketogruppe. (A. P. 2 321 598 vom 7/10. 1940, ausg. 15/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 15/6. 1943.) M. F. MÜLLER

△ E. R. Squibb & Sons, übert. von: Alfred E. Jurist, Halbbarmachen konzentrierter Lösungen von Riboflavin. Den Lsgg. werden bis zu 20% eines pharmakol. einwandfreien Säureadditionsprod. eines aliph. Amidins, z. B. Acetamidin-HCl, zugesetzt. Sie scheiden dann selbst bei Abkühlung auf 8° kein Riboflavin aus u. können in der Hitze sterilisiert, sowie lange gelagert werden, ohne daß eine Trübung oder Farbveränderung eintritt. Eine 20%ig. Lsg. des Amidins nimmt bis zu 2000 γ Riboflavin auf, eine 12—15%ig. Lsg. etwa 1000 γ u. eine 5%ig. Lsg. 300—400 γ . (A. P. 2 358 331, ausg. 19/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1514.) KALIX

△ Merck & Co., übert. von: Gustav A. Stein und Wm. J. Moran jr., Riboflavin-derivate. Zur Gewinnung von Succinaten, Phthalaten u. anderen Riboflavinderivv. mehrbas. Carbonsäuren wird das Riboflavin oder sein Na-Salz mit den betreffenden Säuren oder ihren Anhydriden am Rückflußkühler in einer Pyridinlsg. gekocht. Nach Beendigung der Rk. wird das Pyridin abgedampft, der Nd. in W. gelöst u. dann mit H₃PO₄ angesäuert. Die ausfallenden Verb. werden mehrfach aus heißem W. umkristallisiert. (A. P. 2 358 356, ausg. 19/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1514.) KALIX

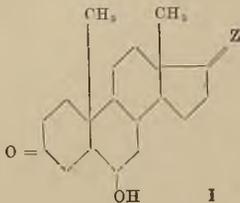
△ Parke, Davis & Co., übert. von: Elmer J. Lawson, Hervey C. Parke und Leon A. Sweet, Synthese von Pantoithensäure. Man kondensiert bei 50—150° α,γ -Dioxy- β,β -dimethylbutyramid mit β -Alaninderivv., z. B. mit dem Na-Salz, Äthylester usw. (Das Butyramid erhält man durch Einw. von NH₃ auf α -Oxy- β,β -dimethyl- γ -butyrolacton.) Man kann auch das β -Alanin bei 150—200° mit einem Alkali- oder Erdalkalibutytrat von α,γ -Dioxy- β,β -dimethylbutyrat reagieren lassen, u. zwar in einem inerten Lösungsm. oder besser in einer Schmelze. Die Herst. des als Ausgangsprod. benutzten Butyrolactons kann auch in einer ammoniakal. Lsg. von Methanol oder A. erfolgen, am günstigsten ist jedoch die Einw. von fl. NH₃ auf das Lacton. (A. PP. 2 358 335, 2 358 336 u. 2 358 337, ausg. 19/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1514.) KALIX

△ E. R. Squibb & Sons, übert. von: Erhard Fernholz, Herstellung von Testosteron und ähnlichen Verbindungen. Man setzt 3.17-Diketocythren (3.17-Diketocyclopentanoperhydrophenanthren) mit einem mehrwertigen aliph. Alkohol, z. B. Glykol, um u. red. das so gebildete 3.17-Diketocythren-3-(cycl. ketal). Die Rk. kann in verschiedenster Weise variiert werden. (A. P. 2 356 154, ausg. 22/8. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1516.) KALIX

△ Schering Corp., übert. von: Willy Logemann, Verarbeitung von Sterinen. Sterine, die eine Äthylendioxygruppe in der Seitenkette am C-Atom 17 besitzen, können durch katalyt. Hydrierung zur entsprechenden Hydroxylverb. red. werden. Man bringt z. B. 0,5 g 3.17-Dioxy-20.21-epoxypregnan in Methanollsg. u. in Ggw. von 0,2 g Pt-Katalysator mit H₂ zur Rk., bis davon 1 Mol adsorbiert ist. Der Katalysator wird dann abfiltriert u. das Reaktionsprod. mit W. ausgefällt. Nach Umkristallisieren aus Aceton hat das so gewonnene 3.17.20-Trioxypregnan einen F. von 207°. Durch Abspaltung von W. u. Oxydation kann es in Pregnandion umgewandelt werden. (A. P. 2 372 400, ausg. 27/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 4199.) KALIX

△ Parke, Davis & Co., übert. von: Russell Earl Marker und Elmer J. Lawson, Kesteroide. Zur Herst. von Verb. der allg. Zus. I, worin Z entweder = O, $\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} \text{COCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$ bedeutet, geht man a) hinsichtlich der C-Atome in den 3-, 5- u. 6-Stellungen von verschied. Isomeren der Hyodesoxycholsäure wie 3.6-Cholestadiol, Pregnan-20-on-3.6-diol, 17-Isopropyliden-3.6-androstadiol, 17-Äthyl-3.6-androstadiol u. ähnlichen Verb., b) hinsichtlich der C-Atome in den 3- u. 5-Stellungen von Isomeren der 3-Oxy-6-ketocholsäure, wie Cholestan-3-ol-6-on, Androstan-6-on-3.17-diol, Pregnan-6.20-dion-3-ol u. ähnlichen Verb. aus. — Man behandelt ein 3.6-Dioxysteroid mit der äquimol. Menge eines acylierenden oder veräthernden Mittels u. erhält ein Steroid, das in 6-Stellung eine Hydroxylgruppe u. in 3-Stellung eine zum Hydroxyl verseifbare Gruppe enthält. Auf diese Verb. läßt man ein acylierendes Mittel einwirken u. erhält ein Steroid, das in 3- u. 6-Stellung Substituenten enthält, die zur Hydroxylgruppe verseifbar sind. Oder man unterwirft ein 3.6-diacyliertes Steroid einer milden Verseifung

u. erhält ein 3-Oxy-6-acyloxysteroid. Diese Verb. wird zu einem 3-Keto-6-acyloxysteroid oxydiert u. dann zu einem 3-Keto-6-oxysteroid verseift. Durch Erhitzen in Ggw. eines sauren dehydratisierenden Mittels erhält man daraus ein 3-Keto- Δ^4 -ungesätt. Steroid. Die folgenden Verbb. können erhalten werden: Der Benzoesäureester von *Cholestan-3-on-6-ol* (II), F. 187°; *Cholestenon*, F. 82°; *3,6-Cholestadiol*, F. 190°; der Essigsäureester von II, F. 101°, *Oxim*, F. 170°; II, F. 190°; *6-Acetoxy-3,20-pregnandion*, F. 182°; *Progesteron*, F. 120°; Δ^4 -3-Ketocholenat, F. 126°; Δ^4 -Androsten-3,17-dion, F. 170°; das *Lacton der 16-Oxy-3-keto- Δ^4 -bisorcholeensäure*, F. 213°; *Sitostan-6-ol-3-on*, F. 190—192°. (A. P. 2 366204, ausg. 2/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1649.)



ROICK

△ **Bourroughs Wellcome & Co.**, übert. von: **Geo. Brownlee** und **Walter M. Duffin**, *Ketone mit östrogenen Wirkksamkeit*. Man setzt ein Diäthylbünstrol (I) oder eine Verb. mit einem α, α' -Diäthylidibenzylkohlenstoffskelett mit einer Säure, einem Säureanhydrid oder Säurechlorid um. — 5 g Methyläther des I werden mit 2,5 (g) wasserfreiem $ZnCl_2$ gemahlen u. 5 Stdn. mit 0,75 ccm konz. Acetylchlorid auf 100° erhitzt. Man kühlt ab, behandelt mit W., extrahiert das Gemisch mit Chlf., konz. und behandelt schließlich mit GRABD-Reagens. Man erhält rohes *4-Methoxy-4'-oxy-3'-acetyl- α, α' -diäthylstilben*. — Eine Mischung aus 17 Diacetat des I u. 4,5 wasserfreiem $AlCl_3$ wird 30 Min. auf 140° erhitzt. Das Prod. wird mit Eiswasser zers. u. mit Ae. (II) extrahiert. Der II-Extrakt wird mit nNaOH-Lsg. gewaschen, angesäuert u. mit II extrahiert. Verdampfen des II-Extrakts u. Krystallisieren aus CH_2Cl_2 , Bzl. oder 50%ig. A. gibt *4,4'-Dioxy-3,3'-diacetyl- α, α' -diäthylstilben*, F. 146—148°. — In gleicher Weise erhält man aus p-Methoxy- α, α' -diäthylidibenzyl (III) u. $Cl_2C \cdot COCl$ (IV) *4-Methoxy-4'-chloracetyl- α, α' -diäthylidibenzyl* (V), F. 139—141°, mit progesteronähnlicher Wirkksamkeit; III u. $CH_3 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot COCl$ geben *4-Methoxy-4'-glykoly- α, α' -diäthylidibenzyl* (VI) mit corticosteronähnlicher Wirkksamkeit; 4-Oxy- α, α' -diäthylidibenzyl u. IV geben *4-Oxychloracetyl- α, α' -diäthylidibenzyl-4-chloracetat*, F. 135—136° (aus Methylalkohol) mit progesteronähnlicher Wirkksamkeit; aus III u. Essigsäureanhydrid erhält man *4-Methoxy-4-acetyl- α, α' -diäthylidibenzyl*, F. 135—136°, mit progesteronähnlicher Wirkksamkeit. Hydrolyse von V mit alkohol. KOH-Lsg. liefert VI. (A. P. 2 376 415, ausg. 22/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3633.)

SCHWECHTEN

○ **Averal T. Trimble**, St. Petersburg, Fla., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Abzapfen von Blut* mittels einer an eine Pumpe angeschlossenen Hohnadel. Das Blut wird in einem luftfreien Glasbehälter gesammelt, von dem es in eine Glasspirale zur Bestrahlung geleitet wird. — Zeichnung. (A. P. 2 357 238 vom 18/11. 1943, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.)

M. F. MÜLLER

△ **Monsanto Chemical Co.**, übert. von: **Henry V. Moss** und **Theodore W. Schilp**, *Zahnputzmittel*. Die feste Phase besteht aus $Ca_3(PO_4)_2$, $CaHPO_4$, $CaCO_3$, $MgCO_3$, $CaSO_4$ usw. Die fl. Phase ist eine Verb. vom Typus $R'SO_3Y$, $ROSO_3Y$ oder $ROOC-Ar(X)_n(SO_3Y)_m$, wobei R' ein alkylierter arom. Rest von der Formel $R-Ar$ ist, R ein Alkyl mit 8 bis 18 C-Atomen, Ar ein arom. KW-stoff-Kern, Y ein H-, Ca-, Mg- oder Alkalimetallatom u. X ein H-Atom oder eine OH-Gruppe; n u. m sind ganze Zahlen. Als Beispiele werden genannt die *Na-* u. *K-Salze* von *Decyl-*, *Dodecyl-* u. *Tetradecylbenzolsulfonsäure*, sowie die *Sulfate* von *Octyl-* oder *Octadecylalkohol* oder Gemische davon, die als Gardinol bekannt sind. Auch *Sulfobenzoe-* u. *Sulfosalicylsäure* sowie ihre Salze sind verwendbar. (A. P. 2 359 326, ausg. 3/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1516.) KALIX

△ **United States Rubber Co.**, übert. von: **John L. Kurlichek**, *Desinfektionsmittel*. Zum Schutz organ. Stoffe vor dem Angriff von Mikroorganismen werden sie mit einer Lsg. von *N-substituiertem 3-Aminomethyl-2(3)-benzothiazolthion* besprüht. (A. P. 2 358 402, ausg. 19/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1484.) KALIX

Hermann Cztsch-Lindenwald, Pflanzliche Arzneizubereitungen (Pflanzenextrakte). 2. verb. Aufl. Stuttgart: Süddeutsche Apotheker-Zeitung. 1945. (264 S.) gr. 8°. RM. 14.—

Rudolf Kunze, Lecithin. (Arzneimittelforschungen, Bd. 1). Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1945. (166 S.) § 3,25.

G. Analyse. Laboratorium.

Marcel Guillot, *Zur Theorie des Autoklaven*. Anknüpfend an frühere Arbeiten von **LESÈURRE** (C. 1936. II. 1972; 1937. I. 661) unternimmt Vf. den Vers. einer theoret. Deutung der Dampfdruckverhältnisse im Autoklaven. (Ann. pharm. franç. 1, 109 bis 113. Sept. 1943.)

WINKER

Tatsumi Terada, *Messung kleiner Kapazitäten mit Hilfe einer Glühlampe*. Es wird eine einfache Anordnung zur Messung von kleinen Kapazitäten beschrieben, bei der eine Neonglühlampe, ein Kondensator, eine Morsetaste, ein Potentiometer u. ein Spannungsmesser benötigt werden. Die Meth. eignet sich bes. zum Selbstbau. (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., Ser. A 23, 33—35. März 1940. Kyoto Imp. Univ.)

WITTBRODT

R. G. E. Hutter, *Die Gültigkeit der Linsengleichung und der Vergrößerungsformel der Lichtoptik für Elektronenlinsen*. (Physic. Rev. [2] 64, 186. 1/15. 9. 1943. Stanford Univ., Div. of Electron Optics.)

GOTTFRIED

L. Marton und R. G. E. Hutter, *Optimale Bedingungen für die Aperturen von magnetischen Elektronenlinsen der Feldform $H(Z) = H_0(1 + (Z/a)^2)$* . (Physic. Rev. [2] 64, 186. 1/15. 9. 1943. Stanford Univ., Div. of Electron Optics.)

GOTTFRIED

C. P. Kaiser und H. T. U. Smith, *Ein stark lichtbrechendes Mittel zur schnellen Imprägnierung von bröckeligen Materialien*. Aroclor (beschrieben bei KELLER; Amer. Mineralogist 19, [1934.] 384) ($n = 1,66$, $F. 120^\circ$) ist wegen der Dünflüssigkeit zum Aufkitteten bröckeliger u. recht lockerer Proben auf einem Objektträger sowie als Imprägnierungsmittel geeignet. Die Anwendung entspricht der des Canadabalsams. Ein Zusatz von Xylol erleichtert die Imprägnierung. (Amer. Mineralogist 27, 590—91. Aug. 1942. Lawrence, Kan., Univ. of Kansas.)

RÖSTNG

Edward B. Baker und C. Dean Robb, *Ein schnell anzeigendes empfindliches Bolometer-Galvanometer-System für Ultrarotspektrometer*. Es wird eine Bolometeranordnung für ein Ultrarotspektrometer mit Steinsalzoptik, Öffnungsverhältnis 1 : 4, beschrieben. Das Bolometer besteht aus 2 parallelen Pt-Streifen von den Abmessungen 1 u. 0,3 mm \times 5 mm. Durch oszillierende Bewegung des abbildenden Hohlspiegels werden die beiden Streifen abwechselnd von der Strahlung getroffen. Die Ausschläge des MOLLSCHEschen Mikrogalvanometers werden verstärkt u. zur Aufladung zweier Kondensatoren über synchron getriebene Kommutatoren benutzt. Eine erschütterungsfreie Aufstellung des Galvanometers auf einer in Öl gedämpften Kompressionsfeder aus Stahl, deren Schwingungsdauer groß ist gegen die Gebäudeschwingungsfrequenzen, vermindert die Störschwingungen unter den Brownschen Spiegel. Das Instrument zeigt in 0,2 Sek. die Strahlungsleistung von $6 \cdot 10^{-8}$ Watt an. (Rev. sci. Instruments 14, 356—59. Dez. 1943. Detroit, Mich., Detroit Edison Co.)

RITSCHL

Edward B. Baker und C. Dean Robb, *Elektrodynamisches Spaltsystem für einen Ultrarot-Doppelmonochromator*. Es wird ein Doppelmonochromator für Ultrarot beschrieben, bei dem die Spaltweite kontinuierlich mit wechselnder Wellenlänge auf elektr. Wege verändert wird; gleichzeitig wird auch die Spaltkrümmung der jeweiligen Linienform angepaßt, so daß immer für bestmögliches Auflösungsvermögen gesorgt ist. Infolgedessen sind die Meßwerte direkt in Absorptionsprozent auswertbar. (Rev. sci. Instruments 14, 359—61. Detroit, Mich., Detroit Edison Co.)

RITSCHL

Edward B. Baker und C. Dean Robb, *Automatisches Infrarotspektrometer hoher Registriergeschwindigkeit*. Es wird ein Steinsalz-Doppelmonochromator beschrieben. Das Instrument sitzt in einem evakuierbaren Gefäß. Es zeichnet das gesamte Ultrarotspektr. vom Sichtbaren bis 15 μ (oder kleinere Partien bei höherer Dispersion) in 1 Min. auf einem Oscillographenschirm großer Leuchtdauer auf. Die Auswertung erfolgt direkt in Transmissionsprozenten dank einer automat. Korrektur für die Intensitätsverteilung der Lichtquelle u. Strahlungsverluste im Spektrometer. Die Proben können für Analysenzwecke rasch präpariert werden. Mit dem Instrument lassen sich auch Reflexionsmessungen u. Vgl. zweier Strahlungsquellen durchführen. (Rev. sci. Instruments 14, 362—67. Dez. 1943. Detroit, Mich., Detroit Edison Co.)

RITSCHL

S. Jacobsohn, *Ein neuer großer Zwei-Linsen-Quarzspektrograph von geschlossener Bauart*. Beschreibung eines großen Quarzspektrographen mit 2 Linsen u. einem Quarz-Cornuprisma, bei dem durch einen planen Oberflächenspiegel das Licht hinter der Kameralinse zum Plattenhalter zurückreflektiert wird, der sich unmittelbar neben dem Eintrittsspalt befindet. Vollautomat. Umstellung für verschied. Wellenlängengebiete zwischen 1862 u. 8000 Å. Wellenlängenskala. Statt der photograph. Kassette kann ein Austrittsspalt Verwendung des Gerätes als Monochromator ermöglichen. (J. opt. Soc. America 32, 164—67. März 1942. Chicago, Ill., Gaertner Sci. Corp.)

RITSCHL

Karl Wilh. Meissner, *Interferenzspektroskopie*. II. Mitt. (I. vgl. J. opt. Soc. America 31, [1941.] 405; C. 1942, I, 2433.) Zusammengesetztes Interferometer u. Multiplex-Interferenzspektroskop. Prinzip des Instrumentes. Intensitätsverteilung in den Interferenzen. Auflösungsvermögen des zusammengesetzten Interferometers. App.-Halbwertsbreite. Einige Anwendungen des FABRY-PEROT-Interferometers. An-

wendung auf die Erforschung von Absorptionsspektren (Sonnenspektrum). Intensitätsverteilung in Spektrallinien. Halbweite von Spektrallinien. Einige neuere Unters. mittels Interferometern u. Atomstrahlen. Das reflektierende Stufengitter. Prinzip des Instrumentes. Intensitätsverteilung in den Gitterinterferenzen. Form der Streifen. Dispersion, Spektralbereich, Ordnungsabstand. App.-Halbwertsbreite. Auflösungsvermögen. Strahlengang. Kreuzung mit einem Hilfsspektroskop. WILLIAMS' Meth. der Wellenlängenmessung. Messung kleiner Wellenlängendifferenzen. (J. opt. Soc. America 32, 185—210. April 1942. Worcester, Mass., Worcester Polytechnic Inst.)

RITSCHL

J. R. Benford und A. F. Turner, *Polarisationskompensator für senkrechte Beleuchtung*. Es wird ein Kompensator für Polarisationsmikroskopie angegeben, der den Grad der Elliptizität des am Objekt reflektierten Lichtes bei senkrechter Beleuchtung zu ermitteln gestattet. Er besteht aus einem Interferenzfilm aus stark drehendem Material, der gegen die opt. Achse geneigt um diese drehbar ist. Die Elliptizität wird kompensiert durch eine dünne Glimmerplatte, die die ganze Apertur überdeckt u. in ihrer Ebene drehbar ist. Jedes dieser Elemente wird vom einfallenden u. vom reflektierten Licht durchsetzt. (J. opt. Soc. America 31, 756. Dez. 1941. Bausch u. Lomb Optical Co.)

RITSCHL

Wallace R. Brode und Charles H. Jones, *Selbstregistrierendes Spektralphotometer und Spektralphotometer*. Beschreibung eines Spektralphotometers vom abgeänderten WADSWORTH-Typ mit Photozelle, Polarisationsphotometer, vollautomat. Wellenlängenverstellung u. Selbstregistrierung, das zugleich als Spektralphotometer opt. Drehungen zu messen vermag. — Anwendungen: Voller Ersatz der opt. Spektralphotometer bei Verkürzung der benötigten Meßzeit auf $\frac{1}{10}$, Vermeidung persönlicher Fehler, Erweiterung des Spektralbereiches (380—1000 $\mu\mu$), Registrierung des opt. Drehvermögens als Funktion der Wellenlänge, daher Aufdeckung der Beziehungen zwischen Absorption u. Drehvermögen. (J. opt. Soc. America 31, 743—49. Dez. 1941. Columbus, O., Univ.)

RITSCHL

Jacob Cholak und Robert V. Story, *Spektrochemische Bestimmung von Metallspuren in biologischen Substanzen*. Vff. weisen auf eine Reihe von Gesichtspunkten hin, die bei der quantitativen spektralanalyt. Best. von Metallspuren in biolog. Substanzen durch Emissionsspektroskopie beachtet werden müssen. Behandelt werden: Der Spektrograph, Lichtquellen, Densitometrie der Plattenschwärzungen, Eichkurven, Zubereitung der Proben, Empfindlichkeit u. Genauigkeit der Analyse. (J. opt. Soc. America 31, 730—38. Dez. 1941. Cincinnati, O., Univ.)

RITSCHL

Carl King, *Anwendung eines Rechenbrettes bei der quantitativen Spektralanalyse*. Beschreibung einer Meth. zur spektralanalyt. Best. von Konz. aus dem Intensitätsverhältnis von Spektrallinien, bei der aus dem gemessenen Schwärzungsverhältnis mit Hilfe eines Rechenbrettes sofort die gesuchte Konz. abgelesen werden kann. (J. opt. Soc. America 32, 112—15. Febr. 1942. Detroit, Mich., H. W. Dietert Co.)

RITSCHL

Lester W. Strock, *Der Einfluß der Schwärzung der freien Platte und des Spektraluntergrundes auf photographierte Spektrallinien*. Zum Zwecke der Altersbest. geolog. Formationen aus dem Isotopenverhältnis ^{87}Rb zu ^{87}Sr verwendet Vf. eine quantitativ-spektralanalyt. Methode. In der vorliegenden Arbeit wird auf die method. Einzelheiten, bes. auf den Einfl. der Schwärzung des spektralen Untergrundes außerhalb der Linien u. der der freien Platte eingegangen. Die Zahlenergebnisse sind einer späteren Veröffentlichung vorbehalten. (J. opt. Soc. America 32, 103—11. Febr. 1942. Saratoga Springs, N. Y., Res. Inst. of the Saratoga Spa.)

RITSCHL

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Hatfield Goudey, *Eine schnelle qualitative Methode zum Nachweis von Tellur*. Eine Probe des Minerals wird nahe dem Rand eines Porzellantiegels in eine kleine Einbuchtung von Kohle gelegt u. langsam mit der Lötrohrflamme reduziert. Das vorhandene Tellur gibt ein glänzendes schwarzes Sublimat auf der Innenseite des Tiegels. Nach Entfernen der Probe bestätigt der Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure in dem nun heißen Tiegel das Tellur durch die bekannte rötlich-violette Färbung. (Amer. Mineralogist 27, 592. Aug. 1942. Jamestown, Calif.)

RÖSING

G. Kortüm, M. Kortüm-Seiler und B. Finckh, *Eine neue photometrische Methode zur Phosphorsäurebestimmung*. Eisen(III)-ionen bilden mit Salicylationen in saurer Lsg. eine violette Komplexverb., deren Farbe zeitlich konstant u. sehr phosphorsäureempfindlich ist. Mit Hilfe einer Eichkurve (Abb.) kann somit aus der Farbintensität einer Eisen(III)-salicylatlsg. bekannter Konz. die Phosphatkonz. ermittelt werden.

Diese Meth. ist nur in einem bestimmten p_H -Bereich u. unter bestimmten Konzentrationsverhältnissen anwendbar. Unterhalb $p_H \sim 2$ erfolgt die Gleichgewichtseinstellung des Eisenphosphatkomplexes momentan, schon bei p_H 2,7 stellt sich auch nach 24 Stdn. kein Gleichgewicht ein. Die Farbintensität der violetten Eisensalicylsäureverb. hat bei $p_H \sim 2,7$ ein Maximum. In stark saurer Lsg. verblaßt die Farbe vollständig. Folglich ist ein p_H von höchstens 2 zu wählen u. die kleinere Farbintensität zu Gunsten der momentanen Gleichgewichtseinstellung in Kauf zu nehmen. Die Empfindlichkeit ist ganz allg. am größten bei möglichst kleinen u. möglichst äquimol. Konz. an Eisen(III)-salz u. Salicylaten. Es werden folgende Konz. verwendet: Eisen(III)-salz u. Salicylat je $2 \cdot 10^{-4}$ mol. Phosphatzusatz bis $4 \cdot 10^{-4}$ molar. Die Extinktion der Lsg. beträgt ohne Phosphatzusatz bei einer Schichtdicke von 4 cm im grünen Spektralbereich 0,8, bei Ggw. von $4 \cdot 10^{-4}$ mol. Phosphat 0,38. Fremdzusätze (Abb.), bes. Sulfationen bewirken eine Extinktionsabnahme; folglich darf zum Ansäuern der Meßlg. nur HCl, HNO₃ oder HClO₄ verwendet werden. Der günstigste Phosphatkonzentrationsbereich liegt zwischen 2 u. $4 \cdot 10^{-4}$ mol. in der Meßlösung. Die Streuung betrug 0,1—0,2%. Eine Temp.-Änderung von 10° entspricht einer Extinktionsänderung von etwa 2%. Die Entfernung von störenden Schwermetallkationen (z. B. überschüssiges Eisen bei der Phosphorbest. in Stählen) kann mit Basenaustauschern „Wofatite“ oder elektrolyt. erfolgen (Abbildung). Eine Meßvorschrift wird angegeben. (Chemie 58, 37—41. Febr. 1945. Tübingen, Univ., Physikal.-chem. Inst.)

SCHÖNE

C. Rulon Jeppesen und E. John Eastmond, *Spektrographische Bestimmung von Blei in pektinhaltigem Material*. Zur Best. von Pb in pektinhaltigem Material wird die trocken veraschte Probe mit der vierfachen Menge eines Puffers gemischt, der 0,175% Bi in Lithiumcarbonat enthält. Photometr. wird das Verhältnis der Intensitäten der Pb-Linie 2833 Å u. Bi-Linie 2898 Å bestimmt u. der Pb-Geh. aus einer Standardkurve abgelesen. Gemessen wurden auf diese Weise Konz. von Pb in der Größenordnung von 0,01 Teilen pro Million in der Originalsubstanz oder 60 Teilen pro Million in der Asche. Der maximale Fehler bei mehreren Bestimmungen betrug 15%. (Physic. Rev. [2] 64, 188. 1/15. 9. 1943. Western Regional Res. Labor.)

GOTTFRIED

Ernest E. Wahlstrom, *Anwendung von Ammoniumhypophosphit in der bestimmen Mineralogie*. VI. berichtet über die Anwendung von NH₄H₂PO₃ in der Mineralogie zum Nachw. von Co, Ti, W, V, Cr u. U, ferner in bestimmten Fällen von Mo, Mn, Te u. Nb. (Amer. Mineralogist 27, 385—86. Mai 1942. Boulder, Colo., Univ. of Colorado.)

RÖSING

b) Organische Verbindungen.

R. S. Rasmussen, R. R. Brattain und O. Beeck, *Identifizierung von Kohlenwasserstoffen auf Grund ihrer Infrarotspektren*. Die Infrarotspektroskopie im Gebiet von 2—15 μ wurde zur schnellen qualitativen u. halbquantitativen Analyse von höheren isomeren Paraffin- u. Olefin-KW-stoffen angewandt. Die Spektren der reinen KW-stoffe dienen als Vergleichsspektren. Proben, welche nahezu rein sind, können auf diese Weise leicht identifiziert, u. gleichzeitig können die Art u. die Menge der Verunreinigung abgeschätzt werden. In komplexen Gemischen überschneiden sich die Banden der einzelnen KW-stoffe vielfach, so daß es angebracht ist, durch eine rohe Dest. verschied. Fraktionen zu gewinnen u. gesondert zu untersuchen. Die Infrarotspektroskopie kann auch in solchen Fällen mit Erfolg angewandt werden, wo charakterist. Banden für spezif. Gruppen auftreten. Während für Paraffin-KW-stoffe diese Meth. nicht mit Erfolg angewandt werden konnte, war dies für Olefine dagegen der Fall. So hat die C=CH₂-Gruppe (α -Stellung der Doppelbindung) eine Bande bei 3,2 μ u. eine starke Bande im Gebiet von 6 μ . Darüber hinaus sind mehrere Banden im Gebiet von 10 bis 12,5 μ charakterist. für Substitutionen zu beiden Seiten der Doppelbindung. (Physic. Rev. [2] 64, 188. 1/15. 9. 1943. Emeryville, Calif., Shell Development Co.)

GOTTFRIED

R. R. Brattain, R. S. Rasmussen und A. M. Cravath, *Quantitative Analyse von Gemischen mit mehreren Komponenten durch Infrarotspektrophotometrie*. (Vgl. vorst. Ref.) An Hand von Beispielen (Gemische von KW-stoffen) wird gezeigt, daß man durch Infrarotspektrophotometrie Gemische von 6—7 Komponenten mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ für jede Komponente quantitativ analysieren kann. (Physic. Rev. [2] 64, 188—89. 1/15. 9. 1943. Emeryville, Calif., Shell Development Co.)

GOTTFRIED

Gerhard Schramm und Josef Primosigh, *Die Adsorptionsanalyse der Aminosäuren*. II. Mitt. *Die Gruppentrennung des Gesamtgemisches*. (I. vgl. C. 1943, II. 155.) Durch die Anwendung der chromatograph. Adsorption auf die Aminosäurengemische von Eiweißhydrolysaten wird eine sichere u. bequeme Analyse auch kleiner Proteinmengen

ermöglicht. Die Aminosäuren werden dabei durch verschied. Adsorbentien in 5 Gruppen getrennt:

Adsorbens:	Aktivkohle	Silicagel	Al ₂ O ₃ anionotrop	Al ₂ O ₃ + Formaldehyd	Rest
Im Adsorbat enthalten:	I. Gruppe: Aromatische Aminosäuren	II. Gruppe: Basische Aminosäuren	III. Gruppe: Saure Aminosäuren	IV. Gruppe:	V. Gruppe:
Einzelne Säuren:	Tryptophan Tyrosin Phenylalanin	Arginin Lysin Histidin	Asparagin- säure Oxygluta- minsäure Glutamin- säure	Serin Threonin Cystein Glykokoll	Alanin Valin Leucin Isoleucin Prolin Oxyprolin

Gruppe IV besteht aus Aminosäuren, die mit Formaldehyd eine beständige Verb. eingehen. Neben Glykokoll sind dies solche, die in β -Stellung eine Oxy- oder Sulphydrylgruppe besitzen. Gruppe V enthält neutrale aliphat. Aminosäuren, in denen die Kette verzweigt, gestreckt oder mit der α -Aminogruppe zum Ring geschlossen sein kann. Der Analysengang wird so geführt, daß zur Vermeidung großer Flüssigkeitsmengen möglichst wenig Adsorbens benutzt wird u. daß keine Anhäufung von Salzen in der Analysenfl. eintritt. Um das empfindliche u. wenig lösl. Cystin nicht zu oxydieren, wird die Adsorption an Aktivkohle in H₂S-haltiger Lsg. vorgenommen. Als Adsorbens für die II. Gruppe erwies sich Silicagel wegen seiner besseren Eluierbarkeit der Bleicherde Filtrol-Neutrol überlegen. Es muß mit Essigsäure vorbehandelt werden, um namentlich die Histidinadsorption störende Na-Ionen zu entfernen. Zur Adsorption der III. Gruppe bewährte sich am besten das anionotrope Aluminiumoxyd nach WIELAND (Ber. deutsch. chem. Ges. 75, 1001). Die bei dem herrschenden p_H mögliche Bldg. von Pyrrolidincarbonsäure aus Glutaminsäure stört nicht, da sie sich adsorptiv wie Glutaminsäure verhält. Da Cystin bei diesem p_H unlösl. ist, wird es durch H₂S zu Cystein reduziert. Die Gesamtanalyse, die sich bei einer Genauigkeit von 2–3% durchführen läßt, wird folgendermaßen ausgeführt: Alle benutzten Reagenzien müssen N-frei sein, der Formaldehyd wird bei gewöhnlichem Druck, der Eisessig über Phosphorsäure dest., Aktivkohle u. Silicagel werden mit Essigsäure ausgekocht. Die Adsorptionsröhrchen haben 12 mm Durchmesser u. 300 mm Länge. Die Analysenfl. tritt aus einem Tropftrichter ein, dessen seitlich abgebogene Spitze unmittelbar über dem Adsorbens endigt. Günstigste Substanzmenge enthält ca. 10mg N. Die Lsg. soll nicht mehr als 2 Mol Säure auf 1 Mol N enthalten. Nachdem NH₃ durch Dest. im Vakuum bei geringem Laugenüberschuß bestimmt worden ist, wird die Lsg. eingengt u. mit 5 bis 10 ccm 5%ig. Essigsäure aufgenommen, bis 60° mit H₂S behandelt u. durch eine 4 cm hohe Säule von mit Essigsäure u. H₂S vorbehandelter Aktivkohle geschickt. Eluiert man mit an H₂S gesätt. 5%ig. Essigsäure, so sind die Gruppen II–V quantitativ in den ersten 50 ccm enthalten. Über die Elution der aromat. Aminosäuren vgl. die I. Mitt. Die Analysenfl. wird nun auf dem Wasserbade auf 2 ccm eingedampft u. im Vakuum über KOH von Essigsäure befreit. Der Rückstand wird in 5 ccm W. gelöst. Die noch schwach saure Lsg. wird mit 0,1nKOH gegen Bromthymolblau auf grün titriert u. sehr langsam (4 Tropfen/Min.) durch eine 6 cm hohe Schicht Silicagel geschickt, die einige Tage mit 20%ig. Essigsäure gestanden hatte u. mit W. bis zum p_H 6 gewaschen worden war. Beim Nachspülen mit W. sind die Gruppen III–V quantitativ in den ersten 50 ccm enthalten. Die Gruppe II wird mit 100 ccm 0,1–0,5nHCl oder mit 100 ccm 20%ig. Essigsäure ausgewaschen. Die Lsg. der Gruppen III–V wird auf 5–10 ccm eingengt, wenn nötig neutralisiert u. bei 60° mit H₂S behandelt. Adsorptionsmittel für Gruppe III ist eine 10 cm hohe Säule von anionotropem Al₂O₃, die zuvor mit H₂S-W. gewaschen wurde. Die Gruppen IV u. V werden mit 50 ccm, bei Anwesenheit von Cystin mit 100 ccm H₂S-W., die Gruppe III mit HCl oder mit 25 ccm 0,5nKOH ausgewaschen. Die Lsg. der neutralen Aminosäuren wird nach dem Einengen auf 5 ccm mit Formaldehyd bis zu einer Konz. von 10% versetzt. Dann wird abermals mit H₂S bei 60° gesätt. u. mit 0,1nKOH neutralisiert. Die Abtrennung der Gruppe IV erfolgt in einem 17 mm weiten Rohr, das mit 20 g anionotropem, mit Formaldehyd u. H₂S vorbehandeltem Al₂O₃ beschickt ist. Die Gruppe V wird mit 100 ccm einer mit H₂S gesätt. 10%ig. Formaldehydsg. aufgenommen; die Gruppe IV kann mit 50 ccm 0,5nKOH extrahiert werden. (Ber. deutsch. chem. Ges. 77, 417–26. 31/8. 1944. Berlin-Dahlem, KWI für Biochemie u. Biologie.)

Gerhard Schramm und Josef Primosigh, *Über einige Versuche, die Adsorption der Aminosäuren sichtbar zu machen.* (Vgl. vorst. Ref.) Eine opt. Kontrolle des Verlaufs der Adsorptionsanalyse von Aminosäuren ist möglich durch nachträgliche Behandlung der Adsorptionssäule mit verd. Cu-Acetat-Lsg., jedoch wird dadurch die adsorptive Bindung stark gelockert. Einwandfreie Resultate erzielt man, wenn man das Adsorbens zuvor mit einer farbigen, aber schwächer gebundenen Verb. behandelt, die dann durch die Aminosäuren verdrängt wird. Es ist daher nur nötig, im oberen Teil der Säule einen Farbring zu erzeugen, der dann entsprechend der Aminosäureadsorption nach unten wandert. Geeignete Indicatoren für die Adsorption saurer Aminosäuren sind Bromthymolblau u. Methylrot, das erste auch bei Anwesenheit von Formaldehyd. Bei der Adsorption der bas. Aminosäuren erwies sich das Kobalt(II)-ion als brauchbarer Indicator. (Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 426—27. 31/8. 1944. Berlin-Dahlem, KWI für Biochemie u. Biologie.)
HACKENTHAL

Walter R. Ashford und R. H. Clark, *Vergleich der colorimetrischen Verfahren zur Bestimmung von Nicotinsäure.* Es wurden folgende colorimetr. Verff. zur Best. von Nicotinsäure untersucht: 1. Meth. von KARRER u. KELLER (Helv. chim. Acta 21, [1938.] 463. 1170; C. 1938. II. 365; 1939. I. 450), die auf der Rk. nach VONGERICHTEN beruht u. in der Zugabe von 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol besteht; 2. Meth. von SWAMINATHAN (Nature [London] 141, [1938.] 830; C. 1938. II. 3337), die mit der Zugabe von Bromcyan arbeitet; u. 3. die Modifikation von 2 nach BANDIER u. HALD (Biochemie. J. 33, [1939.] 264; C. 1939. I. 4656). Es wurde festgestellt, daß keine dieser Methoden streng spezif. für Nicotinsäure ist. Es wurden deshalb spezif. colorimetr. Verff. gesucht, aber noch nicht gefunden. Als genaueste Meth. der z. Zt. vorliegenden erwies sich die mit Anwendung von Bromcyan + Metol. (Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III [3] 33. 29—32. Mai 1939. Vancouver, B. C., Univ., Chem. Labor.)
KALIN

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

P. F. Scholander und G. A. Edwards, *Volumetrisches Mikrorespirometer für den lebenden Organismus.* Der App. besteht aus einer Tierkammer, die auf dem Wege über ein Manometer mit einem Kompensationsgefäß u. einer Mikrometerbürette verbunden ist, wodurch man den Sauerstoff messen kann, der notwendig ist für die Atmung des zu untersuchenden Organismus. — Einzelheiten des App. (Abb.) im Original. (Rev. sci. Instruments 18, 292—95. Juli 1942. Swarthmore, Pa., Coll., Biolog. Labor.)
BAERTICH

Gerhard Hecht, *Zur Blutkalkbestimmung.* Verschied. in der Praxis in Anwendung befindliche Verff. zur Best. der Serumkalkwerte führen aus method. Gründen zu unterschiedlichen Ergebnissen. Unterss. über das Verh. des Blutkalkspiegels bei der therapeut. Anwendung des Dihydroxyacetylerinderiv. A. T. 10 ergaben, daß bei der direkten Orsatfällung im Serum ein Teil des Ca nicht mitgefällt wird. Es ist jedenfalls erforderlich, bei Vergleichsverss. immer nur nach dem gleichen Verff. zu arbeiten. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 274, 27—30. 5/6. 1942. Wuppertal-Elberfeld, I. G. Farbenindustrie, Pharmakol. Inst.)
HEYNS

Jeanette Allen Behre, *Eine modifizierte Salicylaldehydmethode zur Bestimmung von Acetonkörpern in Blut und Harn.* Der colorimetr. Nachw. der Acetonkörper zeichnet sich durch rasche Durchführbarkeit aus u. ist trotz seiner geringeren Genauigkeit deshalb häufig empfindlicheren Methoden vorzuziehen. Die Farbentw. bei 45—50° ist zeitraubend, bei Wasserbadtemp. können durch Verdampfen von Aceton Verluste entstehen. Es wird ein Vorgehen entwickelt, durch Steigerung der Konz. der Reaktionspartner die Farbentw. zu beschleunigen. 0,1 cem Salicylaldehyd werden im Reagenzglas mit 2,0 cem Destillat u. 1,5 cem gesätt. KOH D. 1,54 versetzt. Nach Mischen mit Glasstab 20 Min. Stehen bei Zimmertemp. u. dann Auffüllen mit W. zu 10 cem oder mit 70—75%ig. A. auf 5 oder 10 cem. Dabei gelangt der gebildete Nd. zur Lsg., wobei durch Verwendung von W. oder A. verschied. Empfindlichkeitsstufen erzielt werden können. Colorimetrie unter Verwendung einer analog behandelten Vergleichslösung. Bei einwandfreiem Salicylaldehyd ist auch die Verwendung eines synthet. Standards aus Kaliumbichromat oder Kobaltchlorid möglich. Für die Dest. des Acetons u. die Oxydation der 3-Oxybuttersäure werden einige Verbesserungen angegeben. (J. biol. Chemistry 136, 25—34. Okt. 1940. Chicago, Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Chem. u. Cincinnati, Union Central Life Insurance Co., Res. Labor.)
JUNKMANN

J. Logan Irvin, Charles G. Johnston und Joseph Kopala, *Eine photometrische Methode zur Bestimmung der Cholesterinverbindungen in Galle und Blut.* Die Meth. von REINHOLD u. WILSON (J. biol. Chemistry 96, [1932.] 637) ist zur Best. der Cholesterinverb. mit

einem Photometerfilter geeignet. Mit dieser abgeänderten Meth. ergeben sich Werte bei Wiedergewinnungsverss. für reine Lsgg. von $99,1 \pm 0,7$ u. für Gallenbest. von $96 \pm 2,1$. Der durchschnittliche Fehler der Einzelbest. liegt für reine Lsgg. bei $\pm 1,5\%$ u. für Gallenbest. bei $\pm 2,5\%$. Es werden 2 Methoden beschrieben zur Herst. von Blut-extrakten für Cholesterinanalysen: die eine, eine Änderung der JOSEPHSONSchen Meth., eignet sich für Serienbest. u. die andere für Best. mit größerer Genauigkeit. (J. biol. Chemistry 153. 439—57. Mai 1944. Detroit, Wayne Univ., Labor. of Surg. Res.)

BAERTICH

P. Fleury und M. Leclerc, *Colorimetrische Bestimmung von Phosphor im Harn nach der Vanadimolybdänsäure-Methode von Misson*. Die von MISSON (Chemiker-Ztg. 32. [1908.] 633) zur Best. von P in Eisen u. Stahl entwickelte Meth. kann auch für Harn-unters. verwendet werden. Die Resultate liegen um ca. 1—2% höher als bei der Uranylmethode. (Ann. pharmac. franç. 1. 101—04. Sept. 1943. Paris, Faculté de Pharmacie.)

WINIKER

Fritz Pregl und H. Roth, *Die quantitative organische Mikroanalyse*. 4th ed. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1945. (341 S.) \$ 9,00.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

△ Helen L. Wikoff, *Erzeugung niedriger Temperaturen*. Bis auf 50 mm Hg evakuierte leicht flüchtige Lösungsmittel u. festes CO₂ erzeugen Tempp. von etwa —100°. (A. P. 2 378 815, ausg. 19/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3861.) ROICK

△ Houdry Process Corp., übert. von: John R. Bates, *Behandlung von wärmeübertragenden Salzen*. Die Salze werden im geschmolzenen Zustand aus dem Syst. entfernt, mit NO oder NO₂ behandelt, bis die Alkalität verringert ist, u. dann dem Syst. wieder zugeführt. (A. P. 2 375 758, ausg. 15/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3607.)

SCHWECHTEN

△ Socony-Vacuum Oil Co., übert. von: Vladimir A. Kalichevsky, Frederick E. Ray und John W. Payne, *Behandlung von wärmeübertragenden Salzen*. Eine hauptsächlich aus Alkalinitrat u. Alkalinitrit bestehende Salzschnmelze, die als wärmeübertragendes Medium gedient hat, wird mit HNO₃ behandelt, um den Alkaligeh. des Salzes zu vermindern, worauf sie dem genannten Verwendungszweck wieder zugeführt werden kann. Bei der Verwendung als wärmeübertragendes Mittel steigt der Alkaligeh. des Salzes, z. B. auf 1,43%, was eine Erhöhung des F. u. die Bldg. von Ansätzen zur Folge hat, die die Leitungen verstopfen. 4 gal. gewöhnlicher HNO₃ auf 100 lbs. des Salzes sind für das Verf. erforderlich. (A. P. 2 375 759, ausg. 15/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3607.)

SCHWECHTEN

△ Socony-Vacuum Oil Co., übert. von: Frank C. Fahnestock, *Behandlung von wärmeübertragenden Salzen*. Bei der Verwendung von wärmeübertragenden Salzen werden sowohl Alkalicarbonat als auch Alkalihydroxyd gebildet. Kleine Mengen des Carbonats steigern die Viscosität der Salzschnmelze. Das Salzgemisch wird aus dem Syst. entfernt, in W. gelöst u. mit einem Erdalkalisalz einer O-Säure des N behandelt, um Erdalkalicarbonat zu fällen. Das Carbonat wird von der Lsg. abgetrennt, diese zur Trockne eingedampft u. das Salz geschmolzen, worauf die Schnmelze wieder in das Syst. zurückgeht. (A. P. 2 375 760, ausg. 15/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3608.)

SCHWECHTEN

△ Houdry Process Corp., übert. von: John R. Bates, *Behandlung von Alkalisalzen*. Von einem als wärmeübertragendes Mittel verwendeten Gemisch aus Alkalinitrat u. Alkalinitrit wird zur Verminderung des Alkaligeh. ein Teil aus dem Syst. entfernt u. mit reduzierenden Gasen behandelt, um Nitrat in Nitrit überzuführen, worauf das Prod. wieder in das Syst. zurückgeht. Eine zusätzliche Behandlung mit HNO₃ oder N-Oxyd ist weiterhin vorgesehen. Als Reduktionsmittel können H, KW-stoffe, Mischung dieser Stoffe, NH₃ usw. dienen. (A. P. 2 375 761, ausg. 15/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3607.)

SCHWECHTEN

Juraj Ferényi, *Die Filtration mit aktivierten Kieselguren; ein Berater für die Praxis*. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1945. (120 S. m. Abb.) \$ 8,00.

III. Elektrotechnik.

△ Sprague Specialties Co., übert. von: James L. Hyde, *Stabilisierte dielektrische Mischung*. Organ. dielekt. Verb., die im Laufe ihrer Verwendung der Gasentwicklung ausgesetzt sind u. sich verschlechtern, können durch Einverleibung von 1—10% Naphthalin in einer kleinen Menge Tetralin stabilisiert werden. Andere geeignete Stabili-

satoren sind aromatisch. KW-Stoffe mit einem Mol.-Gew. von weniger als 300, die 2 oder mehr C-Ringe mit einer Doppelbindung in α -Stellung enthalten. (A. P. 2 377 630, ausg. 5/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3861.) ROICK

△ Bell Telephone Laboratories, Inc., übers. von: Calvin S. Fuller und Archie R. Kemp, *Isolieren elektrischer Leiter mit Kautschuk oder kautschukartigem Material*, das einen Überzug aus einer Textilfaser erhält, die mit einem wasserfesten, leichten, undurchlässigen u. abriebfesten synthet. linearen Kondensationsprod. hohen Mol.-Gew. imprägniert ist. Solche Kondensationsprod. sind *Polyäthylensebacat*, das bei 72° erweicht u. bei 130° eine viskose Schmelze bildet, *Polyäthylpropylensebacat* oder andere Kondensationsprod. von Äthylenglykol u. Bernsteinsäure, Piperazin u. Sebacinsäure, Pentamethyldiamin u. Octadecandisäure oder anderen mit einem Mol.-Gew. über 10 000, die kaltes Ziehen ermöglichen. (A. P. 2 349 951, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1574.) PANKOW

△ Bell Telephone Laboratories, Inc., übers. von: Calvin S. Fuller, *Isolieren von Drähten für Telefonschalter u. -vermittlungen durch Überziehen mit Fasermaterial wie Textilien, Papier oder Papierhalbstoff*, auf das ein Überzug aus dem im A. P. 2 349 951 (s. vorst. Ref.) genannten linearen Kondensationsprod. aufgebracht wird, die mit Biphenyl (F. 71°) oder β -Naphthol (F. 122°) unter Erwärmen in Lsg. gebracht oder ohne Verwendung eines Lösungsm. kalt gezogen werden können. Die Lsgg. erstarren bei Raumtemp. u. bilden eine feste Mischung. (A. P. 2 349 952, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1574.) PANKOW

△ Westinghouse Electric & Mfg. Co., übers. von: Harry H. Barker und Lawrence R. Hill, *Schlecht leitende Masse*. Anthrazitkohle u. ein Harz werden mit einem geeigneten Lösungsm. 2—24 Stdn. in einer Kugelmühle zu einer homogenen M. zusammengemahlen. Die Kohle ist zu 15—90%, im allg. über 50% in der M. vorhanden. Man kann mit dem vermahlenden Prod. einen schlecht leitenden Überzug für Hochspannungskonduktoren erhalten, der die Koronaerscheinung ausschließt. (A. P. 2 377 600, ausg. 5/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3861.) ROICK

△ Alfred G. Clarke, *Elektrischer Widerstand*. Man belegt einen isolierenden Körper mit einer leitenden Folie aus C oder einem Metall u. überzieht sie mit einem Polystyrolanstrich. Die Haftfestigkeit der leitenden Folie zum Anstrich soll nun geringer sein als zum isolierenden Körper, so daß der Anstrich gestreckt oder gebogen werden kann, ohne daß übermäßige Spannungen in der leitenden Folie auftreten. (E. P. 558 432, ausg. 5/1. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3861.) ROICK

△ Eagle-Picher Lead Co., Inc., übers. von: Donald J. Doan und Leonard Vaughn, *Bleioxyd für Akkumulatoren*. Zu pulverförmigem PbO wird bei 635—650° F (335 bis 343° C) in Ggw. eines oxydierenden Luftstroms unter ständigem guten Rühren geschmolzenes Pb zugesetzt. Durch den Luftstrom werden zugleich die feinsten Partikel aus dem Gemisch entfernt u. dasselbe bleibt immer pulverförmig. Die daraus hergestellten Akku-Platten haben bes. hohe Kapazität u. lange Lebensdauer. (A. P. 2 380 096, ausg. 10/7. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 4202.) KALIX

△ General Electric Co., übers. von: Vincent J. Schaefer, *Reflektierender Überzug für Fluoreszenzaschirme von Fernsehrohren*. Am Ende der Fernsehrohre bringt man auf der relativ körnigen Fluoreszenzoberfläche einen glatten Metallüberzug an, um die Rückemission von Licht u. sek. Elektronen in die Röhre zu verhindern. Zu diesem Zweck bildet man auf der relativ körnigen Oberfläche eine Eiswischenschicht, hierauf wird auf dem Eis aus einer vorgekühlten Lsg. von *Polyvinylformal* in CHCl_3 oder Äthylenchlorid ein Harzfilm von 500—10 000 Å Dicke abgeschieden; man läßt das Lösungsm. bei niedriger Temp. langsam verdunsten, schmilzt dann langsam das Eis u. verdunstet das W. durch den Harzfilm, auf dem eine dünne reflektierende Metallschicht abgeschieden wird. Andere Harze u. Zwischenschichten können verwendet werden. Die Meth. kann zur Herst. von Schichten beliebiger Gestalt, z. B. für Formen von Schneeflockenmuster dienen. (A. P. 2 374 310, ausg. 24/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3463.) PANKOW

Hans Bartels, *Grundlagen der Verstärkertechnik*. 2nd ed. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1945. (271 S.) § 6,25.

Richard Feldtkeller, *Einführung in die Vierpoltheorie der elektrischen Nachrichtentechnik*. 3rd ed. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1945. (180 S. m. Abb.) § 3,75.

IV. Wasser. Abwasser.

G. Bocher, *Das Problem der Herstellung destillierten Wassers und der chemischen Reinigung des Wassers*. Zusammenstellung der bisher zur Wasserenthärtung entwickelten Verfahren. (Ann. pharm. franc. 1. 56—58. April 1943. 126—27. Sept. 1943. 155—56. Nov. 1943.) WINIKER

—, *Wasserreinigung bei starkem Salzgehalt.* Für die Reinigung eines Grundwassers aus stark salzhaltigem Boden wurde ein „Natronkalkverf.“ angewandt, das folgende Stufen umfaßt: 1. Lüftung u. starkes Umrühren mittels eines Rostes von Einblasröhren u. Zusatz der nötigen Chemikalien. 2. Schwaches Rühren mittels mechan. Vorr. u. Zusatz von Aktivkohle. 3. Sedimentation in großen Behältern mit Schlammabscheidern. 4. Zusatz von CO_2 in einem langen schmalen Trog. Hierzu werden die Heizgase der Kraftstation benutzt, die man durch einen Rost von Einblasröhren in das W. preßt. 5. Filtration durch eine 8 Fuß dicke Sandschicht. 6. Zusatz von NH_4Cl zwecks Sterilisation u. Geruchsverbesserung. Dann wird das W. in die Klärbassins u. von da in die Wassertürme geleitet. (Engng. News-Rec. 126, 46. 30/1. 1941.) KALIX

—, *Verstärkte Chlorierung von Trinkwasser in Rochester.* In Rochester (New York) war durch ein undichtiges Ventil ungereinigtes Flußwasser in die Trinkwasserleitung gelangt. Zur Vermeidung von Gesundheitsschädigungen bei den Trinkwasserverbrauchern wurde in Tankwagen mittels eines hochkonz. pulverförmigen Hypochloritpräp. eine Lsg. (168 Teile freies Cl auf 1 Million) hergestellt, die mittels Feuerlösch-Hochdruckpumpen an 67 Stellen der Stadt durch Hydranten in die Wasserleitung hineingepreßt wurde. Dieses Verf. wurde 2 Tage lang fortgesetzt. Laut Analyse war das W. dann wieder einwandfrei. (Engng. News-Rec. 126, 43. 30/1. 1941.) KALIX

W. P. Hill, *Wasseraufbereitung und -verwendung in Kreislaufanlagen.* Beschreibung einer Wasseraufbereitungsanlage für ein zu saures u. Fe-reiches Grundwasser zur Verwendung in einer Stahlgießerei u. als Kesselspeisewasser unter besonderer Berücksichtigung konstruktiver Einzelheiten. (Iron Steel Engr. 17. Nr. 10. 60—63. 66. Okt. 1940. Sparrows Point, Md., Bethlehem Steel. Co.) HENTSCHEL

C. N. Arnold, *Wasserbehandlung für Hochdruckkessel.* Das vom Michigansee entnommene Rohwasser eines Kraftwerkes wird so aufbereitet, daß zuerst eine Enthärtung mit Kalk u. Ätznatron u. Koagulation zur Abscheidung von Kieselsäure erfolgen, worauf sich eine Filtration über Anthrazitfilter u. vollständige Enthärtung mittels organ. Zeolithe anschließen. Zuletzt werden noch eine Entlüftung in einem Erhitzer u. eine Phosphatbehandlung vorgenommen. (Iron Steel Engr. 17. Nr. 8. 58—63. Aug. 1940. Indiana Harbor, Youngstown Sheet and Tube-Co.) HENTSCHEL

C. Lumb und J. P. Barnes, *Beseitigung des bei der Heißbehandlung von Schlamm anfallenden Wassers.* Die Einführung des beim PORTEUS-Verf. zur Entwässerung von Klär- u. Belebtschlamm anfallenden Preßwassers mit etwa 3690 mg/l O-Zehrung in den Einlauf der Kläranlage in einer Menge von 0,23% beeinträchtigte den Reinigungseffekt der Tropfkörper u. Belüftungsbecken nach vierjährigen Beobachtungen nicht. In Versuchstropfkörpern wurde mit dem auf 0,75% verd. Preßwasser eine beträchtliche von der Belastung wenig abhängige Vorreinigung erzielt. In geschlossenen künstlich belüfteten Tropfkörpern konnte das auf etwa 400 mg/l O-Zehrung verd. Preßwasser bei 0,95 cbm Belastung je cbm Tropfkörperraum auf etwa 100 mg/l, bei 0,3 cbm je cbm auf etwa 20 mg/l O-Zehrung vorgereinigt werden. Das bei der Behandlung von Klär- u. von Belebtschlamm anfallende W. verhält sich gleichartig; die hohe O-Zehrung dieser Preßwässer ist im wesentlichen durch den hohen O-Bedarf zur Oxydation der in erheblichen Mengen vorhandenen N-Verbb. bedingt. (Surveyor Munic. County Engr. 103. 621—24. 22/12. 1944. Halifax, Sewage Works.) MANZ

△ *Infilco Inc., übert. von: Abraham Sidney Behrman und Hilding B. Gustavson, Entfernen von Fluor und Kieselsäure aus Wasser mittels Magnesiumhydroxyd.* Das Rohwasser läuft durch eine Schicht eines H-austauschenden Stoffes, z. B. durch C-haltige Zeolithe, u. dann durch eine MgO-Schicht oder aktiviertes MgO. Hierbei bildet sich MgCO_3 , das durch Behandlung mit Kalk entfernt wird. Eine eingehende Beschreibung der Verwendung von Rauchgasen ist gegeben. (A. P. 2 376 897, ausg. 29/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39, [1945.] 3612.) SCHWECHTEN

V. Anorganische Industrie.

G. E. Steindorf, *Künstliche Edelsteine.* Allg. Übersicht. (Goldsmiths J. Gemmo- logist 50. 34—35. Jan. 1945.) HENTSCHEL

△ *Consolidated Mining & Smelting Co. of Canada, übert. von: Robert B. McMullin und George G. Day, Herstellung einer kalkhaltigen Magnesiumchloridlösung.* Eine Suspension von $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$, die zugleich CaCl_2 enthält, wird im Gegenstrom zu CO_2 durch einen Reaktionsturm geleitet. Hierbei soll im oberen Teile des Turms eine Temp. von 80—100°, im unteren Teile von 60—65° herrschen u. die Durchlaufzeit

1—2 Stdn. betragen. (Can. P. 427 648, ausg. 22/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 4203.) KALIX

△ Electric Storage Battery Co., übert. von: Joseph L. Woodbridge, *Herstellung von Bleioxyd*. Ein dünnes Band aus reinem Pb wird diskontinuierlich durch einen Raum geleitet, wo es einem oxydierenden Luftstrom bei hoher Temp. ausgesetzt ist. Von Zeit zu Zeit wird das auf seiner Oberfläche entstandene PbO mechan. entfernt. (Can P. 427 839, ausg. 29/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 4203.) KALIX

Kurt Drews, Die technischen Ammoniumsälze. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1945. (200 S. m. Abb.) \$ 4,95.

VI. Silicatechemie. Baustoffe.

Hans Freytag, *Glasfäden, Wissenschaft und Technik eines neuen Faserrohstoffes: Glasseide und Glasfaser*. (Vgl. C. 1944. II. 464). Vf. bespricht die verschied. Herstellungsarten (Düsen-Zieh- u. Düsen-Blasverf., Stab-Ziehverf. u. Schleuderverf.), die Bedeutung der Binde- u. Schlichtemittel u. der Färbbarkeit mit organ. Farbstoffen, sowie die Anwendungsmöglichkeiten der Glasseiden- u. Glasfasergewebe für Gardinen, Vorhänge, Möbelstoffe u. ähnliches. (Melliand Textilber. 25. 37—39. Febr. 1944. Frankfurt a. M.) HENTSCHEL

J. F. Clements, L. R. Barrett und A. T. Green, *Betrachtungen über die Herstellung feuerfester Isolierstoffe*. Die Herst. poröser feuerfester Isoliermassen läßt sich in 5 Gruppen unterteilen: 1. Unter Verwendung natürlicher oder künstlicher spezif. leichter Stoffe, wie Diatomit, durch Wärmebehandlung aufgeblähten Vermiculit, Cyanit. 2. Auflockerung durch Zugabe von (C-haltigen) Stoffen, die beim Erhitzen unter CO₂-Entw. zerfallen. Die Herst. solcher MM. kann nach einem Gießverf., nach dem Strangpreßverf. sowie durch Pressen in halbtrockenem u. trockenem Zustand erfolgen. Auch ein Zusatz, sublimierender Stoffe, wie Naphthalin, ist durchführbar. 3. Zugabe eines Schaummittels durch mechan. Verrühren mit dem Tonschlacker. 4. Auflockerung durch Entw. von Gasblasen auf Grund einer chem. Rk. (Zers. von Dolomit oder H₂O₂). 5. Sonstige Verfahren. Die Herst. von Isoliermassen nach 3. u. 4. ist bes. von russ. Forschern näher untersucht worden. Es werden die Möglichkeiten u. techn. Aussichten für die verschied. Verf. an Hand der vorliegenden Literatur (140 Zitate) eingehend gewürdigt. (Trans. Brit. ceram. Soc. 43. 187—222. Okt. 1944.) HENTSCHEL

F. H. Clews, H. M. Richardson und A. T. Green, *Das Verhalten feuerfester Stoffe bei Belastung und hohen Temperaturen*. Es wurde die Deformation von Porzellanstäben bei Temp. zwischen 900—1100° unter Anwendung von Zug- u. Torsionsbeanspruchung untersucht. Dabei tritt über ausgedehnte Perioden eine Erhärtung mit der Belastung u. Zeit auf. Es werden verschied. Arten der Deformation in Hinblick auf typ. Kurven für die Abhängigkeit der Deformation von der Zeit besprochen. Bis zu Zeiten von ca. 15 Stdn. gilt näherungsweise die empir. Formel: $S = k \cdot S_0 + kA(1 - e^{-\lambda t}) + k^2 Bt$. Hierbei bedeutet k die Belastung, t die Zeit; S_0 , A , λ u. B sind Konstanten n besitzt einen Wert > 1 . Das erste Glied stellt die elast. Deformation dar, die sich momentan einstellt u. unmittelbar nach Aufhören der Belastung zurückkehrt. Das zweite Glied ist die viscos-elast. Deformation, die nur langsam wieder zurückkehrt, u. $k^2 Bt$ stellt eine nicht reversible, pseudo-viscose Deformation dar; dieser viscos-elast. Ausdruck ist derselbe wie der von MICHELSON angegebene u. von STOTT für Gläser als gültig nachgewiesene. Proben aus feuerfesten Isoliermassen sind bei 1100, 1150 u. 1200° bei Druckbelastungen von 1 bzw. 5,5, 10,3 u. 17,9 lbs./sq. in. erhitzt worden. Die Beobachtungen wurden bis zu Versuchsdauern von 250 Stdn. bei automat. konstant gehaltener Temp. ausgedehnt. Bei jedem Vers. war die Geschwindigkeit der Deformation am Anfang verhältnismäßig groß, nahm aber kontinuierlich mit der Zeit ab. Eine lineare Fließgeschwindigkeit wurde selbst am Ende der 150—250 Stdn. dauernden Verss. nicht beobachtet. Für die Wiedergabe der Abhängigkeit der Deformationsgeschwindigkeits-Kurven konnte keine auf theoret. Überlegungen gegründete Beziehung gefunden werden. Empir. ergab sich, daß die Deformation ungefähr proportional der Quadratwurzel aus der Zeit für erhebliche Zeit- u. Deformationsbeträge ist. Bei den höheren Belastungen u. Temp. ist die Geschwindigkeit der Deformation ungefähr proportional der 4ten Potenz der Belastung. 2std. vorhergehendes Glühen der M. bei 1330° setzt die Geschwindigkeit der Deformationsänderung bei Belastung erheblich herab. (Trans. Brit. ceram. Soc. 43. 223—46. Nov. 1944.) HENTSCHEL

L. R. Barrett, N. E. Dobbins und A. T. Green, *Die Einwirkung von Wasserdampf und Schwefeldioxyd auf feuerfeste Stoffe*. I. Mitt. *Die Wirkung auf Feuerton bei 1200°*. Verss. an Probestäben aus Feuerton bekannter Zus. ergaben, daß solche Stäbe beim

Brennen bei 1200° bis zu 222 Stdn. durchweg Verkürzung u. Porositätsabnahme erfahren. Dabei erfolgt dieser Schwund mit erhöhter Versuchsdauer in steigendem Ausmaß. Die Verkürzung ist in einer H₂O- u. SO₂-Atmosphäre größer als in Luft, O₂, 2SO₂ + O₂ oder H₂SO₄-Dampf, in denen diese Werte alle ähnlich groß sind. Eine Farbänderung von hellbiskuit bis grau wurde nur in W.-Dampf u. SO₂ beobachtet u. kann mit der Red. von ca. 1/3 des im Ausgangsmaterial vorhandenen Fe in die 2-wertige Form erklärt werden. Die Abwesenheit von freiem O₂ scheint dem W.-Dampf u. SO₂ einen reduzierenden Einfl. auf das vorhandene Fe u. damit verbunden zunehmende Glasbildg. u. Verkürzung zu ermöglichen. Ferner führt die langdauernde Glühbehandlung bei 1200° in den verschied. Gasen zu einer Zunahme des Bruchkoeff. im Betrage von 29—52%, wobei in W.-Dampf geblühte Versuchsstäbe die größte Zunahme aufweisen, die in 2SO₂ + O₂ dagegen die geringste u. die in O₂ einen mittleren Wert von 40%. Die geringe Zunahme in der aus 2SO₂ + O₂ bestehenden Ofenatmosphäre erscheint als Folge einer Einw. dieser Gase auf die aus Ca- u. Mg-Silicat bestehende Kittsubstanz, wodurch ein Teil des Einfl. der Glühbehandlung aufgehoben wird. Bei erhöhten Temp. erfolgt eine chem. Rk. zwischen den Schwefeloxiden u. CaO u. MgO in dem gebrannten Feuerton, die zur Bildg. von Sulfaten führt. Die Menge der nach dem Abkühlen gefundenen Sulfate hängt von der Versuchstemp. u. der Kühl-atmosphäre ab. Nach Behandlung mit SO₂ u. O₂ wurden bis zu 1/4 des gesamten CaO u. 1/10 des MgO als Sulfat angetroffen. Die größte Sulfatmenge fand sich in O₂-haltiger Kühl-atmosphäre, die geringste bei N₂ als Kühlgas unterhalb 1100°. Wurde das Kühlgas erst von 950° auf N₂ umgestellt, so lag der Sulfatanteil bei einem dazwischenliegenden Wert. (Trans. Brit. ceram. Soc. 43. 155—70. Sept. 1944.) HENTSCHEL

F. H. Clews, N. E. Dobbins und A. T. Green, *Die Einwirkung von Wasserdampf und Schwefeldioxyd auf feuerfeste Stoffe*. II. Mitt. *Die Wirkung auf Feuertone bei 600°*. (I. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von dissoziierter H₂SO₄ oder 2SO₂ + O₂ bei 600° auf MM. aus Feuertone erfolgt eine erhebliche Gewichtszunahme. Sie wird von einer geringen Verkürzung der Probestäbe, einer Zunahme der Bruchfestigkeit u. Abnahme der Porosität begleitet. Die chem. Unters. ergibt, daß sich Sulfate aus den vorhandenen Basen, bes. Al₂O₃ u. Fe₂O₃, gebildet haben. Eine Nachglühbehandlung dieser Proben in Luft bei 1000° führt zur Zers. des größten Teils der Sulfate, ein Einfl., der durch eine bleibende Ausdehnung der Versuchsstäbe in derselben Größenordnung wie ihre Verkürzung bei der Bildg. der Sulfate liegt. Im Vgl. mit den genannten Gasen sind die Längenänderungen in W.-Dampf u. O₂ bei 600° nur gering. Die in Ggw. von SO₂ gebildeten Sulfate werden auf die gemeinsame Einw. dieses Gases u. des aus dem Ofen u. den Probekörpern nicht vollständig entfernten O₂ zurückgeführt. (Trans. Brit. ceram. Soc. 43. 170—79. Sept. 1944.)

HENTSCHEL

H. M. Richardson, F. H. Clews, L. R. Barrett und A. T. Green, *Die Einwirkung von Chlor auf feuerfeste Stoffe*. III. Mitt. *Der Einfluß der Chlorbehandlung auf die physikalischen Eigenschaften einiger handelsüblicher Massen*. (II. vgl. vorst. Ref.). Steine aus Feuertone, sowie MM. aus Magnesit, Chromit u. Diatomit werden bei 1000° mit Chlor behandelt. Dabei zeigt sich der Feuertone als ziemlich beständig gegen den Chlorangriff, obgleich genügend Fe₂O₃ durch diese Behandlung entfernt wird, um einen erhöhten Widerstand gegen den Zerfall bei Ggw. von CO u. 450° zu erzielen. Die Verflüchtigung von Bestandteilen der Magnesit- u. Chromitmassen führt zu einer starken Herabsetzung der Bruchfestigkeit dieser MM. im kalten Zustand. Durch die Behandlung mit Chlor erfolgt eine Reinigung der diatomhaltigen MM. mit dem Ergebnis, daß die Benutzungstemp. des neu entstandenen Prod. auf ca. 1100° hinaufgesetzt werden kann. (Trans. Brit. ceram. Soc. 43. 179—85. Sept. 1944.)

HENTSCHEL

J. Otis Everhart, *Die Überwachung der Eigenschaften von Ofensteinen durch Laboratoriumsprüfungen*. Hinweise auf einfache u. bewährte physikal. Prüfverf. bei der Betriebskontrolle, wie Best. des Erweichungspunktes, der Korngrößenverteilung, der Feuchtigkeit, Bruchfestigkeit, der scheinbaren D. u. der Porosität. (Brick Clay Rec. 97. 64—66. Jan. 1941. Haldeman, Kentucky Fire Brick Co.)

HENTSCHEL

△ Wood Conversion Co., übert. von: Henry E. Walter, *Faserplatte*. Auf eine feuchte Grundlage aus pflanzl. Fasern wird eine ein trocknendes Öl u. einen Trockenstoff enthaltende wss. Emulsion aufgespritzt oder ausgewalzt, worauf bei 155—174° getrocknet u. gepreßt wird. Die erhaltene Platte besitzt eine faserige Struktur, jedoch hat die Oberfläche Eiggg., die denen eines Ölfilms gleichen. Die Oberfläche ist frei von Fäserchen, wasserbeständig u. gegen Abnutzung widerstandsfähig. Der Ölfilm ist dünn, die notwendige Ölmenge gering; sie beträgt 7—30 lbs./sq. ft. der Unterlage. Vor dem Aufbringen der Öl-emulsion kann ein Muster in die feuchte Faserschicht gepreßt werden. (A. P. 2375450, ausg. 8/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3668.) SCHWEDTEN

△ **Hercules Powder Co.**, übert. von: Abraham B. Miller, *Verfestigung der Böden von Straßen*. Die Belastungsfähigkeit schlechter Böden wird verbessert, wenn man ihnen Lignin oder ein wasserunlös. ligninhaltiges Material zusetzt. Böden mit einem geringen Widerstand gegen die Wrkkg. der Feuch. igkeit werden auf die gleiche Weise verfestigt. Die ligninhaltigen Stoffe können zusammen mit anderen Stoffen verwendet werden, z. B. mit CaCl_2 , Alkalien u. Harzen. Je nach der Beschaffenheit des Bodens benötigt man 0,2—10% des ligninhaltigen Materials. 3% u. weniger kommen vorzugsweise zur Anwendung. Die so behandelten Böden sind für den Bau von Straßen, Dämmen, Deichen usw. geeignet. (A. P. 2 375 019, ausg. 1/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3647.)

SCHWECHTEN

△ **Texas Co.**, übert. von: Bruce Weetman und Robert Jamiesson, *Bituminöse Bindemittel für feuchte Gesteinsteilchen* werden in ihren Eigg., bes. in ihrer Beständigkeit gegen die Einw. des W. verbessert, wenn man dem Bindemittel einen wasserlös., wenigstens teilweise öllösl. oberflächenakt. Stoff u. eine öllösl., wasserunlös. Seife aus einem mehrwertigen Metall u. einer höhermol. Fettsäure zusetzt. — Auf einen schwarzen Porphyrit mit 2% W.-Geh. wird ein Überzug aus einem Asphalt aufgebracht, der 1% Na-Mahoganyulfonat u. 2% einer Zn-Seife von oxydiertem Paraffin enthält. (A. P. 2 375 055, ausg. 1/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3646.)

SCHWECHTEN

VII. Agrikulturechemie. Schädlingsbekämpfung.

H. Franz, *Über die Bedeutung von Kleintieren für die Rotte von Stallmist und Kompost*. An den Lebensvorgängen im Stallmist u. Kompost sind außer Bakterien, Pilzen, Bodenalgeln, Protozoen u. anderen einzelligen Organismen auch höher organisierte Kleintiere beteiligt. Vf. gibt einen Überblick über die im gestapelten Stallmist tätigen tier. Kleinlebewesen. Reif im biolog. Sinne ist ein organ. Dünger, dessen Rotte so weit fortgeschritten ist, daß die Bodentiere in der Lage sind, seinen weiteren Abbau bzw. Umbau zu Dauerhumus zu bewerkstelligen. Zu den echten Düngertieren gehören: Milben, Collembolen, Käfer, Fliegen, Käferlarven, Pseudoskorpione u. Regenwurmart. Die geleistete Arbeit dieser Kleintierwelt geht aus dem Zersetzungsgrad der organ. Substanz hervor. Die an der Zers. des Wirtschaftsdüngers beteiligten Tiere sind zunächst im Sinne der Humifizierung tätig u. benutzen nach Erreichen eines gewissen Rottegrades die gebildeten humosen Stoffe als Nahrung. Die Entw. der Fauna hängt von der Lagerfestigkeit des Düngers ab. Auch in den kältesten Monaten kommt der bereits vor dem Winter eingeleitete Rotteprozeß nicht zum Stillstand. (Pflanzenbau 20. 145—70. Febr. 1945. Admont, Reichsforschungsanst. für alpine Landwirtschaft.)

HANNEBANN

J. Anliker und Fr. Kobel, *Wuchsstoffversuche mit Rebveredlungen*. Nachdem THIMANN, WENT u. LAIBACH die Wrk. des *Heteroauxins* auf das Streckungswachstum junger Zellen u. die günstige Wurzel- u. Kallusbldg. bei geeigneter Konz. u. Versuchsanordnung nachgewiesen hatten, wurde die Frage nach pflanzlichen Hormonen im prakt. Pflanzenbau immer dringender. In den Jahren 1938—1943 wurden an etwa 65 000 Rebveredlungen das *Heteroauxin*, das „Roche 202“ (Präp. aus Basel) u. das „Belvitan“ (I. G. FARBENINDUSTRIE Leverkusen) bei verschied. Konz. u. Behandlungszeit im Tauch-, Einlege- u. Bepinselverf. geprüft. Im Anschluß an die Behandlung blieben die Stecklinge 18 Tage im Warmhaus bei 18° u. wurden dann verpflanzt. Nach einer Vegetationsperiode von 189 Tagen wurden die Jungreben auf Bewurzelung u. Verwachsung untersucht. Die Vortriebsvers. von 18 Tagen mit Einaugenstecklingen ergaben, daß das *Heteroauxin* u. „Roche 202“ die Ausbldg. von Wurzeln mit steigender Wuchsstoffkonz. oder Behandlungsdauer stark förderten, gleichzeitig aber das Triebwachstum in zunehmendem Maße unterdrückten. Fast alle Behandlungsarten ergaben teils positive, teils negative Ergebnisse. Verff. mit langer Behandlungszeit sind im allg. weniger günstig als Methoden mit kurzer Einwirkungsdauer bei entsprechend höherer Wuchsstoffkonzentration. Auf Grund der Beobachtung können Vf. die Wuchsstoffpräpp. für die Herst. von Pfropfreben nicht allg. empfehlen. (Landwirtsch. Jb. Schweiz 59. 203—48. 1945. Wädenswil, Eidg. Versuchsanst. für Obst-, Wein- u. Gartenbau.)

HANNEBANN

C. H. Richardson, *Fortschritte in der Insektenvertilgung*. Fortschrittsbericht an Hand von 93 Literaturangaben. (News Edit., Amer. chem. Soc. 18. 64—67. 70—72. 25/1. 1940. Ames, Ia., Iowa State Coll.)

KALIX

G. A. Campbell und T. F. West, *Betrachtungen über DDT*. Kurzer Überblick über Handelspräpp., Eigg. u. Verwendung von DDT. (Soap, Perfum. Cosmet. 17. 744—45. 762. Okt. 1944.)

BARZ

Lösungsmitteln, können in verschied. Mengen zusammen mit den Pflanzenauszügen verwendet u. in irgendeinem geeigneten nicht korrodierenden Lösungsm. verteilt werden. Folgende Verbb. können verwendet werden: *N-Methylcrotonamid*, Kp. 276 bis 278°, D₂₅²⁵ = 1,048; *N-Äthylcrotonamid*, Kp.₁₂ 142—144°, F. 45—47°; *N-Butylcrotonamid*, Kp.₁ 142—144°, D₂₅²⁵ = 0,99. (A. P. 2 368 195, ausg. 30/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3862.)

ROICK

△ **Shell Development Co.**, übert. von: Seaver A. Ballard und Vernon E. Haury, *Schädlingsbekämpfungsmittel* (I). Die neuen I sind veresterte Ketole, die die Carbonylgruppe im Ring u. mehr als 15 C-Atome enthalten. Geeignete ungesätt. Ketole werden durch Aldolkondensation niedriger alicarboycl. Ketone, wie Cyclopentenon, Cyclohexenon, Cycloheptenon oder Isophoron in Gwg. von Alkalihydroxyden, Na-Äthylat usw., erhalten. Zur Veresterung der Ketole verwendet man vorzugsweise Essig-, Propion-, Butter- oder Valeriansäure, aber auch Naphthensäuren, aromat. Säuren, wie Benzoesäure, oder heterocycl. Säuren. Die kondensierten Ketole sind eine Mischung von Dimeren, Trimeren u. Polymeren. Vor der Veresterung können sie fraktioniert werden, oder die Mischung kann als Ganzes verestert werden. Die Ester der verschied. Fraktionen sind in der Wirksamkeit voneinander verschieden, u. zwar sind die höhersd. Fraktionen toxischer. (A. P. 2 363 928, ausg. 28/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3862.)

ROICK

Arnold Mallis, *Handbook of pest control; the behavior, life history and control of household pests*. New York: Mac Nair-Dorland Co. 1945. (566 S. m. Abb.) \$ 6.—.

T. Whitehead, T. P. McIntosh and W. M. Findlay, *The potato in health and disease*. 2nd. ed. Edinburgh, London: Oliver and Boyd. 1945. (400 S. m. 31 Abb.) 25s.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Heinrich Siekmeier, *Zur Geschichte des Eisenhüttenwesens im Gau Moselland*. (Stahl u. Eisen 64, 475—76. 20/7. 1944.)

ROTTER

F. Gassmann, *Magnetische Aufschlußarbeiten an den Erzlagerstätten des Mont Chemin bei Martigny*. Die Magnetitvorkk. auf dem Mont Chemin bei Martigny wurden seit 1936 mit einem magnet. Universalvariometer, Syst. KOENIGSBERGER, untersucht, u. zwar bestimmte man über Tage die Vertikal- u. Horizontalkomponente des Störungsvektors, unter Tage außerdem die Störung der Deklination. Die Ergebnisse wurden auf die Karten mit Kurven gleicher Horizontal- u. Vertikalintensität übertragen u. dienen somit der Lage- u. Größenbest. der Erzlinen. Doch hat bei diesen Unters. nur eine Kombination geophysikal. Berechnungen u. geolog. Überlegungen zu prakt. Ergebnissen geführt. (Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 22, 379—80. 1942. Aarau.)

RÖSING

Edwin F. Cone, *Metallurgische Beobachter in Stahl- und Walzwerken*. Allg. Ausführungen über die Aufgaben u. Tätigkeit besonderer Betriebsbeobachter. (Metals and Alloys 12, 624—27. Nov. 1940.)

HAUG

Alfred Rotter, *Die Herstellung von Phosphatschlacken beim Roheisenerzeugen*. Vgl. der Ergebnisse zweier Laborr. bei der Unters. der Gesamtphosphorsäure u. der citronensäurelösl. Phosphorsäure; Vgl. der maßanalyt. u. gravimetr. Bestimmung. Unters. der Änderung der Citronensäurelöslichkeit (I) bei verschiedenartiger Abkühlung ergaben, daß die Änderung der I abhängig ist von der ursprünglichen Höhe der Löslichkeit; sie kann bei Schlacken mit 75—80% Löslichkeit um etwa 3% ansteigen u. nimmt bei höherem Prozentsatz entsprechend ab. Ganz langsam in geheizten Chamotteklötzen abgekühlte Schlacke mit rund 92% I zeigte eine Zunahme der Löslichkeit von durchschnittlich 3,1 u. 2,2% gegenüber den üblichen rasch gekühlten Ofenproben. Diagramme zeigen die Verteilung der gereinigten P₂O₅ in gegossenen Probeklötzen. Verglichen werden die Schlackenarten des Roheisenerzverf., des THOMAS- u. des HOESCH-Verf. im tern. Syst. CaO-SiO₂-P₂O₅. Die Löslichkeit der THOMAS-Schlacke beträgt durchschnittlich 94%, der Schlacke des Roheisenerzverf. 91, des HOESCH-Verf. 28—84. Bei letzterer sind aber auch n. Löslichkeiten zu erreichen. Besprochen werden die Einfl. des CaO-P₂O₅-Verhältnisses, des SiO₂-P₂O₅-Verhältnisses, des Fluors, der Frischerzsorte auf die I (Diagramme). Der günstige Einfl., der durch Aufkieselung erzielt wurde, führte zu Verss. mit Sandzugabe (4,6% der Schlackemenge) zur abgezogenen Schlacke in einem geheizten Sandbehälter (Skizze). Der Erfolg wird um so geringer, je höher die prim. Löslichkeit ist, sein Höchstmaß liegt bei 85—90%. Die durchschnittliche Steigerung der Löslichkeit liegt bei ca. 2,8% (Diagramme, Tabelle). Bei Schlacken mit niedrigerem CaO-SiO₂-Verhältnis muß die Sandzugabe unterlassen werden. (Stahl u. Eisen 64, 90—96. 10/2. 1944.)

ROTTER

Stanley W. Pearson, *Basisches Herdofenverfahren mit kaltem Einsatz*. Behandelt werden Einsetzen, Schmelzen, Schlackenzus., Stahltemp. im Ablauf einer Schmelze, Feinung, Temp.-Überwachung, Gefahren der Überhitzung u. Zusätze an Si u. Mn. (Iron and Steel 16. 113—16. 17/12. 1942.) HAUG

J. Mitchell, *Vergleichsuntersuchungen von 3 französischen Stahlblöcken hinsichtlich ihrer Heterogenität*. Inhaltlich ident. mit der C. 1943. II. 861 referierten Arbeit. (Iron and Steel 16. 153—59. 17/12. 1942.) HABEL

T. Swinden und W. W. Stevenson, *Diffusionserscheinungen im unberuhigten Stahl beim Glühen bei 1300°*. Inhaltlich ident. mit der C. 1943. II. 1749 referierten Arbeit. (Iron and Steel 16. 170—71. 17/12. 1942.) HABEL

Karl Appel, *Härten und Vergüten von Draht- und Bandstahl*. Überblick. Vorzüge des Härtens im Durchlaufverf. u. der Verwendung von Gaswärme. Einfl. von Härte-temp., Haltezeit auf Härtetemp. u. Ausgangsgefüge auf die erreichten Härtewerte beim Abschrecken u. auf die Zähigkeit beim Vergüten. Veränderung der Festigkeitseigg. von vergütet gezogenem Draht durch Anlassen bei niedrigen Temp. nach dem Richten u. von vergütetem Draht durch Kaltverformung. (Gas u. Elektrowärme 1943. 31—34. Mai. 52—56. Juni. Hagen-Kabel, Stahlwerk Kabel C. Pouplier jr., Versuchs-anst.) HABEL

C. A. Siebert und H. G. Donnelly, *Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Oxydation von Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt*. Untersucht wurde die Verzunderung eines Stahles mit 0,14(%) C, 0,07 Cr, 0,14 Ni, 0,5 Mn, 0,25 Si, 0,016 P u. 0,022 S bei 1825—2150° F (995—1175° C). Es wurde gefunden, daß Verzunderung in feuchter Luft einen größeren Oxydationsverlust erzeugt als Verzunderung in trockener Luft. Der in feuchter Luft gebildete Zunder hat bei allen Temp. einen höheren FeO-Geh. als der in trockener Luft gebildete. — Schrifttum. Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 28. 372—79. 1940. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan u. Detroit, Wayne Univ.) HABEL

Norman E. Woldman, *Beziehungen zwischen dem Kleingefüge und der Bearbeitbarkeit von Stahl*. Nach Besprechung der bisherigen auseinandergehenden Ansichten über den Einfl. des Kleingefüges auf die Bearbeitbarkeit werden für 3 legierte Getriebe-stähle genaue Angaben gemacht. Untersucht wurde ein Cr-Ni-Stahl mit 0,47(%) C, 0,44 Mn, 0,017 P, 0,012 S, 1,0 Cr u. 1,81 Ni, ein Cr-Ni-Mo-Stahl mit 0,47 C, 0,65 Mn, 0,015 P, 0,020 S, 0,84 Cr, 1,80 Ni u. 0,20 Mo sowie ein Cr-V-Stahl mit 0,50 C, 0,59 Mn, 0,018 P, 0,016 S, 0,95 Cr u. 0,19 V. Die Ergebnisse waren folgende: Das zur Automatenbearbeitung beste Gefüge war für den Cr-Ni- u. den Cr-Ni-Mo-Stahl ein durch Vergüten, für den Cr-V-Stahl ein durch langes Glühen in der Nähe des unteren krit. Punktes erhaltener feinkörniger kugeliger Zementit; zum Lochen, Zahnfräsen u. Abdrehen der schrägen Zahnradflächen war für alle 3 Stähle das beste Gefüge ein durch Glühen oberhalb des oberen krit. Punktes erhaltener lamellarer Perlit. Der vorgenannte kugelige Zementit bewirkte den geringsten, der lamellare Perlit den stärksten Härteverzug. (Iron Age 147. Nr. 25. 37. 19/6. 1941. Nr. 26. 44—49. 26/6. 1941.) HABEL

—, *Zwei neue Automatenstähle*. Kurzer Hinweis auf die Eigg. u. die Behandlung des BESSEMER-Stahles „*Marcut*“ u. des MARTIN-Stahles „*Multicut*“ der UNION DRAWN STEEL DIV. OF REPUBLIC STEEL CORP., Cleveland, O. Angaben über die Zus. sind nicht gemacht. (Machinist 84. 601. 5/10. 1940.) HABEL

—, *Leicht schweißbarer verschleißfester Stahl*. „*Manganal*“ ist ein austenit., unmagnet., verschleißfester Stahl der Jos. T. RYERSON & SON, INC., Chicago, Ill., mit 11—13,5% Mn u. 3,5% Ni. Infolge des Ni-Geh. kann die Legierung ohne nachfolgendes Abschrecken geschweißt werden, bes. mit Schweißstäben aus 18—8-Cr-Ni-Stahl. Hinsichtlich der Verschleißfestigkeit u. Kalthärtbarkeit weist sie die gleichen Vorzüge auf wie der Stahl mit 11—14% Mn. Die physikal. Eigg. sind: 140 000—150 000 lbs./sq. in. (100—105 kg/qmm) Zerreißfestigkeit, 55 000—60 000 lbs./sq. in. (38—42 kg/qmm) Elastizitätsgrenze, 72,5% Dehnung bei 2 in. (50,8 mm) u. 54% Einschnürung. Vgl. C. 1945. II. 1093. 1246. (Machinist 84. 51. 8/3. 1941.) GRÜTZNER

Alfred H. Hesse, *Porosität bei NE-Gußstücken*. Inhaltsgleich mit der C. 1945. I. 217 referierten Arbeit. (Metal Ind. [London] 60. 124—28. 13/2. 1942.) HÜGEL

M. Melhuish, *Lagermetalle und ihre Eignung für neuzeitliche Anforderungen*. Überblick über Zus., Eigg. u. Verarbeitung der verschied. Lagerwerkstoffe. Behandelt werden Legierungen auf Sn-Basis, auf Pb-Basis, „*Bahnmetall*“ u. „*Satometall*“, Bronzen, P-Bronzen, Pb-Bronzen, Legierungen auf Zn-Basis, auf Al-Basis, Pulver- u. Sintermetalle u. Lager aus synthet. Harzen. (J. Instn. Automobile Engr. 9. 1—12. Okt. 1940. Perivale, Precision Bearings, Ltd.) HÜGEL

T. E. Egan und W. R. McCrackin, *Seigerungen in Weißmetall*. I. u. II. Mitt. Der Einfl. der Gießbedingungen auf das Auftreten der verschied. Arten von Seigerungen in Weißmetall für Lagerschalen wird besprochen. Behandelt wird dabei das Vergießen von Weißmetall auf Sn-Basis mit 3,5(%) Cu, 7,5 Sb, 0,10 Te, Rest Sn u. auf Pb-Basis mit 1 As, 0,4 Cu, 15 Sb, 1 Sn, Rest Pb durch Stand- u. Schleuderguß. Es wird im einzelnen gezeigt, welchen Einfl. die Gießtemp., die Formentemp., das Durchrühren des Gusses u. das Kühlen u. Abschrecken auf die Struktur der Gußteile ausüben. (Metal Ind. [London] 66. 103—05. 16/2. 1945. 118—20. 23/2. 1945.) HÖGEL

H. W. Gillett und R. W. Dayton, *Weißmetall auf Bleibasis mit Silber*. Durch Zusatz von Ag zu Weißmetall auf Pb-Basis werden Lagerwerkstoffe erhalten, die in ihren Eigg. denen von Weißmetall auf Sn-Basis ähnlich sind. Auf diese Weise kann der Sn-Verbrauch verringert werden. Bes. hervorgehoben werden folgende beiden Zuss. der Weißmetall-Legierungen: 5,0(%) Ag, 0,2 Cu, 15 Sb, 2 Sn, Rest Pb; 2,6 Ag, 10 Sb, 3 Sn, Rest Pb. Die Eigg. der Ag-haltigen Pb-Weißmetalle werden im einzelnen näher besprochen. (Metal Ind. [London] 61. 38—40. 17/7. 1942. Battelle Memorial Inst.) HÖGEL

—, *Verwendung von Aluminium für Münzen*. Überblick über die Entw. des Prägens von Münzen aus Al u. Al-Legierungen in den verschied. Ländern. Berücksichtigt werden dabei bes. die mit Reinaluminium u. Aluminiumbronze aus 90% Cu u. 10 Al gemachten Erfahrungen. (Light Metals [London] 4. 94—97. Mai 1941.) HÖGEL

J. C. Arrowsmith und K. J. B. Wolfe, *Verzögerung der Alterungshärtung von Duralumin durch Kühlung*. Die Alterungshärtung von Duralumin nach dem Lösungs-glühen u. Abschrecken kann durch Lagern bei einer Temp. von -6 bis -10°C ($15-20^{\circ}\text{F}$) soweit unterbunden werden, daß sich nach 4 Tagen noch keine wesentlichen Härte-steigerungen bemerkbar machen. Dies hat bei plast. Verformungen den Vorteil, daß ein Weichglühen u. ein nochmaliges Vergüten überflüssig werden. (Heat Treat. Forg. 26. 601—03. Dez. 1940.) HÖGEL

F. T. van Syckel, *Silber und Silberlegierungen in neuzeitlichen Lokomotiven*. Besprochen werden Ag-legierte Lote zum Hartlöten. Bes. werden genannt die Lotlegie-rungen „Sil-Fos“ mit 80% Cu, 15% Ag u. 5% P zum Verbinden von elektr. Cu-Lei-tungen u. „Easy-Flo“ mit 50% Ag zum Verbinden von Klemmen aus rostfreiem Stahl mit elektr. Widerstandsdrähten. Die Verwendungsgebiete der Ag-Lote werden an Abb. gezeigt. (Metals and Alloys 12. 620—23. Nov. 1940. New York City, Handy & Harman.) HABEL

O. V. Greene und R. D. Stout, *Spannungs-Verformungs-Kurven beim Verdrehschlag-versuch*. Die Unters. wurden durchgeführt mit einem Stahl mit 1,1(%) C, 0,25 Mn, 0,27 Si, 0,018 P u. 0,016 S, der von 1450°F (790°C) in Salzwasser abgeschreckt u. bei $212-800^{\circ}\text{F}$ ($100-425^{\circ}\text{C}$) angelassen war. Es wurden Spannungs-Verformungs-Kurven bei dynam. u. bei stat. Beanspruchung aufgestellt. Die beiden Kurvenarten stimmen gut überein; es ist möglich, die Zähigkeit in die beiden Bestandteile Festigkeit u. Verformbarkeit zu zerlegen. Die Elastizitätsgrenze betrug bei allen Anlaßtemp. etwa 60% der Bruchfestigkeit. (Vgl. auch C. 1942. I. 1550.) In einem Anhang werden die zur Auswertung der Spannungs-Verformungs-Kurven erforderlichen mathemat. Formeln abgeleitet. — Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 28. 277—305. 1940. Reading, Pa., Carpenter Steel Co. u. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ.) HABEL

R. H. Hariss, *Ermüdungsbrüche im Stahl*. An Hand von Bruchbildern werden einige Beispiele von Ermüdungsbrüchen u. deren Ursache besprochen. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 106. 102—03. 4/3. 1939.) HABEL

—, *Legierungen mit hohem elektrischen Widerstand*. Beschreibung der Verarbeitung u. Wärmebehandlung von Widerstandslegierungen, bes. Cr-Ni-Legierungen, auf einem schott. Werk. Der Ausgangswerkstoff besteht aus warmgewalzten Stäben mit einem Durchmesser von $\frac{1}{4}-\frac{5}{16}$ in. (etwa 6,5—8 mm) u. wird zu feinen Drähten für Heiz-elemente, Widerstandsmesser u. dgl. verarbeitet. (Electr. Rev. 125. 281—82. 1/9. 1939.) HABEL

J. Guzmán und L. Quintero, *Galvanostegie mit drei Elektroden. Glänzende Zink- und Cadmiumüberzüge*. Es wurden nach der GUZMÁNSchen Meth. des Indicatorpotentials, die bekanntlich darauf beruht, zwischen der Kathode u. einer Hilfselektrode ein gewisses konstantes Potential zu erzeugen, glänzende Überzüge aus Zn u. Cd hergestellt. Die Elektrolytlsgg. bestanden aus dem betreffenden Metalloxyd, KCN, Na_2SO_4 , einem Schutzkoll. u. wenig Nickelsulfat. Um einen glänzenden Zn-Nd. zu erhalten, war ein Indicatorpotential von 16 Mikroamp, entsprechend 410 Millivolt erforderlich. Für den

glänzenden Cd-Nd. betrug das Indicatorpotential 20 Mikroamp oder 520 Millivolt. In beiden Fällen wurde mit lösl. Anode u. ohne Bewegung des Elektrolyten gearbeitet. (An. Real Soc. españ. Física Quím. 35. ([5] 1). 24—40. 1941. Inst. Nacional de Física y Química.)

GOTTFRIED

—, *Anodische Oxydation von Aluminium*. (Vgl. C. 1945. II. 1103.) Beschrieben werden zunächst die Vorbehandlungsverf. vor der anod. Oxydation. Zum Ätzen wird verwendet 5%ig. HCl-Lsg. oder heiße 10%ig. NaOH-Lsg. mit anschließender Behandlung in 45—60% HNO₃. Mechan. Vorbehandlungsverf. umfassen das Polieren (Trommelpolieren), Bürsten, Sandstrahlen. Zum Entfetten wird vorgeschlagen: Behandlung mit Trichloräthylen u. dann kathod. Behandlung in einer Lsg. von 25 (g) Trinatriumphosphat u. 10 Natriummetasilicat in 1000 Wasser. Sodann wird eingegangen auf die Maßnahmen, die beim Einhängen der Gegenstände in das Oxydationsbad u. nach Durchführung der Oxydation zu beachten sind. Beschrieben werden ferner eingehend das Färben mit den verschied. anorgan. u. organ. Farbstoffen u. die Endbehandlung. Schließlich wird noch eingegangen auf die bei Al-Legierungen erzielten Oxydschichten, deren Ausbildg. (Farbe, Struktur) durch die in Betracht kommenden Legierungselemente beeinflusst wird. (Machinery [London] 56. 545—50. 1/8. 1940.)

HÖGEL

Dunlap J. McAdam jr. und Glenn W. Geil, *Einfluß von Spannungen auf den Lochfraß von Aluminiumbronze und Monel-Metall*. Durch Wechselbeanspruchung werden die Ausdehnung u. Tiefe des Lochfraßes vergrößert u. dadurch auch der Grad der Dauerstandfestigkeitsabnahme durch Korrosion. Die Form der Korrosionsnarben wird bei Al-Bronzen beeinflusst durch die verschied. Gefügebestandteile. Bei Monel-Metall, das meistens eine feste Lsg. bildet, ist ein solcher Einfl. nicht vorhanden. Gleichmäßige Beanspruchung erhöht bei Al-Bronze die Korrosion, bei Monel-Metall ist diese Wrkg. nur gering. — Abbildungen. (J. Res. nat. Bur. Standards 26. 135—59. Febr. 1941.)

HÖGEL

○ American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Stephen Edward Erickson, Springdale, und David Walker Jayne jr., Old Greenwich, Conn., V. St. A., *Schwimm- aufbereitung sauerstoffhaltiger Erze*. Die Aufbereitung erfolgt in Ggw. einer Sammlergruppe, bestehend aus Monoglycerinester, Diglycerinester, Glykolester u. Butylester einer 18 C-Atome enthaltenden Fettsäure. (A. P. 2 312 466 vom 3/2. 1940, ausg. 2/3. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 2/3. 1943.)

HAUSWALD

○ Minerals and Metals Corp., New York, übert. von: Herman A. Brassert, Greenwich, und James C. Hartley, Norwalk, Conn., V. St. A., *Vorrichtung zur Erleichterung und Kontrolle der Reduktion von feinverteilten Erzen oder anderen Oxyden von Metallen unter Verwendung von fl. Reagenzien*. Die Vorr. arbeitet kontinuierlich, wobei eine innige Vermischung des Erzpulvers od. dgl. mit der Fl. vorgesehen ist. — Zeichnung. (A. P. 2 316 664 vom 9/10. 1940, ausg. 13/4. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 13/4. 1943.)

M. F. MÜLLER

○ Linde Air Products Co., übert. von: William G. Edwards, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Gießereiverfahren*. Der Kopf geschmolzener Metallgießkörper wird mit Ruß bedeckt. Dann schiebt man einen Strom gasförmigen Sauerstoffs über das Rußbett. Die durch die Verbrennung erzeugte Wärme hält das Metall in den oberen Teilen der Form flüssig. (A. P. 2 322 288 vom 20/8. 1941, ausg. 22/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 22/6. 1943.)

HAUSWALD

○ La Salle Steel Corp., übert. von: Henry Neuman Landis, Chicago, Ill., V. St. A., *Stahlerzeugnis*. Ein nichtaustenit. Stahlstab, der eine n. Perlit- u. Ferritstruktur besitzt, wird kalt verarbeitet u. dann auf eine Temp. wieder erhitzt, die oberhalb der Ausscheidungshärtung liegt, jedoch unterhalb der, bei welcher eine wesentliche Rekristallisation beginnt. (A. P. 2 320 040 vom 11/4. 1940, ausg. 25/5. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 25/5. 1943.)

HAUSWALD

○ Chromium Mining and Smelting Corp., Ltd., Sault Ste. Marie, Ontario, übert. von: Leo Henry Timmins, Montreal, Quebec, Canada, *Eisenlegierung*. Zur Herst. einer hochkohlenstoffhaltigen Ferrochromlegierung wird das aus dem Ferrochromschmelzofen kommende Prod. (Metall u. Schlacke) mit W. zum Granulieren gebracht. Das feinzerteilte Prod. wird dann einer Konzentrationsbehandlung unterworfen zwecks Trennung des Metalls von der Schlacke. Die Schlacke wird gemahlen. Das Mahlprod. wird ebenfalls einer Konzentrationsbehandlung zwecks Trennung u. Wiedergewinnung nicht red. Erze oder Mineralien, die in der Schlacke vorhanden sind, unterworfen. (A. P. 2 322 327 vom 9/1. 1942, ausg. 22/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 22/6. 1943.)

HAUSWALD

△ **Chicago Development Co.**, übert. von: Reginald S. Dean, *Eisen-Mangan-Chrom-Legierung*. Die Fe-Legierung mit 7,5—22,5(%) Mn u. 15—32 Cr, in der das Fe in fester Lsg. nach dem Abschrecken oder langsamen Abkühlen von über 1100° verbleibt u. die Kaltverarbeitung des Materials ohne Härtung auf über 25 Rockwell C gestattet, wird vollständig vom Kohlenstoff befreit. Durch Wiedererhitzen der abgeschreckten, gegülhten oder kaltverarbeiteten Legierung auf eine Temp. zwischen 400—800° wird die Härte auf über 59 Rockwell gebracht. Bei unter 18% Mn verbleiben die Legierungen nach der Härtung zäh, bei höheren Mn-Gehh. kann eine gewisse Brüchigkeit auftreten. (A. P. 2 376 867, ausg. 29/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3244.)

HAUSWALD

○ **Robert J. Mc Nitt**, Perth Amboy, N. J., V. St. A., *Elektrolytische Zelle für Schmelzflußelektrolysen*, die eine Kathode, eine Anode u. dazwischen ein Diaphragma besitzt. Zwischen der akt. Oberfläche der Kathode u. der Anode ist ein senkrechter Spalt, durch den der Elektrolyt an der akt. Seite der Kathode u. an dem Diaphragma aufwärts steigt u. an der inakt. Seite abwärts strömt. — Zeichnung. (A. P. 2 315 443 vom 18/11. 1939, ausg. 30/3. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 30/3. 1943.)

M. F. MÜLLER

△ **Robert J. Mc Nitt**, *Nachweis von Schäden an elektrolytischen Zellen*. Bei der Gewinnung von Leichtmetallen durch Schmelzflußelektrolyse bewirken defekte Diaphragmen das Freiwerden von Teilen des Leichtmetalls an der Anodenseite. Das Metall, das in der Anodengaskammer verbrennt, ruft Wolken von Staubteilchen u. auch Ausstrahlungen hervor. Durch eine Anordnung, bei der sich der Staub in ein Lichtbündel einmischet, das auf eine Photozelle einfällt, die ihrerseits während der Arbeit mit einer Signaleinrichtung verbunden ist, wird der Defekt an den Diaphragmen festgestellt. (A. P. 2 374 762, ausg. 1/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3211.) HAUSWALD

△ **Enca Exploration & Development Co., Ltd.**, übert. von: William E. Harris, *Zinkgewinnung*. Das Zinkerz wird zunächst geröstet u. dann mit H₂SO₄ ausgelaugt. Zu der Lsg. setzt man etwas Zn-Staub zu, um Fe u. SiO₂ schneller abzuscheiden. Dann werden Lsg. u. Nd. voneinander getrennt. Der Nd. wird erhitzt, um die darin vorhandenen Anteile von Zn wiederzugewinnen, die rohe ZnSO₄-Lsg. wird durch Zusatz von H₂SO₄ u. Mn-Metall gereinigt. (Can. P. 427 841, ausg. 29/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 4012.)

KALIX

○ **John R. Daesen**, Oak Park, Ill., V. St. A., *Zinklegierung*. Die Legierung besteht aus 2—5(%) Cu, 0,02—0,50 wenigstens eines Elementes von hohem F., wie Be, Zr, Ti, V, Cr, Nb, Mo, Ta, W u. U, Rest Zn. (A. P. 2 317 179 vom 18/9. 1940, ausg. 20/4. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/4. 1943.) HAUSWALD

— (Erfinder: Sr. Alexander J. Glazunov, Příbram), *Verfahren zur Aufarbeitung bleiantimonhaltiger Hüttenprodukte einschließlich der Nebenprodukte, wie Krätzen bzw. Abstriche*, durch Laugung mit einer verd. organ. Säure, wie Essigsäure, dad. gek., daß zwecks Abtrennung von Blei das Gut mit einer 5—15%ig. Essigsäure, bes. nach dem Gegenstromprinzip, unter stufenweiser Steigerung der Konz. ausgelaugt wird. Das Auslaugegut wird in noch heißem Zustande, wie es vom Flammofen anfällt, der Säurelaugung unterworfen. Die ausgelaugten u. damit vom Blei befreiten Rückstände werden zwecks Abtrennung des Antimons mit konz. Alkalisulfidlange behandelt, u. die dabei erhaltene Lsg. wird nach dem Abziehen schwach angesäuert, damit das Antimon-sulfid in leicht filterbarer Form ausfällt. (D. R. P. 750 429 Kl. 40a vom 13/12. 1940, ausg. 21/12. 1944.)

M. F. MÜLLER

△ **Western Electric Co., Inc.**, übert. von: George Musson Bouton, George Spamer Phipps und Edward Schumacher, *Blei-Zinn-Legierung*. Die gegen stat. Beanspruchung widerstandsfähige u. für Reparaturen der Umhüllungen von Kabeln verwendbare Pb-Legierung enthält 20—60(%) Sn, 0,5—3 Cd, 0,2—3,0 Sb u. 0,1—1,5 Cu. (Can. P. 425 881, ausg. 27/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1840.) HAUSWALD

△ **Nassau Smelting & Refining Co.**, übert. von: Louis S. Deitz jr. und Walter H. Jacobson, *Schmelzen von Kupferlegierungen mit hohem Zinngehalt*. Kupferrohblöcke mit hohem Sn-Geh. werden durch Schmelzen einer Charge von Cu, Sn (ein wesentlicher Teil ist Sn-Schaum oder ein Sn-Oxyd-Erz) u. Zn (das ausreichend sein muß, um das Sn zu reduzieren) im Hochofen gewonnen. (A. P. 2 369 029, ausg. 6/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39 [1945.] 3244.)

HAUSWALD

△ **Nassau Smelting & Refining Co.**, übert. von: Louis S. Deitz jr., *Kupferlegierung mit hohem Zinngehalt*. Cu, Sn (mit einer höheren Menge an SnO) u. Zn (in solcher Menge, daß die Hauptmenge des SnO red. wird) werden in Ggw. eines Fluß- u. Reduktionsmittels erhitzt. Als Reduktionsmittel dient Koks. Der Rest des SnO wird durch das Zn in einer therm. Rk. bei einer Temp. oberhalb des F. des Cu zu Sn reduziert. Das metall.,

nicht verdampfte Sn wird von dem Cu aufgenommen. Zn kann als Messing oder Rohzinkbrikett zugefügt werden. (A. P. 2 369 028, ausg. 6/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3243.) HAUSWALD

△ P. R. Mallory & Co., übert. von: Franz R. Hensel, *Kupferhaltiges Lager*. Für Lager wird eine Cu-Legierung mit 2—35% Ti verwendet. Legierungen mit 2—10% Ti sind die dauerhaftesten. Sie werden angewandt, wenn das Lager nicht mit einer Stahlstützschale versehen ist. Zur Kornverkleinerung u. Verbesserung der physikal. Eig. können kleine Mengen an Sn, Ag, Ni u. Mn, z. B. vor dem Gießen, zugesetzt werden. Die Zusätze können auch als Oberflächenschutz zur Steigerung der Korrosionseig. dienen. Der Reibungswiderstand der Legierung ist gering. (A. P. 2 379 434, ausg. 3/7. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 4046.) HAUSWALD

△ P. R. Mallory & Co., übert. von: Franz R. Hensel, *Kupferhaltiges Lager*. Für die Lager wird eine Cu-Legierung mit 1—34(%) Ti u. 1—34 Pb bei einem Mindestgeh. von 65 Cu empfohlen. Die Verteilung der Ti-Pb-Teilchen ist gleichmäßiger als die der einzelnen Teilchen von Ti u. Pb. Zusätze von Sn, Ag, Ni u. Mn dienen zur Kornverfeinerung u. Verbesserung der physikal. Eigenschaften. Diese Metalle können vor dem Gießen zugesetzt werden. Werden diese Elemente als Oberflächenschutz benutzt, so steigern sie den Korrosionswiderstand. Beispiele für die Legierungen: 9,6(%) Ti, 9,6 Pb, Rest Cu u. 10,7 Ti, 9,6 Pb, 3,0 Sn, Rest Cu. (A. P. 2 379 435, ausg. 3/7. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 4046.) HAUSWALD

△ Marvin J. Udy, *Chromgewinnung*, bes. aus geringwertigen Erzen. Gemahlenes, Cr₂O₃-haltiges Erz wird zusammen mit CaO oder MgO oder mit beiden auf eine Temp. von 1350—1500° erhitzt. Dabei bildet sich Cr₂O₃, während Si u. Al zu Ca-Al-Silicat umgesetzt werden. An Stelle des mit dem Cr₂O₃ verbundenen FeO tritt dann das CaO. Die Charge ist so gewählt, daß das Prod. selbst zerfällt. Dieser Vorgang hängt von der Menge des CaO ab. Diese Menge soll ausreichen, um Di- oder Tri-Ca-Aluminat zu bilden. Das erhaltene Prod., das frei von säurelösl. Gangarten ist, wird ausgelangt u. der Rückstand durch Flotation konzentriert. Wenn nicht schon vorher, wird dann das Konzentrat behandelt, um den Cr-Anteil zu Chromaten vor dem Endprozeß zu oxydieren. Das Verf. kann verschiedentlich abgeändert werden. So kann die Hitzebehandlung unter reduzierenden Bedingungen erfolgen, so daß das Fe ausgeschmolzen wird. (A. P. 2 359 697, ausg. 3/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3780.) HAUSWALD

○ Chicago Development Co., Chicago, Ill., übert. von: Reginald S. Dean, Washington, D. C., V. St. A., *Elektrolytische Niederschläge von Mangan* aus solches enthaltenden Salzlösungen. Eine Lsg., die im Überschuß MnSO₄, daneben (NH₄)₂SO₄ u. eine kleine Menge Hydroxylaminsulfat enthält, wird in den Kathodenraum einer durch ein Diaphragma getrennten elektrolyt. Zelle eingeführt. Das Mn wird an der Kathode abgeschieden. (A. P. 2 316 937 vom 7/1. 1939, ausg. 20/4. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/4. 1943.) HAUSWALD

△ American Metal Co., Ltd., übert. von: Max. F. W. Heberlein, *Wiedergewinnung von Indium aus Indium enthaltendem Blei oder Bleilegierungen*. Das In-haltige Pb wird mit NaOH u. NaCl bei einer Temp. von 370—425° zwecks Entfernung von Zn, Sn u. anderen Verunreinigungen geschmolzen. Hierauf wird das Pb mit NaOH u. Na₂S bei einer Temp. von etwa 590° verrührt, wobei sich das In-Sulfid bildet. Das überschüssige Na₂S wird durch Oxydation entfernt. Durch Auslaugen wird das gebildete unlösl. In-Sulfid gereinigt. Durch Belüften während des Auslaugens wird die Unlöslichkeit des Sulfids begünstigt. Das Sulfid wird schließlich in H₂SO₄ gelöst u. das In elektrolyt. gewonnen. (A. P. 2 378 848, ausg. 19/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3739.) HAUSWALD

△ Kenneth P. Abbe, *Schmieden von Aluminium*. Die Blasenbildung während der Wärmebehandlung wird durch ein Eintauchen in eine Lsg. von Borax oder Natriumboraten vor dem Erhitzen verhindert.—An Stelle von Natriumboraten oder Borax kann auch eine Lsg. von Fluorboraten verwendet werden. (A. P. 2 379 466 u. 2 379 467, ausg. 3/7. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 4044.) HAUSWALD

△ Don E. Stevens, *Oberflächenbehandlung von Aluminiumblech für die Punktschweißung*. Das Blech wird zuerst mit HF überzogen, um den Oxydfilm zu entfernen. Hierauf wird es mit HCl bedeckt, um die gebildeten Fluoride u. noch verbliebene Oxyde zu beseitigen. (A. P. 2 365 153, ausg. 19/12. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3784.) HAUSWALD

△ North Carolina Magnesium Development Corp., übert. von: Fritz J. Hansgirk, *Gewinnung von Magnesium aus Magnesiumsilicaten, wie Olivin*. Die Silicate werden einer Teilred. mit einem gewöhnlichen C-haltigen Material unter solchen Bedingungen unter-

worfen, daß eine beschleunigte Red. des SiO_2 zu metall. Si ohne einen wesentlichen Angriff des MgO stattfindet. Das erhaltene Prod. wird dann zu Tabletten mit oder ohne CaO verpreßt u. auf $1200\text{--}1300^\circ$ unter hohem Vakuum erhitzt. Durch das Si wird hierbei das MgO zu metall. Mg reduziert. Das Verf. ist viel billiger als das übliche Ferro-Silicium-Reduktionsverfahren. (A. P. 2 379 576, ausg. 3/7. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39, [1945.] 4044.)

HAUSWALD

△ Ford Motor Co., übert. von: Robert A. Beyer und Elbert E. Ensign, *Reduktion von Magnesiumerzen*. Zwecks Gewinnung von Mg wird eine Charge von Mg-haltigen Erzen, Fe-Si, u. einem Katalysator, wie Al_2O_3 , BeO , CeO_2 , TiO_2 oder ZrO_2 , auf eine Temp. über 1115° bei einem Druck von weniger als 1 mm erhitzt. (A. P. 2 365 386, ausg. 19/12. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39, [1945.] 3780.)

HAUSWALD

△ Metal Hydrides Inc., übert. von: Peter P. Alexander, *Reinigung von Magnesium*. Bei der Reinigung des Mg von K u. Na durch Dest. kommen die Na- u. K-Dämpfe im oberen Teil der beschriebenen Destillationsretorte mit feuerfesten Oxyden, wie TiO_2 , ZrO_2 oder Cr_2O_3 , in Kontakt u. bilden dabei nichtentflammbare Oxyde. Der größte Teil des Mg bleibt undest., während seine Dämpfe an einem besonderen Teil in der Retorte kondensieren. (A. P. 2 375 199, ausg. 8/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39, [1945.] 3406.)

HAUSWALD

△ Aluminum Co. of America, übert. von: Philip T. Stroup und George F. Sager, *Magnesiumlegierung*. Durch Zulegieren von 0,0005—0,001% Be wird der Widerstand des geschmolzenen Mg oder der Mg-Legierungen gegen Oxydation erhöht, ohne einen Einfl. auf die anderen Eigg. auszuüben. Eine Festigkeitsverminderung oder Kornvergrößerung tritt bei den kleinen Mengen nicht ein. Die erhöhte Oxydationsbeständigkeit ist für das Schweißen u. Gießen von Mg von prakt. Bedeutung. (A. P. 2 380 200, ausg. 10/7. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39, [1945.] 4047.)

HAUSWALD

○ Chicago Development Co., Chicago, Ill., V. St. A., übert. von: Reginald S. Dean und Clarence T. Anderson, Salt Lake City, Utah, V. St. A., *Magnesiumlegierung*. Die Legierung besteht aus etwa 1(%) bis etwa 10 Li, etwa 2 bis etwa 10 Mn, Rest Mg. (A. P. 2 317 980 vom 1/10. 1941, ausg. 4/5. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 4/5. 1943.)

HAUSWALD

△ Metal Hydrides Inc., übert. von: Peter P. Alexander, *Reinigen von Barium*. Bei der Reinigung des Ba von Na u. K durch Dest. kommen die Dämpfe der letzteren mit feuerfesten Oxyden, wie TiO_2 , ZrO_2 u. Cr_2O_3 , im oberen Teil der Retorte in Kontakt, wo dort in Na_2O u. K_2O übergeführt zu werden. Die Dämpfe des Ba kondensieren in einem anderen Teil der Retorte als die Dämpfe von Na u. K. (A. P. 2 375 200, ausg. 8/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39, [1945.] 3406.)

HAUSWALD

△ Metal Hydrides Inc., übert. von: Peter P. Alexander, *Reinigen von Strontium*. Bei der Reinigung des Sr von K u. Na durch Dest. läßt man die Dämpfe von K u. Na mit feuerfesten Oxyden wie TiO_2 , ZrO_2 u. Cr_2O_3 , die im oberen Teil der Retorte angeordnet sind, in Kontakt kommen, wo sie in K_2O u. Na_2O überzuführen. Die Dämpfe von Sr werden in einem besonderen Teil der Retorte kondensiert. (A. P. 2 375 201, ausg. 8/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39, [1945.] 3405.)

HAUSWALD

— (Erfinder: Richard Kieffer und Werner Hotop, Rentte, Tirol), *Herstellung von Sinterkörpern*, z. B. von Magneten, bei Temp. von etwa 1100° u. mehr, bes. 1300 bis 1400° , in Öfen, die mit Heizleitern aus hochschmelzenden Metallen, z. B. Mo oder Ta, ausgerüstet sind u. in denen eine Schutzgasatmosphäre aufrechterhalten wird, gek. durch eine auf einem feuerfesten Rost gleitende Schub- oder Trageplatte aus Graphit mit einer Auflage aus einem stückigen oder pulverförmigen keram. Stoff, z. B. Sintertonerde, auf der der Sinterkasten oder das Sinterschiffchen aus Flußstahl, Eisen, Nickel oder dgl. ruht. — Zeichnung. (D. R. P. 750 820 Kl. 18b vom 5/4. 1942, ausg. 27/1. 1945.)

M. F. MÜLLER

△ American Metal Co., Ltd., übert. von: Ritson H. Graves, *Entfernung von Eisen aus Zinn*. Unreines, Fe-haltiges Sn wird unter dauerndem Rühren auf Temp. über 925°F (496°C) erhitzt, wobei sich eine Fe/Sn-haltige Schlacke bildet, die leicht abgezogen werden kann. Dann ist das Sn prakt. frei von Fe. (A. P. 2 363 127, ausg. 21/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39, [1945.] 2963.)

KALIX

○ Henry J. Lucke, East Orange, N. J., übert. von: Christopher Luckhaupt, Jamaica, N. Y., V. St. A., *Verbesserung der Eigenschaften von Metallen*, wie Stahl, Gußeisen, Aluminium, Kupfer oder Messing, durch Behandlung mit *Terpinhydrat* bei Temp. über 115° . (A. P. 2 320 626 vom 28/11. 1941, ausg. 1/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 1/6. 1943.)

M. F. MÜLLER

△ **Shanda Laboratories Inc.**, übert. von: **Oskar Horowitz**, *Lötmitte*. Eine 25%ig. wss. Lsg. von 74,8(%) $ZnCl_2$, 19,3 NH_4Cl , 0,9 NaF u. 5,0 KBr ergibt beim Erhitzen von *Cu*, *Messing*, *Monel-Metall*, *niedriggekohlten* u. *nichtrostenden Stählen* eine bessere Verteilung des Lotes aus 50(%) Pb u. 50 Sn, oder des Lotes aus 80 Pb u. 20 Sn oder des Lotes aus 95 Pb u. 5 Ag gegenüber dem fetthaltigen Lötmitte *51 F 1 B* des NAVY DEPARTMENT. Die Lötverb. ist sehr dauerhaft. Bei der Salzsäureprüfung trat eine beschleunigte Korrosion nicht auf. (A. P. 2 379 234, ausg. 26/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 4048.)

HAUSWALD

△ **Joseph Lucas, Ltd.**, übert. von: **Harold Silmann** und **Walter Stein**, *Lötflußmitte*. Zum Löten von Metallen mittels des elektr. Stromes wird ein harzartiges Prod. verwendet, das eine Mischung mit über 24(%) Kolophonium in A. u. 0,2—8 Cetylpyridinbromid enthält. (E. P. 557 816, ausg. 7/12. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3247.)

HAUSWALD

△ **P. R. Mallory & Co.**, übert. von: **Franz R. Hensel**, *Goldhaltiges Hartlot*. Das Lot, das zum Verschweißen von Stahl dienen kann, ist wie folgt zusammengesetzt: 20 bis 40(%) Cd, 10—20 Zn, Rest Au. Eine geeignete Zus. ist: 30 Cd, 15 Zn u. 55 Au. Zur Erniedrigung des F. können geringe Mengen an Ag, Cu, Ni, Mn, Si u. Pd zugesetzt werden. (A. P. 2 374 995, ausg. 1/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3248.)

HAUSWALD

○ **Ampeco Metal, Inc.**, Milwaukee, übert. von: **Clinton E. Swift**, Hales Corners, Wis., V. St. A., *Elektrische Schweißelektrode* zum Schweißen von *Manganbronze* u. *Cu-Zn-Legierungen*, bestehend aus *Aluminiumbronze*, welche möglichst frei von Fe ist. — Zweckmäßig wird die Schweißelektrode mit einem Überzug versehen, der aus einem oder mehreren Fluoriden, aus Na-Silicat als Bindemittel u. einem Füllmittel besteht. (A. P. 2 320 675 vom 4/7. 1942, 2 320 676 vom 24/7. 1942, 2 320 677 vom 26/9. 1942, alle drei ausg. 1/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 1/6. 1943.)

M. F. MÜLLER

○ **Linde Air Products Co.**, übert. von: **Arthur M. Keller**, Livingstone, **James H. Bucknam**, Cranford, und **Alfred J. Miller**, Garwood, N. J., V. St. A., *Reinigen der Oberfläche von Metallkörpern*, wie Stahlplatten. Wenigstens ein Teil der zu reinigenden Metallfläche wird auf Entzündungstemp. erhitzt u. ein Strom eines oxydierenden Gases schräg gegen u. entlang der Fläche geleitet, der durch entsprechende vor dem Ende der Platte angeordnete Mittel in Bewegung gehalten wird. (A. P. 2 312 418 vom 11/5. 1940, ausg. 2/3. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 2/3. 1943.)

HAUSWALD

△ **Mathieson Alkali Works**, übert. von: **Charles C. Clark**, *Beizbad für Metalle*. Aminierte KW-stoffe werden mit S oder mit S-Verbb. behandelt, in denen S weniger als 6-wertig ist. Man verwendet hierzu z. B. das rohe Gemisch, das durch Aminierung von chloriertem Kerosin erhalten worden ist, u. behandelt es mit S , SO_2 oder H_2S . Umgekehrt kann man auch stark schwefelhaltige Erdölfraktionen chlorieren u. aminieren. Diese Rkk. müssen so geleitet werden, daß am Ende auf 1 Mol Amin mindestens 1 Atom S im Gemisch vorhanden ist. (A. P. 2 373 291, ausg. 10/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 2963.)

KALIX

△ **Sharon Steel Corp.**, übert. von: **Carl W. Weesner** und **Wallace B. Leffingwell**, *Beizen von Manganstahl*. Mn-Stahl mit 10—20(%) Mn u. 1—1,5 C, der zunächst in Bänder von 0,109 in. (2,7 mm) Stärke gewalzt worden ist u. dann durch wiederholtes Auswalzen in kaltem u. warmem Zustande eine Dicke von 0,058 in. (1,3 mm) erhalten hat, hat eine entkohlte Oberfläche, die viel α - u. ϵ -Ferrit enthält u. seine mechan. Eig. stark beeinträchtigt. Diese Oberfläche kann durch eine Beizlsg. entfernt werden, die etwa 5% HNO_3 enthält u. bei 140—200° F (60—93° C) 1—6 Min. einwirkt. Dadurch wird in 1 Min. eine Oberflächenschicht von 0,0004 in. (0,01 mm) Dicke weggebeizt. Diese Behandlung erhöht bes. die Haftfestigkeit des Stahlblechs für Anstriche aller Art. (A. P. 2 368 955, ausg. 6/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 2964.)

KALIX

○ **Mellon Institute of Industrial Research**, übert. von: **Willard W. Hodge**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Wiedergewinnung der Nebenprodukte aus Abfallbeizlösungen*, welche Eisensulfat enthalten. Zur Fällung des $FeSO_4$ wird der Lsg. ein wasserlösl. Keton zugesetzt u. der entstandene Nd. abgetrennt. — Zeichnung. (A. P. 2 322 134 vom 29/9. 1939, ausg. 15/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 15/6. 1943.)

M. F. MÜLLER

△ **Rustless Iron & Steel Corp.**, übert. von: **Irving C. Clingen**, *Elektrolytisches Polieren von rostfreiem Stahl*. Eine gute Politur auf rostfreiem Stahl u. Fe erhält man durch anod. Behandlung mit einem Elektrolyten, der in W. 60—90% H_2SO_4 enthält. Die Stromdichte soll dabei 6—12 Amp/sq. in. (65—129 Amp/cm) betragen, die Ein-

wirkungszeit 3—5 Min., die Temp. 30—50°. Es müssen ferner Pb-Kathoden u. Pb-plattierte Gefäße benutzt werden. (A. P. 2 379 066, ausg. 26/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 4012.) KALIX

△ **Batelle Memorial Inst., Polieren von Nickel.** Zum anod. Polieren von Ni wird ein Elektrolyt verwendet, der 5—85% H_2SO_4 u. 5—85 H_3PO_4 (wobei die beiden Bestandteile mindestens 50, jedoch nicht über 90 Gew.-% des Elektrolyten ausmachen) u. daneben 3-wertiges Al in einer Menge von 0,5—2,6 Gew.-% enthält. Der Rest ist Wasser. (E. P. 558 727, ausg. 18/1. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3740.) HAUSWALD

○ **Nassau Smelting & Refining Co., New York, N. Y.,** übert. von: James Stack, Montpellier, Vt., V. St. A., *Elektrolytisches Niederschlagen von Kupfer, Blei und Zinn.* Das Bad enthält lediglich eine wss. Lsg. von arom. Sulfonsäuren u. gelöstes Metall wie Cu, Sn oder Pb. Die Anode besteht aus einer Legierung von Pb u. Sb; letzteres ist mindestens zu 20% darin enthalten, jedoch soll der Geh. nicht so hoch sein, daß eine wesentliche Steigerung der Badspannung eintritt. (A. P. 2 356 897 vom 10/5. 1941, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.) HAUSWALD

△ **Arnold A. Egli und Carl Bokenkamp, Ätzbare Niederschläge auf Druckereiwalzen.** Die aus Fe oder Al bestehende Druckwalze wird mit Cu plattiert. Hierauf wird eine dünne Ni-Schicht chem. aufgebracht, auf die dann Cu niedergeschlagen wird. Die Druckwalze mit dem Ni-Überzug rotiert in einem Elektrolyten, in dem eine achattglatte Rolle gegen die Druckrolle vor- u. zurück in einem spiralförmigen Wege zur Oberfläche arbeitet. Der hierbei ausgeübte Druck wird graduell entsprechend der Zunahme der Cu-Schicht gesteigert. Die erhaltene Oberfläche ist glatt, hart u. dicht. (A. P. 2 372 665, ausg. 3/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3210.) HAUSWALD

△ **Alien Property Custodian,** übert. von: Jean Trasch, *Schutz von Oberflächen aus Leichtmetallen gegen Korrosion.* Die aus Al oder Al-Legierungen hergestellten Gegenstände werden in ein Bad getaucht, das etwa 30 (g) $NaAlO_2$, 10 Na_2SiO_3 u. 8 $NaOH$ im Liter enthält. Der p_H -Wert des Bades beträgt 8,5—12. Der zu behandelnde Gegenstand ist als eine Elektrode des Bades geschaltet, während ein Strom mit einem Anfangspotential von über 12 V durch dieses fließt. (A. P. 2 364 964, ausg. 12/12. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3486.) SCHWEGTEN

△ **Ford Motor Co.,** übert. von: Russel H. Mc Carrol, John L. Mc Cloud und Harry E. J. Hanson, *Schutzüberzüge auf Zink- und Cadmiumoberflächen.* Zunächst wird eine glänzende Zinkoberfläche durch elektrolyt. Abscheidung von Zn in einer Stärke von etwa 0,0025 mm u. nachfolgendes Glanzpolieren auf etwa 0,00125 mm Schichtdicke erzeugt. Diese wird dann in einem schwach alkal. Bad gereinigt, gespült u. 15—20 Sek. in ein Bad eingetaucht, das 120 (g) Chromsäure, 0,25—0,50 H_2SO_4 u. 0,8—1,2 HNO_3 im Liter enthält. Nach Abspülen u. Trocknen wird die behandelte Platte dem erforderlichen Walzen unterworfen. Danach wird ein durchscheinender festhaftender Überzug aufgebracht. Dieser besteht aus etwa 30% Glycerinphthalat u. Melaminharzen, gelöst in Petroleum. Nach dem Aufbringen wird dieser Überzug bei einer 110° nicht übersteigenden Temp. festgebacken. Zn- u. Cd-Guß werden in ähnlicher Weise behandelt. (A. P. 2 376 158, ausg. 15/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3739.) HAUSWALD

Franz Ritter, Korrosionstabellen metallischer Werkstoffe. 2nd ed. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1945. (266 S. m. Abb.) \$ 6,85.

—, L'Aluminium dans des industries chimiques et alimentaires. 2e éd. Paris: Editions de l'Aluminium français 1941. (176 S. m. Fig. 215 x 145.)

IX. Organische Industrie.

○ **Universal Oil Products Co.,** übert. von: Gustav Egloff und Vasil Komarewsky, Chicago, Ill., V. St. A., *Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in wertvolle Produkte durch Verrühren mit $AlCl_3$ zu einer Paste u. durch Erhitzen derselben auf die Umwandlungstemperatur.* Die Umwandlungsprodd. werden danach mit einem hocherhitzten Gemisch von H_2 u. HCl umgesetzt. — Zeichnung. (A. P. 2 326 627 vom 30/9. 1940, ausg. 10/8. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 10/8. 1943.) M. F. MÜLLER

△ **Standard Oil Co. of Indiana,** übert. von: Cecil W. Nysewander und Nathan Fraym, *Komplexer Aluminiumhalogenid-Kohlenwasserstoff-Katalysator für das Isomerisieren von Paraffinkohlenwasserstoffen.* Man setzt ein Al-Halogenid mit einer an sich fl., im wesentlichen gesätt. KW-stoff-Fraktion in Ggw. eines Aktivators, wie HCl , bei verhältnismäßig niedriger Temp. um. Der zugeführte KW-stoff wird in der ersten Zone

bei 300—400° F (149—204° C) mit einem teilweise verbrauchten Katalysator u. in der 2. Zone bei 200—300° F (93—149° C) mit frischem Katalysator in Berührung gebracht. (A. P. 2 375 321, ausg. 8/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3535.)

SCHWECHTEN

○ Universal Oil Products Co., übert. von: Vladimir N. Ipatieff und Aristid V. Große, Chicago, Ill., V. St. A., *Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*. Paraffin-KW-stoffe mit mehr als 2 C-Atomen werden mit Äthylen in Ggw. eines H₂ übertragenden Katalysators umgesetzt. Dabei bilden sich Äthan u. ein Olefin mit mehr als 2 C-Atomen. Das Gemisch von Äthan u. Olefin wird einer Polymerisation unterworfen, wobei die gasförmigen KW-stoffe verflüssigt werden u. von dem Äthan getrennt werden können. Das Äthan wird dehydriert, u. das dabei gebildete Äthylen wird in den Umwandlungsprozeß der KW-stoffe hineingenommen. (A. P. 2 322 025 vom 3/4. 1939, ausg. 15/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 15/6. 1943.) M. F. MÜLLER

△ United Gas Improvement Co., übert. von: Frederick W. Breuer, *Katalytische Hydrierung von Olefinacetylenen* (I). Zur Herst. von 1,2-Diolefinen werden I der allg. Zus. R₁R₂C = CR₃-C ≡ CR₄, worin R₁-R₄ H oder Alkylreste darstellen, über einem Fe-Katalysator (II), der 10—30 Gew.-% Fe enthält, hydriert. II wird aus einer 10 bis 30% Fe enthaltenden Fe-Al-Legierung (III) in ähnlicher Weise hergestellt wie RANEY-Ni. Monovinylacetylen wird dann in Ggw. von II in einem Druckgefäß bei 60—100° u. bei einem Druck von 400—800 lbs./sq. in. hydriert. II wird z. B. folgendermaßen zubereitet: Man verrührt 46 (g) einer gepulverten III (1:9) mit 184 NaOH in 200 sd. H₂O u. läßt bei einer Temp. unter 90° auf einem Wasserbad absitzen. Nach dem Dekantieren fügt man erneut eine Lsg. von 184 NaOH in 200 sd. H₂O hinzu, um das Herauslösen der Hauptmenge des Al zu vervollständigen. Nach dem Absitzen des schwarzen Fe-Nd. wird wieder dekantiert, mehrere Male mit sd. H₂O bis zur Phenolphthaleinneutralität, dann mit 95%ig. A. u. schließlich mit absol. A. gewaschen. Der fertige II wird dann in 70 cem absol. A. verteilt. (A. P. 2 366 311, ausg. 2/L. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1648.)

ROICK

○ Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: Frederick E. Frey, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Trennung eines Gemisches von Butadien und einem Vierkohlenstoffacetylen* durch Fraktionieren unter Gewinnung einer Fraktion, die reich an Butadien u. nahezu frei von dem Acetylen-KW-stoff ist, u. einer zweiten Fraktion, die reich an Acetylen-KW-stoff ist. Letztere wird in gasförmiger Form mit einem selektiven organ. Lösungsm. für den Acetylen-KW-stoff behandelt, wobei das Butadien in gasförmiger Phase frei von Acetylen-KW-stoffen entweicht. — Zeichnung. (A. P. 2 356 986 vom 4/6. 1942, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.)

M. F. MÜLLER

△ United Gas Improvement Co., übert. von: Alger L. Ward, *Cyclopentadien* (I) aus *Dicyclopentadien* (II). Bei der therm. Depolymerisation von II zu I wird eine wirksame Umwandlung dadurch erreicht, daß man II kocht u. für schnelle Abkühlung u. Entfernung von I sorgt, aber die Dämpfe in der Nähe der Destillierblase allmählich abkühlt, so daß verdampftes II bei Temp., die über dem Kp. von I liegen, in die Blase zurückgelangt. (A. P. 2 372 237, ausg. 27/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3312.)

ROICK

△ United Gas Improvement Co., übert. von: Frank J. Soday, *Isoprenediester*. Isoprenediester werden durch Umsetzen eines Dihydrohalogenids des Isoprens (I) mit einem Metallderiv. der gewünschten Säure oder durch Rk. von I-Glykol (2,3-Dioxy-2-methylbutan) (II) mit einer Säure, ihrem Anhydrid oder Chlorid erhalten. — 476 (Teile) einer I-Fraktion (enthaltend 70% I) aus der Herst. von Ölgas werden auf 0° gekühlt u. mit einem trockenen HCl-Strom während 10 Stdn. behandelt. Nach dem Stehen über Nacht wird die Mischung dest., wobei man 370 *Isopren-HCl* (III), Kp.₄₀ 30—33°, D.₂₀ = 0,9218, n_D²⁰ = 1,43975 erhält. Eine Mischung aus 522 g III u. 500 g konz. HCl wird auf 0° gekühlt u. 7 Stdn. mit wasserfreier HCl behandelt. In dieser Zeit werden 182 g HCl absorbiert. Die Schichten werden getrennt, die Ölschicht wird getrocknet u. destilliert. Man erhält 619 g *Isopren-2HCl* (vorwiegend 2,4-Dichlor-2-methylbutan) (IV), Kp. 144—148°, Kp.₁₀₋₁₂ 34—40°, D.₂₀ = 1,0679, n_D²⁰ = 1,44 549. IV erhält man auch unmittelbar durch Behandeln einer Mischung aus 777 g I (in einer Leichtölfraction) u. 200 g konz. HCl bei 0° mit trockenem HCl während 29 Stunden. In diesem Zeitraum werden 584 g HCl absorbiert. Die Trennung wie oben ergibt 868 g IV, Kp.₁₀ 39°. Hydrolyse von 282 g IV mit 1000 cem 20%ig. wss. NaOH-Lsg. bei 150° während 6 Stdn. gibt II, Kp.₉ 90—97°, D.₂₀ = 0,9448, n_D²⁰ = 1,4452. Eine durch Kochen von 180 g wasserfreiem Na₂SO₄ u. 400 cem Essigsäure erhaltene klare Lsg. wird tropfenweise mit 141 g IV am Rückfluß während 30 Min. behandelt. Das Erhitzen am Rück-

fluß wird dann während 8 Stdn. fortgesetzt. Die Mischung wird abgekühlt u. mit 2 Liter kaltem W. verdünnt. Die Esterschicht wird abgetrennt, getrocknet u. fraktioniert. Man erhält III-Diacetat, Kp.₇₆₀ 80–85°, D.₄²⁰ = 1,0023, n_D²⁰ = 1,4266, farblose Fl. mit fruchtartigem Geruch. Die Prodd. dienen als Zusatzstoffe zu Seifen, Pharmazetika, Parfüms u. als Lösungs- u. Plastifizierungsmittel für Lacke, Anstrichmittel u. dergleichen. (A. P. 2 376 396, ausg. 22/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3545.)

SCHWECHEIN

○ E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: William F. Gresham, Wilmington, Del., V. St. A., Herstellung von unsymmetrischen Acetalen, bes. von Methoxymethoxyäthanol aus Glykolaldehyd u. Methanol in Ggw. eines sauren Katalysators. Nach beendet. Rk. wird mit NaOCH₃ neutralisiert u. das Methoxymethoxyäthanol durch fraktionierte Dest. abgetrennt. (A. P. 2 321 593 vom 22/8. 1940, ausg. 15/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 15/6. 1943.)

M. F. MÜLLER

△ Air Reduction Co., übert. von: Floyd I. Metzger, Kontinuierliche Herstellung von Azeol. CH₃-CH(OH)-CH₂-CHO (I) wird in einer näher beschriebenen Vorr. kontinuierlich hergestellt, indem man eine Mischung aus 60% I u. 40% Acetaldehyd (II), die mit wss. NaOH-Lsg. auf pH 10 eingestellt ist, bei 30° umsetzt. Auf diese Weise wird die Bldg. höherer Polymerisierungsprodd. verhindert. Da die Rk. unter Freiwerden von Wärme verläuft, wird die Mischung ungepumpt, u. frischer II u. NaOH werden in solcher Menge zugegeben, daß die Temp. nicht über 30° steigt. Gleichzeitig wird ein Teil des Reaktionsgemisches mit 52% I, 36% II u. 12% W. abgezogen, das Alkali neutralisiert u. I in üblicher Weise abgetrennt. (A. P. 2 376 070, ausg. 15/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3554.)

SCHWECHEIN

△ Carbide and Carbon Chemicals Corp., übert. von: Donald B. Benedict, Gewinnung von Vinylacetat aus Lösungsmittelmischungen. Der fl. Rückstand von der Ausfällung von Vinylharz aus Lsg. des Vinylacetat (I), Aceton u. niedere aliph. Alkohole wie Isopropylalkohol enthält, wird mit W. auf 60–70° verdünnt. Man gibt ein selektives Lösungsm. mit Kp.₇₆₀ 120–200° zu, wie Dibutyl-, Diisobutyl-, Di-sec-butyl-, Diamyl- u. Diisoamyläther. Die Mischung läuft in eine Extraktionskolonne, in deren oberem Teil der größte Teil des I u. in deren unterem Teil der größte Teil des Acetons u. Alkohols entfernt wird. Der Extrakt kommt in eine zweite Extraktionskolonne u. fließt hier im Gegenstrom mit W., das restliches Aceton nebst Alkohol extrahiert. Durch einfache Dest. wird I aus der Lsg. gewonnen. Der Extrakt aus dem unteren Teil der ersten Kolonne wird kontinuierlich oder portionsweise in Destilliergefäße zur Gewinnung von Aceton u. Alkohol geleitet. (A. P. 2 350 087, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1572.)

PANKOW

△ Röhm & Haas Co., übert. von: Walter Bauer und Carl T. Kautter, Vinylacrylat. Man setzt Acrylsäure in Ggw. eines Hg-Salzes u. von Hydrochinon als Katalysator mit C₂H₂ bei 50–95° um. (A. P. 2 363 286, ausg. 21/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3178.)

PANKOW

△ American Cyanamid Co., übert. von: Edward L. Kropa, Methacryloxyester. Niedrige Alkylester der Methacrylsäure erhält man durch Erhitzen der entsprechenden Ester der α-Oxyisobuttersäure mit Benzotrichlorid. (A. P. 2 360 880, ausg. 24/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1650.)

ROICK

△ Carbide and Carbon Chemicals Corp., übert. von: Raymond W. McNamee und Louis G. Mc Dowell, Alkylester der Alkoxyessigsäure. Man hydriert Acetale (I) von Glyoxylessäureestern (II) in Ggw. von RANEY-Ni bei 200–300° u. bei einem H-Druck von 1000–2000 lbs./sq. in. Der dabei als Nebenprod. erhaltene Alkohol kann wiedergewonnen u. erneut zur Herst. der umzusetzenden I von II verwendet werden. — Man hydriert die Dibutylacetalverb. des Glyoxylessäurebutylesters in einem Autoklaven bei 225 bis 250° u. unter einem H-Druck von 1000 lbs. sq. in. u. erhält Butoxyessigsäurebutylester, Kp.₇₆₀ 115–118°, D.₄²⁰ = 0,924. Die erhaltenen Verb. können als hochsd. Lösungs- u. Extraktionsmittel verwendet werden. (A. P. 2 366 276, ausg. 2/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1648.)

ROICK

△ American Cyanamid Co., übert. von: Coleman R. Caryl, Jaek T. Thurston und Donald W. Kaiser, Alicyclische Ester der α-Oxyisobuttersäure der Formel (CH)₂: C(OR)-COOR', worin R H oder ein aliph., cycloaliph., arom., heterocycl. oder Acylradikal oder ein Alkalimetall u. R' einen alicycl. Rest bedeutet. Herst. durch Rk. eines geeigneten alicycl. Alkohols wie Cyclohexanol, seine Deriv., Menthol, Fenchol oder Borneol, mit α-Oxyisobuttersäure bei erhöhter Temp., eventuell in Ggw. eines Katalysators wie H₂SO₄ oder p-Toluolsulfonsäure. Cyclohexylester, Kp.₇₆₀ 84°; Verseifungsäquivalent (I) 190; Bornylester, Kp._{3–5} 99–100° I, 242; Menthylester, Kp.₂ 89

bis 90°, I 245; *Methyl-4-cyclohexylester*, Kp. 88—90°, I 191. Die Ester dienen als Lösungsmittel für Nitrocellulose, Harze, Schellack, Farbstoffe, Lacke. Die oxy-substituierten Derivv. sind als Weichmacher u. Modifiziermittel für *Kunstharze*, *Nitrocellulose*, *Celluloseacetat* u. dgl. geeignet. (A. P. 2 348 710, ausg. 16/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1572.)

PANKOW

△ E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Edward C. Kirkpatrick, *Höhermolekulare Dicarbonsäuren*. Olefin. Verb. oder Oxymonocarbonsäuren können durch Umsetzen unter Druck mit CO u. H₂O in Ggw. eines Katalysators (a) zu Dicarbonsäuren carboxyliert werden. Als Katalysatoren verwendet man z. B. die Halogenverb. amphoterer Elemente. Das Verhältnis Säure : a : H₂O beträgt gewöhnlich etwa 3 : 1 : 3, der CO-Druck vorteilhaft 400—1000 at, die Temp. 75—300° u. die Reaktionszeit zur hauptsächlich CO-Absorption 1—4 Stunden. Die Reinigung kann durch fraktionierte Dest. des Esters oder fraktionierte Ausfällung der Salze, Kristallisation usw. durchgeführt werden. — *Ölsäure* (I), BF₃ u. H₂O im Verhältnis 3 : 1,03 : 2,6 werden bei 0° miteinander gemischt u. in einem versilberten Autoklaven mit CO versetzt, bis der Druck 400 at erreicht hat. Sodann wird die Temp. in 38 Min. auf 150° gebracht, der Druck mit CO auf 800 at erhöht u. die Temp. 2 Stdn. auf 150—159° gehalten, wobei der Druck um etwa 90 at absinkt. Nach dem Abkühlen erhält man ein rötlichbraunes viscoses Öl, das in PAe. gelöst, in W. gewaschen u. über Na₂SO₄ getrocknet wird. Vergleichswerte für I, Carboxystearinsäure u. das erhaltene Prod. sind: JZ. 90,2, 0, 10,3; Hydroxylzahl 0, 0, 25,6; SZ. 199, 342, 242,6; VZ. 199, 342, 241,6. Die errechnete Umwandlung beträgt ca. 30%. — Erhitzt man I, BF₃ u. H₂O im Verhältnis 3 : 1,2 : 3 80 Min. bei 148° u. 700—800 at u. erhöht die Temp. in 110 Min. auf 193°, so tritt ein Druckabfall von 335 at ein. In üblicher Weise gereinigt, erhält man die zweibas. Säure (II) in einer Ausbeute von 29% der Theorie, doch tritt auch Hydroxylierung an der Doppelbindung auf, die die JZ. um 73% vermindert. Kocht man 128 (Teile) II, 160 CH₃OH u. 19 H₂SO₄ 5 Stdn. unter Rückfluß, so erhält man nach dem Verdünnen eine ölige Schicht, die mit Bzl. extrahiert, mit verd. NaHCO₃-Lsg. u. dann mit H₂O gewaschen u. über Na₂SO₄ getrocknet, ein gelbes Öl vom Kp.₂₋₃ 220—230°, unreines *carboxymethoxystearinsäures Methyl*, mit der VZ. 299,5 (theoret.: 315) ergibt, 10 (Teile) dieses Prod. 18 Stdn. mit 25 A., 30 H₂O u. 3 NaOH unter Rückfluß erhitzt u. dann lackmussauer gemacht, geben eine ölige Schicht, die in Bzl. gelöst, mit W. neutral gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet u. unter vermindertem Druck konz., ein schwach bernsteingelbes, sehr viscoses Öl liefert. Verspinnbare Polyamide werden durch Erhitzen mit chem. äquivalenten Mengen H₂N(CH₂)₁₀NH₂ u. auch H₂N(CH₂)₆NH₂ u. ein Zwischenpolymerisat wird mit H₂N(CH₂)₆NH₂ u. adipinsäurem Hexamethylen diammonium erhalten. — *12-oxystearinsäures Methyl* (III), BF₃ u. H₂O im Verhältnis 3 : 1 : 1,15 setzt man in ähnlicher Weise wie oben beschrieben ein. Vergleichswerte für III, carboxystearinsäures Methyl u. das erhaltene Prod. sind: JZ. 0, 0, 67,9; Hydroxylzahl 179, 0, 87,1; SZ. 0, 164, 60,8; VZ. 179, 328, 193,8. (A. P. 2 372 090, ausg. 20/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3792.)

ROICK

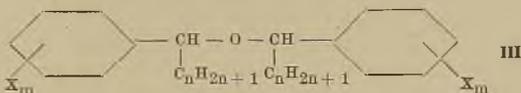
△ Regents of the Univ. of California, übert. von: Sidney H. Babcock jr. und Bernard R. Baker, *β-Alanin* (I) wird durch nebeneinander laufende Aminierung u. Hydrolyse eines Esters, Amids oder Salzes der Acrylsäure mit wss. NH₃ (II) bei erhöhten Temp. u. Drucken hergestellt. — Eine Mischung aus 250 cem Acrylsäuremethylester (III), 840 cem konz. II u. 1660 cem W. wird 5 Stdn. bei 140—150° u. einem Druck von 200 lbs./sq. in. erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird zu einem Sirup konz., mit 1 Liter Methylalkohol u. dann mit 300 cem Aceton verd. u. gekühlt. Das gefällte I wird filtriert u. getrocknet. Man erhält es in einer Menge von 68%. Andere Beispiele behandeln die Umsetzung von III mit II u. (NH₄)₂CO₃. (A. P. 2 376 334, ausg. 22/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3554.)

SCHWEDTEN

△ E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Viktor Weinmayr, *3,4-Xylidin* (I). Man erhitzt 289 (Teile) kryst. Na-Acetat u. 107 wasserfreies Na₂CO₃ in 1305 50%ig. A. 20 Stdn. lang bei 85° mit 290 2,5-(CH₃)₂(O₂N)C₆H₃CH₂Cl (II), treibt das Lösungsm. durch Erhitzen bei 105° ab u. erhält in 95,8%ig. Ausbeute *2-Methyl-5-nitrobenzylalkohol* (III), F. 72—75°. Man hydriert 245 III in Ggw. von 800 CH₃OH, 25 Ni-Katalysator (a) u. 2 CaCO₃ bei 70—80° u. einem Druck von 500 lbs./sq. in. u. erhält 100% *2-Methyl-5-aminobenzylalkohol* (IV), F. 104—108°, umkryst. F. 111°. Erhitzt man 27,4 IV, 21 Na u. 50 Toluol bei 97—100° u. läßt 2 Stdn. lang mit 205 Isopropylalkohol unter Rückfluß sd., so werden 86,8% I erhalten. — Erhitzt man 139 II, 360 S-freies Bzl. u. 98 K-Acetat 2 Stdn. bei 150° u. 100 lbs./sq. in. N-Druck, versetzt mit 20 MgO u. 40 a, hydriert bei 65—70° u. 800 lbs./sq. in. H-Druck u. erhitzt 6 Stdn. bei 150° unter H-Druck, so erhält man in guter Ausbeute I. — 250 II, 750 kryst. Na-Acetat u. 400 H₂O erhitzt man 16 Stdn. bei 115

bis 120° u. erhält 85,2% 2-Methyl-5-nitrobenzylacetat (V), Kp._{0,5} 158—160° (das entsprechende Benzoat kann ähnlich in 98,8%ig. Ausbeute hergestellt werden, F. 117 bis 118°). — Erhitzt man 55,7 II, 58,5 K-Acetat u. 200 CH₃OH in einem Autoklaven 4 Stdn. bei 125°, versetzt mit 55,7 Na₂SO₃ u. 10 a u. hydriert bei 1000 lbs./sq. in. H-Druck bei 100° u. später bei 150°, erhält man 97,4% IV. — Hydriert man 200 V, 350 S-freies Bzl., 120 MgO u. 10 a bei 70—80° u. bei 500 lbs./sq. in. H-Druck, erhält man 80,5% 2-Methyl-5-aminobenzylacetat, Kp._{0,5} 160—165°. — Werden 100 V in 500 S-freiem Bzl. in Ggw. von 20 a u. 17 MgO bei 70—90° u. 500 lbs./sq. in. N-Druck hydriert u. anschließend auf 140 bis 150° erhitzt, erhält man in 77,7%ig. Ausbeute I. (A. P. 2 373 438, ausg. 10/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3793.) ROICOK

△ The Dow Chemical Co., übert. von: John E. Livak, Bis-(halogenphenyl)-diäthyläther. Man läßt auf geeignete α-Halogenphenylalkanole (I) ein dehydratisierendes Mittel (II) einwirken, um H₂O abzuspalten u. zwischen den aliph. C-Atomen von I eine Ätherbindung herbeizuführen. II kann z. B. H₂SO₄, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure sein u. beträgt mengenmäßig 1/3 vom Gewicht der I. Erhalten werden Verb. der allg. Zus. III, worin X Cl oder Br, m eine Zahl, die nicht größer ist als 3, u. n eine Zahl von 1 bis einschließlich 7 bedeutet. — I kann sein: 1-(2-Chlorphenyl)-, 1-(4-Chlorphenyl)- oder 1-(2,4-Dichlorphenyl)-äthanol, 1-(4-Chlorphenyl)-1-propanol usw. — Die besten Ergebnisse erhält man, wenn 12—48 Stdn. lang bei 20—40° umgesetzt wird. Die folgenden Verb. können erhalten werden: 1.1'-Bis-(4-chlorphenyl)-diäthyläther, Kp.₁₀ 193—198°, D.₂₀⁴ = 1,18; 1.1'-Bis-(2-chlorphenyl)-diäthyläther, Kp.₅ 160—162°; 1.1'-Bis-(4-chlorphenyl)-diäthyläther, Kp.₁ 175—188°, F. 70—71°; 1.1'-Bis-(bromphenyl)-diäthyläther, Kp.₅ 188—190°, D.₂₅⁴ = 1,49; 1.1'-Bis-(2,4-dichlorphenyl)-diäthyläther, Kp.₂ 175—177°, D.₂₅⁴ = 1,32; 1.1'-Bis-(4-chlorphenyl)-dipropyläther, Kp.₄ 165—170°, D.₂₅⁴ = 1,14 u. 1.1'-Bis-(2-chlorphenyl)-dipropyläther, Kp. 155—157°, D.₂₅⁴ = 1,13. (A. P. 2 366 203, ausg. 2/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1648.) ROICOK



△ Universal Oil Products Co., übert. von: Gustav Egloff, Styrol (I) wird in der Weise hergestellt, daß man ein Gemisch aus Bzl. (II) u. CH₂=CH₂ (III) in Ggw. eines Alkylierungskatalysators zu Äthylbenzol (IV) umsetzt, dann IV mit C₂H₆ (V) mischt u. therm. dehydriert, wobei I u. III erhalten werden. III geht in die Alkylierungsstufe zurück. — Eine Mischung aus II u. III wird abwärts über einen festen H₃PO₄-Katalysator bei 220° u. einem Druck von 50 lbs./sq. in. geleitet. Das erhaltene IV (4 Mol) wird mit 6 Mol V gemischt u. bei 775° u. 150 lbs./sq. in. Druck therm. dehydriert, wobei man I u. III erhält. — Vorrichtung. (A. P. 2 376 532, ausg. 22/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3552.) SCHWEGTEN

△ Standard Oil Co. of Indiana, übert. von: Vanderveer Voorhess, Styrol aus Butadien. Butadiendimer (hergestellt durch Erhitzen von Butadien bei 300—400° u. 1—10 at Druck in Ggw. von Al₂O₃-, MgO-, SiO₂- oder ThO₂-Katalysatoren) wird bei 450—800°, einer 1—10 Sek. währenden Berührung mit V-, Cr-, Mo-, W-, U-, Ni-, Co-, Fe-, Pt- oder Pd-Oxyden u. bei einem Druck von 0,2—2 at in Styrol übergeführt. Die katalyt. Wirksamkeit wird durch Ggw. von H verbessert. (A. P. 2 376 985, ausg. 29/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3553.) SCHWEGTEN

△ Masonite Corp., übert. von: Robert M. Boehm, Furfurol (I) und Fettsäuren (II). Späne aus Eucalyptusholz werden in Ggw. von Dampf bei einem Druck von 1000 lbs./sq. in. aufgeschlossen. Unter Zugrundelegung von trockenem Holz werden erhalten: 13% flüchtige Stoffe u. 20% wasserlös. Produkte. Der Rest besteht aus unlösl. Material, das zur Herst. von Pappe geeignet ist. Der wasserlös. Teil wird vom Rückstand abgepreßt u. auf wenigstens 50% der Trockensubstanz eingeeengt. Diese konz. Lsg., die 57% Polysaccharide u. 3% Monosaccharide enthält, wird mit 3% (bezogen auf die Trockensubstanz der Lsg.) konz. H₂SO₄ u. 0,2—0,4% Al₂(SO₄)₃ versetzt u. bei einem Druck von 800—1000 lbs./sq. in. in 10—15 Sek. aufgeschlossen. I u. II werden aus der erhaltenen Fl. durch Dest. abgetrennt. Aus dem wasserlös. Teil des ersten Aufschlusses erhält man so I in 19—25%ig., Essigsäure in 12—15%ig. u. Ameisensäure in 6—8%ig. Ausbeute. (A. P. 2 369 655, ausg. 20/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3934.) ROICOK

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

—, Beständigkeit von Färbungen auf Celluloseacetat gegenüber atmosphärischen Gasen. Beschreibung eines Prüfungsverf., bei dem 4 Muster von mindestens 2,5 qcm Celluloseacetatgewebe verwendet werden. 3 davon werden mit Seifenslg., Stoddard-

lsg. u. Perchloräthylen gewaschen, das vierte bleibt unbehandelt. Alle Proben werden in einen geschlossenen Metallbehälter gebracht, in den man die Verbrennungsgase eines Gasbrenners einleitet, wobei die Temp. auf $<60^{\circ}$ gehalten wird. Zugleich mit den 4 Proben wird mit *Celanthren-Brillanblau FFS* gefärbtes Celluloseacetat in den Behälter gebracht, das als Kontrollmuster von bekannter Beständigkeit gegen Gase dient. Die 5 Proben werden so lange behandelt, bis das Kontrollmuster im Vgl. zu einem unbehandelten Stück eine deutliche Farbveränderung zeigt. Dann werden auch die übrigen 4 Proben herausgenommen, mit einem unbehandelten Stück verglichen, u. die eingetretene Veränderung wird abgeschätzt. Für genauere Messungen der Farbveränderungen werden die Proben mit „Standardausbleichmustern“ auf Seide nach SEIBERT verglichen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 13. 163. 15/3. 1941.) KALIX

△ Camille Dreyfus, *Verbesserung der Affinität celluloseesterhaltiger Textilien zu Celluloseesterfarbstoffen*. Fäden, Garne, Bänder, Stoffe usw., die Celluloseacetat, -butyrat oder -propionat enthalten, werden 30—120 Sek. bei $20-30^{\circ}$ mit einer alkal. 33—38%ig. wss. Lsg. [NaOH , KOH , $\text{B}(\text{OH})_3$, Na_2SiO_3 oder Na_2PO_4] behandelt u. dann mit W. gewaschen. Die behandelte Ware wird dann mit essigsäurem W. behandelt. Man erzielt ein besseres Ziehvermögen des Farbstoffs auf die Faser u. eine erhöhte Farblichkeit der Färbungen. (A. P. 2 366 241, ausg. 2/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1766.) ROICK

△ E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: James W. Libby jr., *Färben und Drucken von Textilfasern mit Azofarbstoffen der Phthalocyaninreihe*. Der Farbstoff wird auf der Faser entwickelt. Die Fasern werden mit einer wss. Lsg. der Diazoniumverb. eines *Polyaminophthalocyanins* getränkt. Die imprägnierte Faser wird in kaltem W. gespült u. dann mit einer wss. Lsg. einer Kupplungskomponente, die wasserlöslich-machende Gruppen enthält, behandelt. — Die Herst. geeigneter Diazophthalocyanine ist aus A. P. 2 280 072, die Herst. der dazu verwendeten Aminophthalocyanine aus A. P. 2 339 740 u. die Herst. der Kupplungskomponenten aus A. P. 2 351 118 bekannt. — Zu 2,7 (Teilen) einer 9%ig. Aufschlämmung von *Cu-Tetra-4-aminophthalocyanin* fügt man 6,3 l NH_4Cl u. 1 l 2nNaNO_2 , hält die Temp. auf $5-10^{\circ}$ u. verd. die Lsg. mit 175 Eiswasser, um eine Temp. von 0° zu erhalten. In diese verd. Lsg. bringt man 5 Baumwollstücke u. rührt 1 Stde., entfernt dann die Baumwolle, spült sie mit kaltem W. u. behandelt sie 15 Min. lang bei $5-10^{\circ}$ mit 250 W., das 1 l $2\text{nNa}_2\text{CO}_3$ u. 0,25 l *(p-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon* enthält. Man spült u. trocknet. — Die glänzenden grünen Färbungen sind waschecht. (A. P. 2 363 537, ausg. 28/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3438.) ROICK

△ Interchemical Corp., übert. von: Roy A. Pizzarello, *Druckemulsion*. Eine wss. alkal. Lsg. einer Diazokupplungskomponente, z. B. ein β -Naphtholderiv., wird in einer hydrophoben Fl. emulgiert, die eine Piperazin-bis-(diazoinmino)-verb. enthält, deren beide cycl. N-Atome an eine Diazogruppe gebunden sind. Die Piperazinkomplexverb. wird durch Diazotieren eines arom. Amins u. Stabilisieren der Diazoverb. durch Zugabe eines Piperazinhexahydrates u. von Na_2CO_3 hergestellt. Die Emulsion eignet sich für den Zeugdruck. Die Farbe wird durch saures Dämpfen entwickelt. Die Piperazinkomplexverb. kann auch in W.-in-Öl-Emulsionen verwendet werden, die keine Kupplungskomponenten enthalten. In diesem Fall wird das Gewebe mit β -Naphtholderiv. imprägniert, worauf die Farbe durch Drucken mit der Emulsion entwickelt wird. (A. P. 2 375 132, ausg. 1/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3676.) SCHWEGHTEN

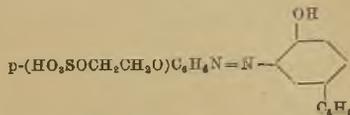
△ Interchemical Corp., übert. von: Norman S. Cassel, *Druckpaste*. Der ständige Bestandteil der Emulsion besteht aus einer mit W. nicht mischbaren Lsg. einer wasserunlös. filmbildenden Substanz in einem flüchtigen organ. Lösungsm. u. der wechselnde Bestandteil aus einer wss. Lsg. eines Farbstoffs. Geeignete Verdickungsmittel sind z. B. Stärke, Dextrin, wasserlös. Cellulosederiv. (a) (z. B. Methylcellulose), alkalilösl. a (z. B. Oxyäthylcellulose), Alginat u. wasserlös. synthet. Harze. Der ständige Bestandteil der Emulsion kann aus einer geeigneten Lsg. von z. B. Alkydharzen, Cumaronharzen, Nitrocellulose, Celluloseacetat usw. bestehen. Das mit W. nicht mischbare Gelöste soll nach Möglichkeit unter 5% gehalten werden, u. der mengenmäßige Anteil des in W. lösl. Verdickungsmittels u. des wasserunlös. filmbildenden Gelösten zusammen soll unter 5% der gesamten Emulsionsmenge betragen. (A. P. 2 361 454, ausg. 31/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3939.) ROICK

△ Interchemical Corp., übert. von: Norman S. Cassel, *Druckpaste*. Eine wss. Farbstofflsg. wird in einer mit W. nicht mischbaren Lsg. filmbildender Stoffe emulgiert, von denen einer *Naturkautschuk*, *Neopren* oder *Polyisobutyl*en ist. Die Paste gibt scharfe

Drucke auf Textilien. Das Elastomer, das z. B. als Kautschukmilch oder als Lsg. zugesetzt wird, verbessert die Stabilität der Emulsion. Es ist zweckmäßig, das Elastomer zusammen mit einem anderen filmbildenden Stoff zu verwenden, z. B. mit *Äthylcellulose* oder einem *Alkydharz*. Die Paste soll weniger als 5% an filmbildenden Stoffen enthalten. (A. P. 2 376 319, ausg. 15/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39, [1945.] 3676.)

SCHWECHTEN

△ **Imperial Chemical Industries, Ltd.**, übert. von: **Basil J. Heywood, Arthur H. Knight und Morvan Lapworth**, *Monoozofarbstoffe*. Man kuppelt ein diazotiertes p-Aminophenylalkyläthersulfat mit einem Phenol, das in p-Stellung einen K.W.-stoff-Rest enthält, u. erhält wasserlös. Farbstoffe, die Celluloseacetat, Wolle u. Nylonfasern in echten Gelbtönen färben. Aus 23 g diazotiertem p-Aminophenyl-β-äthyläthersulfat u. aus 15 g p-Butylphenol erhält man so den Farbstoff von der Zus. I. (A. P. 2 370 537, ausg. 27/2. 1945 u. E. P. 558 330, ausg. 31/12. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. 39, [1945.] 3937.)



ROICK

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Chiles E. Sparks**, *Direktblauazofarbstoffe*. Die Farbstoffe der Zus. $Y \leftarrow X \rightarrow A \rightarrow C$ u. $Y \leftarrow X \rightarrow B \rightarrow C$, worin Y ein Naphthol oder eine N-substituierte Naphthylaminsulfonsäure, C ein Resorcin, X ein Benzidin u. A u. B Naphthylamine darstellen, bilden lösl. Alkali- u. NH_4 -Salze, die Baumwolle direkt färben. Durch Behandlung der Farbstoffe mit HCHO wird verbesserte Licht- u. Waschechtheit erzielt. Die Herst. erfolgt in üblicher Weise. — Die HCHO -Behandlung wird in der Weise durchgeführt, daß man z. B. 10 g eines gefärbten u. gespülten Cellulosestoffes in 500 ccm W. bei 72–77° mit 10 ccm 10%ig. HCHO versetzt u. nach 20 Min. durchspült u. trocknet. Oder HCHO wird sofort nach Beendigung des Färbeverf. zum Färbebad hinzugesetzt. (A. P. 2 370 500, ausg. 27/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39, [1945.] 3937.)

ROICK

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Donald P. Graham**, *Anthrachinonylamino-triazine*. Wenn man *Cyanursäurechlorid* (I) in einem inerten Lösungsm. wie Nitrobenzol (a) mit einem Aminoanthrachinon behandelt, werden 2 Cl-Atome von I ersetzt. Der Ersatz des dritten Cl-Atoms tritt ein, wenn ein phenol. Lösungsm. bei 100–120° verwendet wird. — 18 (g) I, 700 a u. 70 4-Amino-2.1(N)-anthrachinonbenzoesäureid erhitzt man unter Rühren 2 Stdn. u. unter Rückfluß 1 Stde. zum Sieden, kühlt auf 120° ab, filtriert, wäscht mit 50 a, dann mit A. u. trocknet. 10 des erhaltenen Zwischenprod. 2.4-Bis-(arylamino)-6-chlor-symm.-triazin schlämmt man in 200 Phenol bei 100° auf, fügt 5 Anilin (II) hinzu, rührt mehrere Stdn. bei 100–120°, verd. mit 200 ccm A., filtriert, wäscht phenolfrei u. trocknet. Der Farbstoff färbt Baumwolle in grünstichig blauen Tönen. Ersetzt man II durch 1-Aminoanthrachinon, so wird ein rotstichig blaue erhalten. (A. P. 2 378 826, ausg. 17/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39, [1945.] 3938.)

ROICK

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Ralph N. Lulek und Oliver H. Johnson**, *Saure Wollfarbstoffe der Anthrachinonreihe*. Man setzt ein Bromfluorenon mit einem Aminoanthrachinon um u. sulfoniert die erhaltene Verbindung. Man erhält Farbstoffe, die in grauen bis olivgrauen Tönen von ausgezeichneter Echtheit färben. Die Echtheit kann durch Chromieren verbessert werden. — Man rührt 125 (g) 2-Bromfluorenon (erhältlich durch Bromieren von Fluorenon in o-Dichlorbenzol mit 0,5 Sulfurylchlorid, 1 Mol Br u. einer Spur J), 115 1-Aminoanthrachinon, 2,5 CuCl, 60 Na_2CO_3 u. 1200 Nitrobenzol (a) 8 Stdn. bei 205°. Das unlösl. Prod. wird bei 80° abfiltriert u. das restliche a durch Wasserdampfdest. abgetrennt. Nach dem Waschen mit heißem W. erhält man 1-(2'-Fluorenonylamino)-anthrachinon (I), F. 255°, einen rotbraunen Küpenfarbstoff. — Man löst 180 I in 1800 98%ig. H_2SO_4 u. 90 Borsäure (b), fügt bei 5–10° 82,5 70%ig. HNO_3 langsam hinzu, läßt über Nacht stehen, gießt die Mischung in 8 Liter Eiswasser, erhitzt 1 Stde. auf 90°, filtriert u. wäscht säurefrei, verteilt den Filterkuchen in 8 Liter W. u. fügt 150 Na_2S hinzu, erhitzt $\frac{1}{2}$ Stde. auf 85°, kocht $\frac{1}{2}$ Stde., filtriert u. wäscht sulfidfrei. Man erhält 4-Amino-1-(7'-amino-2'-fluorenonylamino)-anthrachinon (II) vom F. 255°. Zur Einführung von 2 Sulfonsäuregruppen in II löst man 90 II in 1350 28%ig. Oleum, 55 b u. 1 HgO, erhitzt 2 Stdn. auf 135°, kühlt ab, gießt in 10 Liter Eiswasser, kocht 1 Stde. u. behandelt mit 400 NaCl, worauf das Dinatriumsalz beim Abkühlen ausfällt. Der Nd. wird in heißem W. gelöst, mit NaOH alkal. gemacht u. filtriert. Bei 95–100 wird 4%ig. NaCl-Lsg. zugegeben, der beim Abkühlen ausgefallene Farbstoff filtriert, mit 4%ig. Salzlg. gewaschen u. getrocknet. Er färbt Wolle in grauen Tönen, die beim Chromieren nach oliv umschlagen. In ähnlicher Weise werden die sulfonierten Derivv. von: 1.4-Bis-(2'-fluorenonyl)-diaminoanthrachinon; 1.4-Bis-

(7'-amino-2'-fluorenyl)-diaminoanthrachinon u. 2.7-Bis-(1'-anthrachinonyl)-diaminofluorenon hergestellt. (A. P. 2 369 969, ausg. 20/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3938.)
ROTOR

△ E. I. du Pont de Nemours & Co., *Dioxazinfarbstoffe*. Man kondensiert 2 Mol einer Aminobenzolsulfonsäure der allg. Zus. $C_6H_3(NH_2)(SO_3H)(NHR)$, worin R den Rest eines Benzoxazols bedeutet, mit 1 Mol eines Benzochinons u. behandelt das erhaltene N,N-disubstituierte Diaminochinon mit Oleum, H_2SO_4 oder Chlorsulfonsäure. — Die erhaltenen Farbstoffe sind zum Färben von Baumwolle u. anderen Textilien geeignet. (E. P. 557 789, ausg. 6/12. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3437.)
ROTOR

△ I. R. Geigy Akt.-Ges., übert. von: Ernest Keller und Reinhard Zweidler, *Farbstoffe der Stilbenreihe*. Die Farbstoffe werden durch Red. eines Nitrostilbens der allg. Zus. $4-(4-O_2N-2-HO_3SC_6H_3CH=CH)-3-HO_3S-C_6H_3NHC=N \cdot CX = N \cdot CX' = N$,

worin X u. X' dieselben oder voneinander verschied. organ. oder anorgan. Reste bedeuten, von denen bes. einer befähigt ist, einen Azofarbstoff zu bilden, zu den entsprechenden Azo- oder Azoxyverb. hergestellt. Die Waschechtheit dieser Farbstoffe kann durch Nachbehandlung mit Metallsalzen u. bzw. oder HCHO verbessert werden. — *Cyanursäurechlorid* wird bei 0° in neutralen Mitteln mit 4-Nitro-4'-(4''-6''-dichlor-2''-symm.-triazinylamino)-stilben-2.2'-disulfonsäure (I) kondensiert u. dann mit Dextrose oder Sulfid reduziert. Der erhaltene Farbstoff färbt Cellulose in orange-gelben Tönen, deren Waschechtheit durch Nachbehandlung mit HCHO verbessert wird. Vor der Red. kann I noch mit substituierten Anilinen kondensiert werden. Man erhält dann Farbstoffe in verschied. Tönen von gelb bis rot. (A. P. 2 368 844, ausg. 6/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3937.)
ROTOR

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

C. W. Siller, *Zinkoxydpigmente, ihre Oberflächenbeschaffenheit und katalytische Wirksamkeit*. Der Einfl. der Größe u. Beschaffenheit der Oberfläche bei ZnO-Pigmenten wird untersucht. Ältere Arbeiten von KISTIAKOWSKY u. TAYLOR u. a. ergaben, daß die Eigenart der Oberfläche des ZnO seine katalyt. Aktivität bestimmt. — Zur Durchführung der Verss. wurden 4 Durchschnittsproben an ZnO mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,25; 0,35; 0,65; $0,92 \cdot 10^{-4}$ cm hergestellt. Die Oberfläche der gewonnenen Proben wurde mkr. vermessen. Die App. entspricht der 1928 von FRÖHLICH, FENSKE u. QUIGGLE angegebenen. Alle Unterss. wurden bei 360° mit der Katalysatorprobe durchgeführt. Der Ablauf der Rk. wird durch Messung der entstandenen gasförmigen Zersetzungsprod. von Methanol je Zeiteinheit verfolgt. Die Zersetzungsprod. werden nicht analysiert. Im Laufe der Unterss. sind 2 verschied. Aktivitätswerte zu unterscheiden: die Aktivität pro g, definiert aus der je Stde. gebildeten Gasmenge, dividiert durch das Katalysatorgewicht; u. die Oberflächenaktivität, definiert aus der je Stde. gebildeten Gasmenge, dividiert durch die Oberflächengröße des Katalysators. — Bei Verwendung von 0,5 g Katalysatormasse ergab sich, daß die Aktivität pro g keine lineare Funktion der spezif. Oberfläche des Katalysators ist. Die Pigmentprobe der Größe $0,92 \cdot 10^{-4}$ cm hatte von allen Proben die kleinste katalyt. Aktivität wegen ihrer kleineren Oberfläche. Durch Sinterung bei der 15 Min. langen Behandlung bei 900° ist der Oberflächenschwund zu erklären. HÜTTIG u. FEEB (Z. anorg. allg. Chem. 197, [1931.] 129) definieren als katalyt. Aktivität die Menge an zers. Methanol pro Zeiteinheit, dividiert durch das Katalysatorgewicht. Vorliegende Arbeit zeigt u. a. auch, daß Katalysatoren verglichen werden können durch Best. der Menge Katalysator, die eine beliebige katalyt. Aktivität besitzt. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen überein mit denen von GRAUE u. KÖPPEN (Z. anorg. allg. Chem. 228, [1936.] 49; C. 1936. II. 2318) u. SCHLEEDE, RICHTER u. SCHMIDT (Z. anorg. allg. Chem. 223, [1935.] 49; C. 1935. II. 2623), nach denen die Aktivität mit steigender Oberfläche zunimmt. Zur Oberflächenvermessung ist im allg. die mkr. Meth. nicht geeignet, da „innere“ Oberflächen, Spalten u. Capillaröffnungen der Vermessung nicht zugänglich sind (EMMETT u. DE WITT, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14, [1941.] 28; C. 1942. I. 3146 u. EWING, J. Amer. chem. Soc. 61, [1939.] 1317). Da ZnO-Pigmente aber (wie im vorliegenden Falle) bei Herst. aus Zn-Dampf keine nennenswerten inneren Oberflächen besitzen, ist die hier angewandte mkr. Meth. zur Oberflächenvermessung brauchbar. Die genauen Versuchsergebnisse sind durch graph. Darst. u. Tabellen wiedergegeben. (J. Amer. chem. Soc. 65. 431—34. März 1943. Palmerton, Pa., New Jersey Zinc Co. of Pennsylvania, Res. Div.)
HUMMEL

S. G. Tinsley, *Antimonoxyd*. Vgl. PRICE (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 26, [1943.] 99; C. 1944. II. 75). Die allg. anerkannte Regel, daß ein Anstrichfilm vom Sonnen-

licht um so leichter zerstört wird, je höher sein Brechungsindex ist, gilt für TiO₂ nicht; denn die *Anatas*-Modifikation ($n = 2,5$) ist im Anstrichfilm weniger beständig als die *Rutil*-Modifikation ($n = 2,7$). Ferner wird bestritten, daß die verbessernde Wrkg. eines Zusatzes von Sb₂O₃ zu TiO₂-Anstrichen auf die Haltbarkeit nur durch einen „negativen katalyt. Effekt bei der Zers. des TiO₂ im Sonnenlichte“ bedingt sei, da diese Wrkg. dann auch bei einer rein mechan. Mischung der beiden Verbb. eintreten müsse. Beim gemeinsamen Calcinieren von TiO₂ mit Sb₂O₃ entsteht auch nicht etwa eine beständigere Komplexverb., sondern die Ggw. des letzteren verursacht eine Umlagerung von TiO₂ zu der beständigeren *Rutil*-Modifikation, wie durch zahlreiche Verss. nachgewiesen werden konnte. Sb₂O₃ wirkt hierbei wahrscheinlich katalytisch. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 26. 151. Aug. 1943.)

KALIX

F. Fancutt, Korrosion und Anstrich. Ergänzungen zur gleichnamigen Arbeit von HOAR (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 27. [1944.] 25; C. 1945. I. 496). Vf. empfiehlt für die Entfernung alter Anstriche das Abbrennverf. mit der Lötlampe in moderner Form (Sauerstoff-Acetylen-Flamme), weil dadurch infolge von Dehydratation auch die Korrosionsprodd. leicht ablösbar werden. Die anzustreichende Fläche muß nicht nur völlig frei von Rost u. anderen Oxydationsprodd. sein, sondern sie muß auch frei sein von losen oder nur wenig anhaftenden Metallteilchen. Bes. empfindlich gegen solche Verunreinigungen sind Anstriche, die Chlorkautschuk als Bindemittel enthalten. Wegen der Trocknungsbedingungen ist es auch bei modernen Anstrichgemischen vorteilhafter, 2 dünne Schichten nacheinander aufzutragen als eine dicke. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 27. 57. März 1944. Derby, London, Midland and Scottish Railway Co., Res. Dep.)

KALIX

H. W. Rudd, Der Einfluß von Metallsalzen auf das Trocknen von Leinöl. Die Verss. wurden mit schwach ammoniakal. wss. Leinölemulsionen (80 g Leinöl, 40 g W., 1 g NH₄-Oleat, 0,6 g Gelatine) ausgeführt, die als Trockenstoffe (Sikkative) 0,5% Pb, 0,1% Mn u. 0,05% Co (bezogen auf das Leinöl) enthielten. Die Emulsionen wurden mit Na₂HPO₄, Na₂SO₄, Natronwasserglas, Borax u. K₂CrO₄ so behandelt, daß der Salzgeh. 2,5% (wasserfreies Salz bezogen auf Öl) betrug, u. sie wurden zum Trocknen auf kleine Glasplättchen (Objekträger) aufgetragen. Die Metallsalze beeinflussen das Trocknen von Leinöl, ihre Wrkg. hängt von dem Sikkativ u. dem Salz ab. Diese bald stärkere, bald schwächere Wrkg. zeigt sich in einer Verzögerung der Oxydation u. in einer Abnahme der O₂-Absorptionsgeschwindigkeit. In einigen Fällen wird die Sikkativwrkg. sogar aufgehoben. Meist ist die Zunahme des Nettogewichts geringer als bei einem nicht mit Salz behandelten Öl. Die Salzwrgk. ist nicht auf eine bleibende irreversible Vergiftung des Metallsikkativs zurückzuführen, denn das aus einer Emulsion zurückgewonnene Öl trocknet normal. Na₂SO₄ u. Na₂HPO₄ haben bei Abwesenheit von Trockenstoffen keinen Einfl. auf Leinöl, dieses trocknet dann normal. Chromate u. andere Oxydationsmittel beschleunigen das Trocknen. — Die Verss. ergaben, daß die Verhinderung oder Verzögerung der Öltrocknung nur auftritt, wenn die Moll. der Ölglyceride, der Metallsikkative u. der Salze in iniger Berührung miteinander stehen. Die Erscheinung ist also offenbar von der Oberflächenwrkg. abhängig. Vf. untersuchte weiter die Filmbldg. von Co-, Mn- u. Pb-Linoleat (allein oder in Verb. mit rohem Leinöl in „white spirit“ gelöst) auf 2,5% ig. Salzlösungen. Ferner prüfte er die Beziehung der Struktur der Linoleatfilme zur Trockendauer. Wenn auch deutliche Beziehungen zwischen den Eigg. der Linoleatfilme u. der Trockendauer unter dem Einfl. von Salzsgg. bestehen, so bedarf doch der ganze Fragenkomplex der inneren Zusammenhänge noch einer näheren Untersuchung. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 27. 111—118. Juni 1944.)

BARZ

△ Pittsburgh Plate Glass Co., übert. von: Frederic W. Gage und Paul J. Gegner, *Calciumcarbonatpigment*. Eine sorgfältig geregelte Alkalität ist erforderlich, wenn man bei der Herst. von CaCO₃ Tallöl zur Verhinderung des Agglomerierens der Teilchen verwendet. 1/2 Gew.-% oder mehr NaOH in dem Schlamm, berechnet auf trockenes CaCO₃, oder ein p_H-Wert von 9—11 sind notwendig. — Sodalsg., die 100 g Na₂CO₃ im Liter enthält, wird schnell mit einer abgeblasenen Lauge aus dem NH₃-Soda-Verf. gemischt, die im Liter 125 g CaCl₂ u. NaCl enthält. CaCO₃ wird gefällt, ausgewaschen u. mit W. wieder aufgeschlämmt. Man erhitzt auf 65° u. vermischt mit 2 Gew.-% NaOH, bezogen auf trockenes CaCO₃, u. 1% Tallöl. Die Mischung wird filtriert u. bei 90—100° getrocknet. Das Prod. enthält keine agglomerierten Teilchen. (A. P. 2 374 741, ausg. 1/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3681.)

SCHWECHTEN

△ General Electric Co., übert. von: Gaetano F. D'Alelio, *Plastische Masse für Überzüge, Firnis, Farben usw.* Ein Vinylester (I) mit einer CH₂:CH= -Gruppe u. eine Vinyl-

arylverb. (II) mit mehreren Vinylgruppen werden mischpolymerisiert, das Mischpolymerisat wird verseift u. mit Aldehyd oder Keton oder beiden umgesetzt. Geeignete I sind solche mit gesätt. aliph. oder arom. Monocarbonsäuren wie Essig-, Chlor-essig-, Propion-, Butter- u. a. Säuren. Geeignete II sind *Divinylbenzol*, *-toluol*, *-xytol* usw. Die Mischpolymerisation kann mit oder ohne Lösungsm. u. mit oder ohne Katalysator (Peroxyde, Persalze) ausgeführt werden, wobei zweckmäßig zwischen 60 u. 120° gearbeitet wird. Man verseift das Polymere bis zu 60—100% u. acetalisiert oder ketalisiert 75—100% der OH-Gruppen in Ggw. eines Katalysators wie HCl, H₂SO₄ oder verschied. saurer Salze. Verseifung u. Acetalisierung usw. können auch gleichzeitig erfolgen. Die Eigg. des Endprod. hängen von den Komponenten u. den Reaktionsbedingungen ab; Weichmacher, Stabilisatoren, Farbstoffe können zu dem Endprod. gegeben u. dies geförmt, oder bei 125—225° u. 2000—4000 lbs./sq.in. im Spritzguß verformt werden. (A. P. 2 363 297, ausg. 21/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3177.)

PANKOW

○ Carbide and Carbon Chemicals Corp., übert. von: Arthur K. Doolittle, South Charleston, W. Va., V. St. A., *Überzugsmasse aus einem Mischpolymerisat aus Vinylhalogenid und einem Vinylder einer aliphatischen Säure* sowie einem Alkoxyacetone enthaltenden Lösungsm., das auch in großer Verdünnung mit Toluol seine Lösungswrkg. behält u. mit Kohlenteer-KW-stoffen gut verträglich ist. (A. P. 2 316 323 vom 17/11. 1939, ausg. 13/4. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 13/4. 1943.)

PANKOW

△ Shell Development Co., übert. von: Franklin A. Bent und Geo. A. Stenmark, *Überzugsmischung* bestehend aus einer 5%ig. Lsg. von *Polyvinylformal* in 1.2.3-Trichlorbutan. (A. P. 2 360 540, ausg. 17/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1576.)

PANKOW

△ General Electric Co., übert. von: Ronald W. Staley, *Stabilisieren von Vinylharzen* mit einem Geh. an wenigstens 60% eines *Vinylhalogenids* gegen Licht- u. Wärmeinw. durch Zusatz von 0,5—3% einer Verb. der Formel Ar·O·Pb·O·CO·R, worin R einen aliph. Rest mit wenigstens 9 C, u. Ar Aryl bedeutet; genannt sind *Phenoxy-Pb-Stearat* oder *-Laurat*, *Tolyloxy-Pb-Myristat*, *Xylyloxy-Pb-Palmitat* oder *-Montanat*, *Naphthoxy-Pb-Linoleat*. (A. P. 2 350 199, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1571.)

PANKOW

△ Monsanto Chemical Co., übert. von: Charles A. Thomas, *Vinylchlorid-Vinylfluorid-Mischpolymerisat*. In dem Monomerenmisch sind wenigstens 25% der Gesamt-mischung Vinylfluorid, aber höchstens nicht mehr, als Vinylchlorid vorhanden ist. (A. P. 2 362 960, ausg. 14/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3179.)

PANKOW

△ Wingfoot Corp., übert. von: Winfield Scott und Raymond B. Seymour, *Mischpolymerisat aus Vinylchlorid (I) und Vinylbromid (II)* in Mengen von 10—95% I u. 90—5% II, wobei höherer II-Geh. langsamere Polymerisation bedingt. Man gibt zu 15 ml eines Emulgiermittels wie Aquarex D eine Puffermischung wie McILVAINE-Puffer, so daß ein p_H von ca. 7 entsteht, gibt 1,6 (g) CCl₄, 0,2 NaBO₃ u. 25 der Mischung von I u. II zu; man polymerisiert 20—90 Stdn. unter dauernder Bewegung bei 35° u. trennt das Polymere mit A. oder durch Aussalzen ab u. wäscht es. Das Polymere ist in Äthylendichlorid, Chlorbenzol u. Methylchloroform lösl. u. eignet sich zur Herst. von *Filmen*, zum *Imprägnieren von Geweben* u. als *ölfester Kautschukersatz*. (A. P. 2 361 504, ausg. 31/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3974.)

PANKOW

○ B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: Harold Tucker, Cuyahoga Falls, O., V. St. A., *Polyvinylhalogenidmischung*, bestehend aus einem Polymeren, das überwiegend aus Vinylchlorid entstanden ist, einem arom. Chlor-KW-stoff-Lösungsm. u. Maleinsäureanhydrid. (A. P. 2 316 196 vom 16/1. 1941, ausg. 13/4. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 13/4. 1943.)

PANKOW

○ B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: Harold Tucker, Cuyahoga Falls, O., V. St. A., *Polyvinylhalogenidmischung* aus einem überwiegend aus Vinylchlorid erhaltenen Polymeren, einem arom. Chlor-KW-stoff-Lösungsm. u. einem Chinolin oder Isochinolin, bei dem mindestens 1 H durch OH ersetzt ist. (A. P. 2 316 197 vom 16/1. 1941, ausg. 13/4. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 13/4. 1943.)

PANKOW

○ B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: Archie B. Japs, Cuyahoga Falls, O., V. St. A., *Wärme- und lichtbeständige Polyvinylhalogenidmischung*, die einen partiellen Ester eines mehrwertigen, keine anderweitigen Substituenten enthaltenden Alkohols u. einer mehr als 10 C enthaltenden ungesätt. Fettsäure enthält. (A. P. 2 316 169 vom

1/3. 1941, ausg. 13/4. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 13/4. 1943.)

PANKOW

△ **Monsanto Chemical Co.**, übert. von: **Charles A. Thomas** und **Stewart B. Luce**, *Farblose und sich nicht verfärbende Polyvinylharze*, z. B. für *Sicherheitsglas*, erhält man aus *Polyvinylformiat*, das leicht verseift u. ohne Katalysator acetalisiert werden kann. (A. P. 2 360 308, ausg. 10/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3971.)

PANKOW

○ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, **Wilmington, Del.**, übert. von: **Theodore R. Lemanski**, **Belleville, N. J.**, **V. St. A.**, *Feinverteilte Vinylharze*. Man stellt Polyvinylacetat in feinverteilter, in wss. Medium suspendierter Form her, überzieht die Teilchen mit *Sebacinsäure* u. trocknet sie bei erhöhter Temperatur. (A. P. 2 317 149 vom 1/4. 1942, ausg. 20/4. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/4. 1943.)

PANKOW

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Paul W. Crane**, *Verringern der Klebrigkeit von Polyvinylacetaloberflächen*. Die Oberflächen plast. Platten aus Polyvinylacetalharz u. einem Plastiziermittel werden wenige Sek. mit einem Lösungsm. (A., *Methanol*, *Dioxan*, *Methylcellosolve*, *Methylacetat* u. deren Mischungen, eventuell zusammen mit 10—30% W. u. genügend Plastiziermittel, um eine Extraktion des letzteren aus der Harzplatte zu vermeiden) behandelt, wobei die Oberfläche unter Spannung gehalten wird. Man entfernt das Lösungsm., bevor die Platte erweicht, u. trocknet, zweckmäßig nach vorherigem Eintauchen in einen mit dem Lösungsm. mischbaren Nichtlöser für das Harz. Durch diese Behandlung erfolgt eine mkr. Narbung der Oberfläche. (A. P. 2 360 650, ausg. 17/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1573.)

PANKOW

△ **Wingfoot Corp.**, übert. von: **Fred W. Cox**, *Stabilisator für Polyvinylacetal-, insbesondere -butyralharz* aus CN_2H_2 (I) oder $C_2N_2H_4$ (in Mengen von 0,5—10%). Man mischt 1 (Gew.-Teil) Polyvinylbutyralharz mit 4,5 A., der 0,02 I enthält, u. läßt den A. verdunsten. Der erhaltene Film zeigt nach mehrstd. Erhitzen auf 110° nur geringe Verfärbung. (A. P. 2 366 492, ausg. 2/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 2011.)

PANKOW

○ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, **Wilmington, Del.**, übert. von: **David A. Fletcher**, **Bloomfield, N. J.**, **V. St. A.**, *Polymerisation von Vinyl-, Acrylsäure-, Methacrylsäureestern oder Styrol* durch Dispergierung in Dispergiermittel enthaltendem W., Einleiten der Polymerisation u. Zusatz einer gesätt. aliph. Säure mit 12—18 C als Weichmacher während der Spitzenperiode der Wärmeentw. bei der Polymerisation zu der Dispersion. (A. P. 2 317 138 vom 23/7. 1940, ausg. 20/4. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/4. 1943.)

PANKOW

△ **Allied Chemical & Dye Corp.**, übert. von: **Allen R. Krotzer**, **Wilbert A. King** und **Julius H. Kleiner**, *Hochviscose Polystyrol*. Styrol, das gewöhnlich nur niedrigviscose Polymeres bildet, wie durch fraktionierte Dest. vom Tropföl (drip oil) hergestelltes Rohstyrol, wird in Ggw. von 0,1—1% Paraformaldehyd bei 80—100° zu einem hochviscosen Polymeren (mehr als 2000 cP. absol. Viscosität einer 10 gewichts-%ig. Lsg. des Polymeren in Toluol) polymerisiert. (A. P. 2 378 089, ausg. 12/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3974.)

PANKOW

○ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, **Wilmington, Del.**, übert. von: **David A. Fletcher**, **Bloomfield, N. J.**, **V. St. A.**, *Polystyrol mit Perlmutterglanz*. Man mischt 100 (Teile) Polystyrol mit 0,5—10 des Al-Salzes einer aliph. Säure mit 12—18 C u. unterwirft die M. einer orientierenden Behandlung. (A. P. 2 317 137 vom 21/9. 1939, ausg. 20/4. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/4. 1943.)

PANKOW

○ **General Electric Co.**, übert. von: **Gaetano F. D'Alelio**, **Pittsfield, Mass.**, **V. St. A.**, *Harnstoff-Formaldehyd-Triäthanolaminhydrochlorid-Kunstharz*. Eine bei der Verformung plast. u. leicht härtende Mischung besteht aus einer Verb. von 1 Mol Harnstoff, $1\frac{1}{2}$ —2 $\frac{1}{2}$ Mol HCHO u. nicht mehr als $\frac{1}{4}$ Mol Triäthanolaminhydrochlorid u. einem Füllstoff; die entsprechende Verb. mit äquimol. Mengen Mono- oder Diäthanolaminhydrochlorid hat schlechtere Verarbeitungseigenschaften. (A. P. 2 317 181 vom 9/8. 1939, ausg. 20/4. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/4. 1943.)

PANKOW

△ **General Electric Co.**, übert. von: **Gaetano F. D'Alelio**, *Harnstoff-Formaldehyd-Benzylsulfonamid-Kondensationsprodukt*. Partielle Kondensationsprodd. aus Harnstoff u./oder *Melamin*, einem Aldehyd (HCHO) oder einer anderen akt. Methylen enthaltenden Verb., wie *Dimethylolharnstoff* u. einem arylsubstituierten aliph. Sulfonamid, wie *Benzylsulfonamid*, werden mit chloriertem Acetamid oder Acetonitril, salzsaurem Aminoacetamid oder Aminoacetonitril oder Äthylendiaminhydrochlorid gehärtet.

Man kocht 1 (Mol) Harnstoff mit 2 HCHO 30 Min. am Rückfluß u. läßt 44,5 Teile davon mit 1 Teil Benzylsulfonamid reagieren. Der Sirup enthält etwa 45% festes Harz u. wird mit 0,1 Chloracetamid 10 Min. am Rückfluß gekocht. Den heißen harzigen Sirup mischt man mit 13,3 (Teilen) flockiger α -Cellulose u. 0,2 Zn-Stearat, trocknet u. formt bei 135° unter 2000 lbs./sq. in. 5 Minuten. Verwendung für *Schichtkörper*, *Bindemittel*, *Feuerschutzmittel*, *Schlichtemittel* für Baumwolle. Bes. hitzebeständig bei Anwendung von Melamin. Auch Anwendung von Trimethyl-, -äthyl- oder -phenylamin als Kondensationskatalysator. (A. P. 2 366 494, ausg. 2/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 2012.) PANKOW

△ **British Celanese Ltd.**, *Glykol-Aldehyd-Kondensationsprodukt*. Man gibt eine Mischung aus Aldehyd, wie HCHO, u. einer aliphat. Oxyverb., wie *Äthylenglykolmonomethyläther*, zweckmäßig in mehreren Portionen unter eine über Reaktionstemp. erhitzte Schicht aus der aliphat. Oxyverbindung. (E. P. 556 756, ausg. 20/10. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 2011.) PANKOW

△ **Bakelite Ltd.**, *Phenol-Aldehyd-Harz* durch Kondensation eines Phenols mit HCHO oder dessen Polymeren in Ggw. einer quaternären organ. Base oder eines Phenolsalzes einer solchen Base, in der wenigstens ein H wenigstens einer Alkyl-, Aryl-, oder Aralkylgruppe der Base durch OH, Alkoxy, Aroxy, Acyl, Halogen, Sulfo, Nitril, Amino, Carbonyl oder eine ungesätt. KW-stoff-Gruppe ersetzt ist. (E. P. 556 621, ausg. 13/10. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 2011.) PANKOW

○ **Pittsburgh Plate Glass Co.**, übert. von: **Frederic W. Adams**, Pittsburgh, Pa., und **William H. Lycan**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Plastische Caseinmasse*, enthaltend Casein u. einen *Lävulin säureglycerinester*. (A. P. 2 316 146 vom 22/3. 1940, ausg. 13/4. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 13/4. 1943.) PANKOW

△ **Pilkington Brothers Ltd.** und **Curt B. Joseph**, *Plastische Masse* durch Behandeln von keratinhaltigem Material mit einer wss. K.- u./oder Na-Sulfid oder -Hydrosulfid enthaltenden Fl. u. einem Puffer, der das p_H etwas über dem Lösungspunkt des *Keratins* hält, Filtrieren u. Fällen des plast. Prod. mit Säure. (E. P. 556 721, ausg. 19/10. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 2012.) PANKOW

Bernard Wolfe, *Plastics, what everyone should know*. New York: Bobbs-Merrill Co. 1945. (189 S. m. Abb.) § 2,50.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Geo. Martin, *Wildkautschukarten im tropischen Afrika*. Vf. unterscheidet 3 Gruppen: 1. Kautschuk mit einem Geh. an Reinkautschuk von 75% u. mehr, 2. harzhaltigen Kautschuk mit 40—75% Reinkautschuk u. 3. Kaptschukharz mit 10—40% Reinkautschuk. Sorten der 1. Gruppe sind verwendbar wie Hevea-Kautschuk, die der 2. Gruppe sind nur in beschränkter Menge oder für Spezialzwecke brauchbar u. die der 3. Gruppe nur nach vorheriger Reinigung. Nur die 1. Gruppe ist von allg. Interesse. Hiervon am bekanntesten ist *Funtumia elastica*, ferner die eingeführten *Manihot glaziovii*, *Ficus elastica*, *Castilloa* u. *Landolphia*. *Funtumia elastica* ergibt bei zweimaliger Zapfung im Jahr je Baum u. Zapfung etwa 110 g Trockenkautschuk. Die sehr ähnlichen Species *F. africana* u. *F. latifolia* führen einen techn. unbrauchbaren sehr harzhaltigen Milchsafte. Zu den kautschukführenden Rankgewächsen gehören über 20 Species von *Landolphia*, bes. *L. heudelotii* u. *L. owariensis*, ferner *Clitandra* u. *Carpodinus*. Von *Landolphia tholonii* u. *Carpodinus lanceolata* wird der Kautschuk aus den Wurzelstöcken gewonnen. Eine schnellwüchsige rankende Kautschukpflanze ist *Cryptostegia grandiflora*. Eine weitere ergiebige Wurzelkautschukpflanze ist *Clitandra arnoldiana*. Die Gewinnungsverf. sind jeweils verschieden u. ziemlich primitiv. Der Milchsafte von *Funtumia elastica* ist sehr stabil, ohne daß ein Stabilisierungsmittel erforderlich ist. Die Koagulation erfolgt durch mehr-tägige Verdunstung in flachen Weichholztrögen; auch Koagulation durch Kochen ist gebräuchlich. Als brauchbarer Koagulator erwies sich der Saft von *Strophanthus preussii*, ferner werden vorgeschlagen Gerbsäure, Mercurichlorid, Formalin u. Alaun. Wurzelkautschuk wird meist durch Hitze koaguliert, aber auch mit Essigsäure. Der in den Wurzelstöcken verbleibende Kautschuk wird durch mechan. Maßnahmen, wie Schlagen, Wässern usw., gewonnen. Der Reinheitsgrad der gewonnenen Kautschuke ist sehr verschieden. Der sauberste stammt von *Funtumia*. Andere Sorten müssen gewaschen werden, so z. B. „Red Congo“ aus den Species *Landolphia owariensis*, *L. droogmansiana*, *L. gentilii* u. *L. klainii* u. „Black Congo“ aus *Clitandra arnoldiana* u. *Cl. nzunde*. Von den verschied. Sorten werden Analysenwerte für die Erkennung gegeben. Die Plastizitäten sind je nach Qualität verschieden. Bei Hevea, *Funtumia*,

Ceara, Clitandra, Landolphia kirkii u. L. ugandensis ist die Vulkanisation n.; bei den meisten anderen Landolphia-Arten aber muß die Beschleunigermenge verstärkt werden. Hierfür werden Beispiele gegeben. Die genannten Kautschukarten oxydieren sich beim Lagern im unvulkanisierten Zustande schneller als Hevea, auch die Vulkanisate sind denen von Hevea bei der Alterung unterlegen. (Trans. Instn. Rubber. Ind. 19. 38—52. Juni 1943.)

OVERBECK

W. P. Fletcher und J. R. Schofield, *Die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Eigenschaften von Kautschuk und synthetischen kautschukartigen Stoffen*. (Vgl. Nature [London] 153. [1944.] 341; C. 1945. I. 106). Im Temperaturbereich von 5—40° wird mit einer näher beschriebenen App. die Temperaturabhängigkeit des dynam. elast. Kompressionsmoduls sowie der Dämpfung (Resilienz) für Naturkautschuk u. folgende Kunststoffe vergleichend untersucht: Neopren, Perbunan, Buna N, Hycar, Buna S u. Thiokol RD (stets ohne Füllstoffzusatz). Die Kompressionsmodulwerte sind alle negativ u. ihr numer. Wert nimmt mit steigender Temp. ab; Naturkautschuk zeigt dabei die geringste Temperaturempfindlichkeit. Die Dämpfungs-Temperatur-Kurven für Kautschuk, Neopren GN u. YD sowie Buna S bestehen aus 2, sich bei 20—22,5° schneidenden, Geraden. Auch hier ergibt sich eine mechan. Überlegenheit des Naturkautschuks. (J. sci. Instruments 21. 193—98. Nov. 1944. Leicester, John Bull Rubber Co.)

HENTSCHEL

C. D. Lightfoot, *Maschinentechnische Aufgaben in der Kautschukindustrie*. An Hand von Beispielen u. Mustern wird die Notwendigkeit einer laufend geplanten Überwachung aller maschinellen Anlagen u. Geräte eines Betriebes dargelegt. (Trans. Instn. Rubber Ind. 19. 17—24. Juni 1943.)

OVERBECK

E. C. B. Bott und L. D. Gill, *Die Schädigung von Kautschukvulkanisaten durch Kupfer- und Manganverbindungen*. Der Grad der Schädigung des Kautschuks durch Kupferverb. entspricht der Formel $D = 0,32/[\text{Cu}]$ u. der durch Manganverb. der Formel $D = 0,013[\text{Mn}]$, wobei D die tägliche prozentuale Verschlechterung in Geer-Ofen bei 82° u. [Cu] bzw. [Mn] die Metallmengen in Millionsteln der Kautschukmenge bedeuten. Kleine Kupfermengen sind doppelt so schädlich wie Manganmengen. Nach Zusatz von 0,25% (des Kautschukanteils) symm. Di-β-naphthyl-p-phenyldiamin sinkt für Kupfer die Schädigung unter die Meßbarkeitsgrenze; für Mangan beträgt sie dann $D = 0,004[\text{Mn}]$. Kupferhaltige Mischungen sollten nach ihrer Anfertigung baldigt verarbeitet werden. Die Ergebnisse können durch verschied. Füllstoffe beeinflusst werden. (Trans. Instn. Rubber Ind. 19. 53—58. Juni 1943.)

OVERBECK

R. Hamilton Watt, *Kautschuk im Maschinenbau*. II. Mitt. *Kautschukmischungen und ihre Anwendungen*. (I. vgl. C. 1945. II. 736.) Übersicht über die mechan. Eig. von Weich- u. Hartgummi. (Ind. Power Product. 20. 425—27. 429. 447. Dez. 1944.)

HENTSCHEL

S. Buchan, *Bindung von Kautschuk an Metall*. Es wird das unter Verwendung einer Messingzwischen-schicht arbeitende Verf. zum Befestigen von Kautschuk auf Metall besprochen, wobei bes. der Einfl. der Vulkanisationsbedingungen u. der Mischungsbestandteile eingehend erörtert wird. Außer Mischungen mit Naturkautschuk werden auch solche mit künstlichen Kautschukarten behandelt. (Trans. Instn. Rubber Ind. 19. 25—38. Juni 1943.)

OVERBECK

Chas. K. Novotny und Wilbur F. Jordan, *Vorrichtung und Verfahren zur Messung der mechanischen Festigkeit von Latex*. Zu Messungen der mechan. Festigkeit von Latex, die so ausgeführt werden, daß bis zu beginnender Koagulation stark gerührt wird, müssen, um vergleichbare Werte zu erzielen, Rührer mit konstanter Geschwindigkeit verwendet werden. Auch die benutzten Propellerrührer müssen standardisiert werden u. eine solche Form erhalten, daß bei beginnender Koagulation keine festen Partikel daran haften bleiben. Die Verss. wurden mit einem „Benedict Indestructo Mixer 53, Serie 23270“ (Abb.) u. einem selbstgebauten Rührer (Abb.) ausgeführt. Die Ergebnisse sind in 2 Tabellen u. einem Diagramm zusammengestellt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 13. 189—91. 15/3. 1941. Akron, O., Firestone Tire & Rubber Co.)

KALIX

△ B. F. Goodrich Co., übert. von: William D. Stewart, *Konservieren von Kautschukmilch* (I). Frisch gesammelte I wird binnen 18 Stdn. auf pH 9,8—10 gebracht u. eine geringe Zinkatmenge zugesetzt. (A. P. 2 361 070, ausg. 24/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945]. 2005.)

PANKOW

△ B. F. Goodrich Co., übert. von: Wm. D. Stewart, *Stabilisierung frisch gesammelter Kautschukmilch*. Man setzt zunächst 0,25—0,35 Gew.-% NH₃ bis zu einem pH 9,8—10 zu u. danach 0,05—0,2 Gew.-% einer oder mehrerer arom. Verb. wie I. anorgan. Salze arom. Säuren, z. B. Bi-Subgallat, K-Guajacolsulfonat, NH₄-Benzolat oder

Na-Salicolat. 2. Nitroderivv. aromat. Verbb. wie p-Nitrophenol, p-Nitroacetanilid, m-Nitranilin, Nitrobenzoesäure, α -Nitronaphthalin, 3. Aminoderivv. aromat. Verbb. wie p-Aminophenol, Aminobenzoesäure, Amino-2-naphthol-8-sulfonsäure-6 u. Amino-H-Säure. (A. P. 2 350 294, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1566.)

△ **United States Rubber Co.**, übert. von: **Lucian P. Dosmann**, *Zellkautschuk*. Gewalzter Kautschuk wird in Kügelchen geformt mit abgeschlossenen Hohlräumen, die eingeschlossenes Gas enthalten. Ein Treibmittel ist in den Kautschuk eingemischt. Die Kügelchen werden in Formen gelegt u. erhitzt, wobei das Gas die Kugeln aufbläst, das Treibmittel den Kautschuk ausdehnt, der Kautschuk in eine M. übergeht u. vulkanisiert. (A. P. 2 363 051, ausg. 21/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3174.)

△ **Wilkinson Rubber Linatex, Ltd. und J. G. Ingram & Son, Ltd.**, übert. von: **Bernard Wilkinson, Geoffrey D. Ingram und Harry Waumsley**, *Herstellung von Crepekautschukmischungen*. Auf dem Trockenwalzwerk mit heißer Walze werden 3 Grundmischungen aus Rohkautschuk, u. zwar mit S, Beschleuniger u. den übrigen Zusatzstoffen hergestellt. Grundmischung 2 u. 3 können auch zusammen hergestellt werden. Passende Mengen der 3 Grundmischungen werden auf dem Trockenwalzwerk mit kalten Walzen gemischt u. so viel Rohkautschuk zugesetzt, bis man die gewünschte Endmischung erhält; darauf folgen das Walzen auf einem Mehrstufenaßwalzwerk, die Behandlung auf dem Kalandar u. die Vulkanisation. (A. P. 2 358 195, ausg. 12/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1566.)

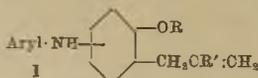
○ **Monsanto Chemical Co.**, St. Louis, Mo., übert. von: **William E. Welch**, Springfield, Mass., V. St. A., *Golfball* mit einer Deckschicht aus einer Mischung von Kautschuk u. einem *Polyvinylacetatharz*. (A. P. 2 318 547 vom 1/11. 1940, ausg. 4/5. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 4/5. 1943.)

△ **B. F. Goodrich Co.**, übert. von: **Charles W. Green und Reinhard A. Habermaier**, *Kern für Golfbälle* u. dergleichen. Zur Herst. eines beweglichen Kerns mischt man ein Metallsulfat u. ein Hydroxyd, von denen eines Krystallwasser enthält, zusammen, formt zu einer festen kugelförmigen Pille, umhüllt die Pille u. erhitzt das Ganze. (A. P. 2 363 059, ausg. 21/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3176.)

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **John R. Vincent**, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk* aus sek. aromat. Aminen u. Terpenthiolen oder von Mercaptiden von Metallen der Gruppe IIIb des period. Systems; so wird p,p'-Dimethoxydiphenylamin durch 0,01—2 Teile *Pinenthiol* oder Zn-Pinenmercaptid aktiviert. (A. P. 2 372 235, ausg. 27/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3459.)

△ **United States Rubber Co.**, übert. von: **Philip T. Paul**, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk*, bestehend aus Verbb. der Formel R·NX·R'·NX·R, worin R einen aromat. Rest wie Phenyl, Naphthyl oder deren Homologe u. Analoge, die weitere Substituenten enthalten können, bedeutet; R' bedeutet einen Arylenrest; X bedeutet Oxyalkyl oder einmal H. Genannt sind *N-(2-Oxyäthyl)-N'-diphenyl-p-phenylendiamin*, Kp. 240 bis 260°; *N,N'-Di-(2-oxyäthyl)-N,N'-diphenyl-p-phenylendiamin*, F. 134°; *N-(2-Oxyisobutyl)-N,N'-diphenyl-p-phenylendiamin*, Kp. 260—265°; Zusatzmenge 0,1—5 Gew.%. Herst. durch Rk. eines Diarylarylendiamins (Diphenyl- oder Ditolyl-p-phenylendiamin, deren m- u. o-Isomere) mit einem Alkylenoxyd (Äthylen-, Propylen-, Butylen-, Isobutylenoxyd) in einem indifferenten Lösungsm. bei erhöhter Temperatur. (A. P. 2 348 842, ausg. 16/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1567.)

△ **B. F. Goodrich Co.**, übert. von: **Carlin E. Gibbs**, *Alterungsschutzmittel für Natur und Kunstkautschuk* bestehend aus Verbb. der Formel I, worin R u. R' H oder funktionelle aliphat. KW-stoff-Gruppen wie Alkyl, Alkenyl oder Aralkyl bedeuten. Solche Verbb. sind *3-Oxy-4-(2-methylallyl)-diphenylamin*; andere Diphenylamine haben die



Substituenten *3-Methoxy-4-(2-methylallyl)*, *4-Methoxy-3-(2-methylallyl)*, *3-(2-Methylallyl)-4-äthoxy* oder *-isopropoxy* oder *-(2-methylallyloxy)*, *2-Oxy-3-(2-methylallyl)*, *2-Methoxy-* oder *-Äthoxy-3-(2-methylallyl)*, *2-(2-Methylallyloxy)-3-(2-methylallyl)*, *3-Oxy-4-(2-äthylallyl)*, *3-Äthoxy-4-(2-propylallyl)*, *3-(2-Äthylallyl)-4-oxy*, *3-(2-Propylallyl)-4-butoxy*; ferner sind genannt *N-[3-(2-Oxy-3-(2-methylallyl)-phenyl)-2-naphthylamin*, *N-[3-Oxy-4-(2-methylallyl)-phenyl]-2-naphthylamin* u. *N-[3-(2-Methylallyl)-4-methoxyphenyl]-zenylamin*. — 1 (Mol) p-Oxydiphenylamin u. ca. 1 2-Methylallylchlorid werden in Ggw. von ca. 1,5 10% ig. alkohol. K₂CO₃ ca. 2 Stdn. am Rückfluß gekocht, abgekühlt, neutralisiert u. filtriert. Das erhaltene *p-(2-Methylallyloxy)-diphenylamin* wird in der Hälfte seines Gewichts Diäthylaminobenzol 30—50 Min. auf 200° erhitzt, wobei es in

3-(2-Methylallyl)-4-oxydiphenylamin umgelagert wird. Kp. 165—175°. (A. P. 2 359 360, ausg. 3/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1567.) PANKOW

△ United States Rubber Co., übert. von: Walter G. Kirby und Leo E. Steimle, *Kautschukregeneration* durch Erhitzen mit 0,02—1% Di-(oxyaryl)-sulfid auf 300—420°. (A. P. 2 372 584, ausg. 27/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3462.) PANKOW

○ General Electric Co., V. St. A., übert. von: Ryukichi Kitani, Naichi Takshima, und Hideo Kaneko, Kawasaki, Japan, *Polymerisieren von Chlor-2-butadien-(1,3)* bei nicht über 120° 40—50 Stdn. in einer inerten Atmosphäre, Emulgieren dieses Ausgangspolymeren u. Weiterpolymerisieren, worauf das Hochpolymere von den Begleitstoffen getrennt wird. (A. P. 2 316 598 vom 18/12. 1940, ausg. 13/4. 1943. Japan. Prior. 19/1. 1940. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 13/4. 1943.) PANKOW

△ B. F. Goodrich Co., übert. von: Waldo L. Semon, *Koagulieren von Kunstkautschukbaleen*. Die wss. Dispersion des Butadienpolymerisates wird kontinuierlich in eine stark bewegte Lsg. des Koagulators, vorzugsweise 0,2—1%ig. H₂SO₄-Lsg. eingeführt. Die schlammartige M. läßt man zur Verhinderung der Agglomeration in eine weitere Menge in Bewegung befindlicher Fl. einströmen. Man kann das Polymere in Form feiner Krümel abtrennen. — Vorrichtung. (A. P. 2 366 460, ausg. 2/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 2006.) PANKOW

△ B. F. Goodrich Co., übert. von: Doran E. Sauser, *Vulkanisation von Perbutan* (Mischpolymerem aus Butadien u. Methylennitrilen) ohne S mit Xanthogenpolysulfiden der Formel R·O·CS₂·S·CS₂·O·R, worin R bes. Isopropyl bedeutet, u. mit einem Thiazol als Beschleuniger. (A. P. 2 374 385, ausg. 24/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3462.) PANKOW

△ Phillips Petroleum Co., übert. von: Robert D. Snow, *Kunstkautschukmischung mit besserer Weichheit, Verarbeitbarkeit u. besserem Nerv* aus dem Mischpolymerisat von Dienen mit Acrylsäureestern oder -nitril, die mit 5—36% neutralen Ölen gemischt werden, die bei der Alkalibehandlung der Harze aus SO₂ u. Olefinen, wie Buten, entstehen. (A. P. 2 372 299, ausg. 27/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3460.) PANKOW

△ Carl Zerbe, *Weichmacher und Verteiler für Butadienkunstkautschukmischungen (Perbutan, Buna S, kautschukartige MM.)*, bestehend aus den bei der Mineralölraffination anfallenden polycycl. KW-stoffen oder deren Mischungen, bes. den aus Mineralölrückständen durch Behandeln mit konz. H₂SO₄ oder selektiven Lösungsmitteln wie SO₂, Benzolmischungen oder Furfurol erhaltenen KW-stoffen. Der Säureteeer wird neutralisiert u. destilliert. Man gibt diese Stoffe vorteilhaft unter leichtem Erhitzen der KW-stoff-Mischung u. Eindispersieren feiner Krümel des Polymeren zu dem Kunstkautschuk. Man erhitzt die Mischung auf ca. 140° u. erhält so eine therm. Weichmachung des Buna. (A. P. 2 350 007, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1567.) PANKOW

○ B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: Benjamin S. Garvey, Akron, O., V. St. A., *Plastizieren von synthetischem Kautschuk* aus Butadienpolymeren durch Zusatz eines Arylmercaptans. (A. P. 2 316 949 vom 26/3. 1940, ausg. 20/4. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/4. 1943.) PANKOW

△ United States Rubber Co., übert. von: Louis H. Howland, *Plastiziermittel für Neopren-GN*, bestehend aus Verb. der Formel R₁R₂R₃R₄N·A, worin R₁ einen aliphat. KW-stoff-Best, R₂, R₃ u. R₄ H oder einen aliphat. KW-stoff-Best u. A einen organ. Säurerest bedeuten. Der aliphat. KW-stoff-Best kann außerdem substituiert u. die organ. Säure ein- oder mehrbas. sein. Als Amine, aus denen diese Verb. erhalten werden können, seien genannt Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Allyl-, Butyl-, Amyl-, Octyl-, Dodecyl-, Äthanol-, Methylallylamin, Morpholin oder Methylpiperidin; als Säuren, mit denen obgenannte Amine neutralisiert werden können, Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Laurin-, Milch-, Chloressig- oder Acrylsäure. Beispiele für solche Plastiziermittel sind Amylammoniumacetat, Allylammoniumheptat, Äthanolammoniumacetat u. Morpholiniumlaurat. Man mischt das Plastiziermittel in Abwesenheit anderer Mischungstoffe außer Aminen, Dithiocarbamaten, Tetraalkylthiuramid-sulfiden, Mercaptanen u. Disulfiden in Mengen von 0,2—3 Gew.-% in das Neopren ein. (A. P. 2 349 733, ausg. 23/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1568.) PANKOW

△ British Thomson-Houston Co. Ltd., *Chlorieren von Kunstkautschuk*. Man läßt das Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisat mit einem Lösungsm. wie CCl₄ quellen u. chloriert die gequollene M., bis zumindest der größere Teil nicht mehr als 3 Gew.-% Cl enthält. (E. P. 556 684, ausg. 15/10. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 2006.) PANKOW

△ Edward D. Hallett, *Kautschukersatz*. Johnsongras (*Andropogon halepensis*) wird gepreßt u. der Saft in bekannter Weise extrahiert, auf Kp. erhitzt u. zu sd. Leinöl in folgenden Mengenverhältnissen gegeben: Saft 12, Leinöl 8, Leimpulver 1, S 0,75, Ruß 0,5 u. eventuell $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{5}$ Teil Sb-Schwarz. Man rührt die Mischung $\frac{1}{2}$ Stdn. bei schwachem Sieden u. erhält eine klebrige homogene kautschukartige Masse. (A. P. 2 366 396, ausg. 2/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 2006.) PANKOW

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Heinrich Bohnsack, *Beitrag zur Kenntnis der ätherischen Öle*. IV. Mitt. Über einige neue Bestandteile des Citronenöls Messina. (III. vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 76. [1943.] 564; C. 1943. II. 964.) Nachprüfung der Zus. eines Citronenöls Messina. Gegenüber den bei GILDEMEISTER (Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Leipzig 1929, S. 42—50) erwähnten Bestandteilen wurden nicht gefunden: Linalool bzw. Linalylacetat; als neue Bestandteile wurden identifiziert: *Caprinsäure*, zum Teil verestert, *Laurinsäure*, *Geraniol*, *Nerol*, *d-Citronellol*, die letzten 3 wahrscheinlich als Acetate, u. ein dickflüssiger prim. *Sesquiterpenalkohol* von cedernholzartigem Geruch (Kp.₁₅ 165—168°). (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 428—31. 31/8. 1944. Holzminden, Chem. Fabrik Haarmann u. Reimer G. m. b. H., Labor.) HACKENTHAL

J. Davidsohn, *Citrusprodukte aus Palästina*. Kurzer Literaturüberblick über Herst., Kennzahlen u. Zus. äther. Öle aus den Schalen palästinens. Citrusfrüchte u. über die Pektinergewinnung aus solchen Fruchtschalen u. die Verwendung von Pektin als Emulgator. (Soap, Perfum. Cosmet. 17. 337. 356. Mai 1944. Haifa, Palästina.) BARZ

Frank H. Sedgwick, *Riechstoffe für überseeische Märkte*. Rezepte für die Herst. synthet. Phantasie- u. Blütenriechstoffe. (Soap, Perfum. Cosmet. 13. 431—34. Juli 1940.) BARZ

C. Harold Allen, *Künstliche Riechstoffe*. Überblick über die Zus. u. Herst. von Blütenriechstoffen (Vergißmeinnicht, Gardenia, Alpenveilchen, Seerose) u. Angabe von Rezepten zur Herst. von synthet. Riechstoffen mit den Nuancen Magnolie, Weißdorn u. Lotus. Nachteile u. vorteilhafte Veränderungen bei der Lagerung äther. Öle. (Soap, Perfum. Cosmet. 15. 541—42. 556. Okt. 1942.) BARZ

R. M. Gattefossé, *Einige Grundprobleme der Kosmetik*. Kurzer Überblick über einige Beziehungen des physikal.-chem. Zustandes gesunder u. kranker Haut (Schweißabsonderung, Verletzungen, Erfrierungen), bes. ihres pH-Wertes, zum pH-Wert von Salben, Cremes u. ähnlichen Hautmitteln. (Soap, Perfum. Cosmet. 13. 836. 854—55. Dez. 1940.) BARZ

Frank H. Sedgwick, *Kosmetische Rezepte*. (Vgl. C. 1945. II. 584.) Kurzer Überblick, ergänzt durch Rezepte, über Badeessenzen, Cremegrundlagen, die Stabilität von Emulsionen, Shampoos in Pastenform, synthet. Riechstoffe, Haarpomaden u. -lacke. (Soap, Perfum. Cosmet. 13. 770—72. 774. Nov. 1940.) BARZ

Edward P. Morrish, *Farbstoffe in Kosmetica*. Kurzer Überblick über die an Farbstoffe in kosmet. Präpp. zu stellenden Anforderungen, ihre Eigg. u. deren Prüfung. (Soap, Perfum. Cosmet. 17. 741—43. Okt. 1944.) BARZ

K. N. Richardson, *Verbesserte Kosmetica*. Kurzer Überblick über die dermatolog. Entw. in der Behandlung von Akne u. verwandten Hauterkrankungen. Vf. gibt Rezepte zur Bereitung kosmet. Wässer zur Unterstützung der Aknebehandlung. (Soap, Perfum. Cosmet. 15. 211—13. April 1942.) BARZ

J. Davidsohn und A. Davidsohn, *Reinigungsmittel und Cremes für die Hände*. Vf. geben an Hand von Rezepten einen kurzen Überblick über die Herst. von sogenannten *Reinigungsseifen*, mit Zusätzen von Bimsstein, feinem Sand u. dgl., Lösungsmitteln oder germiciden Stoffen, u. über die Bereitung von *Hautcremes* mit Zusätzen von cholesterinhaltigen Stoffen (Lanolin, Lebertran), Lecithin oder Glycerin. (Soap, Perfum. Cosmet. 15. 382—84. 392. Juli 1942. Haifa, Palästina.) BARZ

Herbert C. Janowitz, *Hautcremes für Tropenklima*. Vf. empfiehlt folgendes Rezept: 14,0 g Bienenwachs, 59,3 g „white oil“, 0,7 g Borax, 25 g W. u. 1,0 g Zinkstearat. (Soap, Perfum. Cosmet. 17. 750. Okt. 1944. Tel-Aviv.) BARZ

Geoffrey H. Allen, *Kosmetische und medizinisch-kosmetische Präparate für Füße und Beine*. Überblick über die Kosmetik der Füße u. Beine an Hand von 16 Literaturangaben u. einer ganzen Anzahl von Rezepten. (Soap, Perfum. Cosmet. 17. 242—46. 276. 278. April 1944.) BARZ

Joseph M. Vallance, *Die Herstellung von Gesichtspuder*. Es wird ein kurzer Überblick über die wichtigsten Puderbestandteile (Schlammkreide, Kaolin u. Mg-Silicate

als Grundlagen, fettsaure Metallsalze u. Fette als Haftmittel) u. über das Mischen u. Mahlen (Abb. einer Kek-Mühle) gegeben. (Soap, Parfum, Cosmet. 15, 589—90. 602. Nov. 1942.)

BARZ

Y. R. Naves, *Untersuchungen über flüchtige Pflanzenstoffe. XXXII. Mitt. Über den Nachweis der Alkohole der ätherischen Öle, in Gegenwart von Cineol, durch Acetylierung.* (XXXI. vgl. Helv. chim. Acta 27, [1944.] 1103; C. 1945, I. 171.) Die Methoden der „beschleunigten“ Acetylierung in Acetanhydrid unter Zufügen von Schwefelsäure oder Phosphorsäure, angewendet auf die Analyse der äther. Öle, die Cineol enthalten, führen zu ungenauen Ergebnissen wegen der Umwandlung des Cineols in ein Gemisch von Terpenylacetat u. Terpindiacetat. Die Ungenauigkeit der früher veröffentlichten Arbeitsweisen ist der Grund für die Unregelmäßigkeiten bei den Acetylierungen. (Helv. chim. Acta 27, 1626—31. 1/7. 1944.)

PETERS

—, *Die Analyse von Kosmetica*. Kurzer Überblick (mit Literaturhinweisen) über die qualitative u. quantitative Unters. von Lippenstiften, Zahnpasten, Gesichtscreme u. -puder, Haarfärbemitteln u. -wässern, Desodorierungs- u. Enthaarungsmitteln u. Seifen. (Soap, Parfum, Cosmet. 15, 483—84. Sept. 1942.)

BARZ

△ **Endo Products Inc.**, übert. von: **Samuel M. Gordon** und **Frank Kipnis**, *Haarfärbemittel*. Gegen das Grauerwerden von Haaren werden 2-, 3- u. 4-Aminopyridin-, sowie 2,6-Diaminopyridinverb. der p-Aminobenzoesäure sowie 2-Amino-6-methylpyridin-p-aminobenzoat verwendet. (A. P. 2 356 996, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39, [1945.] 1512.)

KALIX

XV. Gärungsindustrie.

George E. Ward, **O. Glenn Pettijohn** und **Robert D. Coghil**, *Gewinnung von 2,3-Butandiol aus säurehydrolysiertes Stärke*. Eingehender, mit Tabellen belegter Versuchsbericht über die Vergärung von säurehydrolysiertes Stärke mit Aerobacter aerogenes, wobei 13,5—14,0 (Teile) 2,3-Butandiol aus 34 reiner Stärke entstehen. Zusatz von Mn-, Co- oder Mo-Salzen verzögerte die Gärung, Cu- oder Zn-Salze verbesserten sie, aber nicht bei allen Versuchsgärungen. Behandlung des Stärkehydrolysats mit Basenaustauschern erhöhte allg. die Ausbeute. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37, 1189—94. Dez. 1945. Peoria, Ill., U. S. Dep. of Agriculture.)

SCHINDLER

K. Ebach, *„Kornbranntwein“, Methylalkoholgehalt und Alkoholgehalt von Spirituosen*. Ausführliche Darst. von Beanstandungen von Trinkbranntweinen wegen Minder-A.-Gehalt. Angaben über Methylalkohol als techn. Verunreinigung von Branntwein, bes. Kornbranntwein, über die amtlichen A.-Bestimmungsmethoden u. über die Beurteilungsgrundsätze. Einzelheiten über A.-Verluste beim Lagern. — Tabellen. (Chemiker-Ztg. 68, 155—59. 13/9. 1944. Bielefeld, Städt. Untersuchungsamt.)

SCHINDLER

B. Drews, *Die Verarbeitung von Rohzucker und beschädigtem Weißzucker als alleinigem Rohstoff auf Spiritus*. Da Rohzucker noch gewisse Mengen organ. N-Verb. enthält, die als Hefenähr-, -wirk- u. -pufferstoffe notwendig sind, geht die Verarbeitung ohne besondere Schwierigkeiten vorstatten. Dagegen muß bei beschädigtem Weißzucker vor allem auf die Zugabe geeigneter Hefenährstoffe wie z. B. Hefeextrakt, Malzkeime, Melasse, Schlempe usw. geachtet werden. Nähere techn. Angaben über die prakt. Durchführung der Gärungen der einzelnen Rohprodukte. — Tabellen. (Verein. Destillateur-Ztg. 1945, 3. 25/1. 5. 28/2. Berlin, Inst. für Gärungsgewerbe u. Stärkefabrikation.)

SCHINDLER

K. R. Dietrich, *Die Vergärung von Molken mit milchzuckervergärenden Hefen (Saccharomyces lactis) auf Alkohol*. Es wird kurz ein Verf. beschrieben, das die Vergärung eiweißhaltiger Frischmolke bei 23—30° innerhalb 18 Stdn. mit der Reinzucht einer Saccharomyces lactis-Art bis zur Endvergärung vorsieht. Bei einem Zuckergeh. von 4,2% in der Molke werden etwa 2,4 Vol.-% A. je 100 Liter Molke erzeugt. Die Dest. u. Verstärkung geht ohne Schwierigkeiten vorstatten. Schlempen oder abfiltriertes Eiweiß geben gutes Viehfutter. (Verein. Destillateur-Ztg. 1945, 1. 25/1. Berlin-Dahlem.)

SCHINDLER

—, *Alkohol aus Sulfitablauge*. Bericht von **C. A. Sankey** über die kriegsbedingten Arbeiten zur Vergärung von Sulfitablauge auf Alkohol nach dem sogenannten MELLE-Verf. der USINES DE MELLE (Frankreich). Betriebstechn. Angaben über die Hefezirkulation während der Gärung u. über die Hefe- u. Schlammentfernung mittels Separatoren. Als Hefenährstoff diente allein Harnstoff. Kali- u. Phosphorverb. wurden nicht gegeben. Tabellar. Gärschema u. Analyse des Destillationsproduktes. (Chem. Age 51, 253—56. 9/9. 1944.)

SCHINDLER

Werner Schirdewan, *Kefirsauer. Ein Austauschstoff für Gärungssessig*. Ausführliche Darst. der Herst. eines Essigaustauschstoffes aus Molke, die mit Warmmilchsäurebakterien auf Milchsäure vergoren, dann im Vakuum auf 33–45° SH konz. u. schließlich mit Gärungssessig gemischt wird. Es können so mit 100 Liter 10%ig. Essig mindestens 250 Liter des sog. Kefirsauers mit 8% Säuregeh. hergestellt werden. Es ist hierbei vorgesehen, an die Milchsäurebakteriengärung noch eine Kefirgärung anzuschließen. Das Prod. hat jedoch keine baktericide Wrkg., es muß daher eine Sterilisation des Sauergutes in Gefäßen vorgenommen werden. (Verein. Destillateur-Ztg. 1944. 115. 21/12.) SCHINDLER

△ Joseph E. Seagram & Sons, übert. von: Harrison C. Blankmeyer und William H. Stark, *Mälzen von Korn für die alkoholische Gärung*. Das Verf. weicht von der üblichen Arbeitsweise dadurch ab, daß die Maische mit dem Malz sehr kurze Zeit (wenige Sek. bis 5 Min.) auf 145° F (63° C) unter starker Bewegung gehalten u. dann schnell auf Gärttemp. gekühlt wird. Die Ausbeute an A. erhöht sich unter diesen Bedingungen um etwa 0,1 gal. je bushel Korn. Dieses Schnellverf. wandelt 60–75% der Kohlenhydrate in Zucker um. Die Amylase bleibt in dem Gärbehälter zwecks weiterer Verwendung. Die Umwandlungsdauer hängt von der verwendeten Maische u. ihrer gründlichen Durchmischung zu einem bei Gärttemp. (62–89° F [17–32° C]) freifließenden pumpbaren Gemisch ab. Die kurze Umwandlungsdauer ermöglicht ein kontinuierliches Maischen, was eine Vereinfachung der Anlage u. Verminderung der Herstellungskosten zur Folge hat. (A. P. 2 375 189, ausg. 8/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3624.) SCHWECHTEN

△ Lummus Co., übert. von: Benjamin Clark Boeckeler, Edward J. Lummus und Alexander Nansen, *Destillation einer mit Butylalkohol bildenden Bakterien vergorenen Maische*. Die vergorene Butylalkoholmaische wird durch Einblasen von Dampf in die Gärfli. auf 185–205° F (85–96° C) gebracht. Man hält 15–30 Min. bei dieser Temp., um die Feststoffe zu koagulieren, wodurch das Schäumen während der Dest. verhindert wird. Dieses Erhitzen vor der Dest. erfolgt unter Ausnutzung der Wärme der heißen Schlempe mittels Wärmeaustauschern. Die erhitzte Fl. läuft nun in einen Tank, wo man sie hinreichend lange (15–20 Min.) beläßt, um die schaumbildenden Stoffe koagulieren zu lassen. Die Maische gelangt von hier aus nach der Destillationskolonne, wo die Lösungsmittel entfernt werden. Der Destillationsrückstand bildet nach dem Trocknen ein gutes Viehfutter. Die Vorteile, die sich durch die Vermeidung der Schaumbldg. ergeben, bestehen in der Möglichkeit einer erhöhten Destillationsgeschwindigkeit u. in dem kontinuierlichen Arbeiten während eines langen Zeitraumes. — Vorrichtung. (A. P. 2 376 898, ausg. 29/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3623.) SCHWECHTEN

△ Charles Weizmann, *Aceton und Butylalkohol durch Gärung*. Ein Gärfert. zur Herst. von *Butylalkohol* (I) u. *Aceton* (II) aus *Melassemaischen*, die Reiskleie enthalten, welche bei der Melassegärung hemmend wirkt, ist beschrieben. I-Bakterien bauen Reisprotein unter Bldg. von Aminosäuren ab, die bes. wertvolle Nährstoffe für den Organismus sind. Die Stärke der Reiskleie sowie Hemicellulosen werden vergoren. Die Ausbeute an Lösungsm. ist höher als bisher; sie beträgt 33% der Gesamtmenge von Stärke, Saccharose u. Monosacchariden. Vitamin B₂ wird gebildet, u. Vitamin B₁, das in der Reiskleie vorhanden ist, stellt einen wertvollen Stoff dar. Die verbrauchte Maische ist ein wichtiges Prod., da die Vitamine B₁ u. B₂ u. die Aminosäuren gewinnbar sind. Die erreichte Konz. an neutralen Lösungsmitteln beträgt 2,1%, die sich aus 8% A. u. 28–32% II zusammensetzen, während der Rest I ist. — 100 (Teile) Reiskleie in 900 W. werden mit *Cl. acetobutylicum* geimpft. Nach 24 Stdn. gibt man die M. einer Maische aus 60 Zucker (6%ig. Lsg. aus Melasse) zu. Nach 48 Stdn. ist die Gärung beendet. 47,2 Liter Gas, 28,8 neutrales Lösungsm. u. 4,6 Säure (Essigsäure) sind gebildet. 2,6 nicht vergorener Zucker bleiben zurück. (A. P. 2 377 197, ausg. 29/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3623.) SCHWECHTEN

△ National Agrol Co., übert. von: Leo M. Christensen, *Butylenglykol*. Zu vergärbarem Kohlenhydrat (I), wie Melasse oder Maische, gibt man einen Wachstumsanreger, wie Malz, u. impft mit z. B. *Aerobacter aerogenes* (100 ccm Bakterienkultur auf wenigstens 10 g Kohlenhydrat). Anaerob. Gärung der Maische, wobei man eventuell durch Zusatz von I dessen Konz. nicht unter 6 g auf 100 ccm Bakterienkultur fallen u. das p_H nicht über 5 steigen läßt. Während der Gärung Zusatz einer Hefekultur, wie *Saccharomyces cerevisiae*, um restlichen Zucker in A. zu verwandeln. Das Endprod. enthält 2,3-Butylenglykol (40–45% der ursprünglichen Kohlenhydrate), A. u. Milchsäure. Letztere wird neutralisiert, u. Glykol u. A. werden abgetrennt. (A. P. 2 358 212, ausg. 12/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1504.) PANKOW

△ Harry G. Atwood, *Kältebeständigmachen von Whisky* (I). I, der unlösl. Stoffe enthält, wird zuerst mit akt. Kohle u. darauf mit Diatomeenerde zu einem Schlamm gemischt, der auf einem Filter einen Filterkuchen bildet, durch den der I abfiltriert wird. (A. P. 2 367 557, ausg. 16/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39, [1945.] 3392.)
PANKOW

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

H. K. Dean, *Eine Betrachtung der Ersatzquellen für Fette und Öle*. Überblick (an Hand von Zeitschriften- u. Patenzzitaten) über pflanzliche Öle u. Fette, über Hautfett von Schweinen u. Schafen, Knochenfett, Fett aus Schlachtabfällen u. Abwässern, über die Fett- u. Glycerinsynthese. (Soap, Perfum. Cosmet. 17, 328—30. Mai 1944.)
BARZ

N. G. Weir, *Die Einrichtung einer Seifenfabrik*. Überblick (an Hand von 21 Abb.) über die techn. Vorr. zur Behandlung der Rohstoffe, die Vorr. in der Siederei, für die Endprozesse in der Seifenfabrikation u. die Einrichtung einer Versuchsanlage. (Soap, Perfum. Cosmet. 15, 378—81. Juli 1942. 422—24. Aug. 1942. 549—52. 558. Okt. 1942. 659. Dez. 1942.)
BARZ

J. H. Wigner, *Das Laboratorium der Seifenfabrik*. Überblick über den vielfachen Nutzen, den ein chem. Labor. in einer Seifenfabrik bietet (Kontrolle der verwendeten Rohstoffe u. des Fabrikationsprozesses, Kontrolle der Feuerungsanlage, Herst. von Seifenproben, Glyceringewinnung u. dergleichen.) (Soap, Perfum. Cosmet. 17, 248 bis 250. 252—53. April 1944.)
BARZ

J. M. Vallance, *Vom Seifensieden*. Überblick an Hand von Zeitschriften- u. Patenzzitaten über Textilseifen, die techn. Verwendung von Seife u. über Seitenfüllmittel. (Soap, Perfum. Cosmet. 13, 848—50. 862. Dez. 1940.)
BARZ

J. M. Vallance, *Vom Seifensieden*. (Vgl. vorst. Ref.) Fortsetzung des Überblicks (Herst. von Schwimmseifen, Seifenfüllmittel, Zentrifugieren von Rohölen für die Seifenherst., Reinigungsmittel für Metalle, Glas u. dergleichen.) (Soap, Perfum. Cosmet. 15, 154—56. 160. März 1942.)
BARZ

Sadgopal, *Die Netzigenschaften von Seifen*. Die Verss. wurden mit künstlich beschmutztem Musselin- u. Seidengewebe ausgeführt. Das Maß für die Netzfähigkeit der Seifenlsgg. war die genau gemessene Untersinkzeit der Gewebestücke in 250 ccm Seifenlsg. von 30° bzw. 80°. Die Na- u. K-Seifen niederer Fettsäuren (C₈ bis C₁₆) haben eine sehr geringe Netzwirkung. Diese ist erst merklich bei Seifen von Fettsäuren mit C₁₂ bis C₂₀. Ricinoleate (also Seifen aus Ricinusöl) netzen nur sehr wenig. Von gesätt. Fettsäuren haben Myristate (bes. also Seifen aus Cocosöl) die besten Netzigenschaften. Von den ungesätt. Fettsäuren netzen die Oleate (z. B. Seifen aus Mandel-, Oliven-, Sesamöl u. dgl.) besser als die Linoleate. K-Seifen haben allg. bessere Netzwrkg. als die entsprechenden Na-Seifen. Erhöhte Temp. steigert die Netzfähigkeit. Palmirate u. Stearate haben bei erhöhten Temp. eine sehr gute Netzwirkung. Seifen aus Hartfetten (z. B. Talg) sind gute Netzmittel bei erhöhten Temperaturen. Seifen aus gehärteten Fetten haben nur geringe Netzwirkung. Harzseifen zeigen bei erhöhten Temp. geringe Netzigenschaften. Vf. stellte in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen (GODBOLE u. SADGOPAL, Kolloid-Z. 75, [1936.] 193; C. 1936. II. 2522) fest, daß die Seifen mit dem größten Netzvermögen auch die größte Wasch- u. Schaumfähigkeit besitzen. — 2 Tabellen. (Soap, Perfum. Cosmet. 17, 258—59. April 1944. Naini-Allahabad, Indien, Hindusthan Aromatics Co.)
BARZ

Sadgopal, *Das Verhindern des Ranzigwerdens von Seife*. Nach den Erfahrungen anderer Vf. u. auf Grund eigener Verss. schließt Vf., daß das Ranzigwerden von Seifen in erster Linie durch Autoxydation an der Luft bewirkt u. durch die Ggw. von Feuchtigkeit, Licht u. Katalysatoren (z. B. Cu) beschleunigt wird. Ferner wirken auf das Ranzigwerden fördernd: Unreine Ausgangsprodd. (Öle u. Fette) bei der Seifenherst., der Geh. an ungesätt. Fettsäuren in der Seife, die Ggw. unverseifter u. unverseifbarer Stoffe, ungeeignete Riechstoffe, minderwertige Farbstoffe, Mikroorganismen u. freie Fettsäuren. Zur Verhinderung der Ranzidität sollte man die Seifen möglichst von Luft u. Licht abschließen, ihren Wassergeh. möglichst niedrig halten u. sie trocken u. kühl lagern. Auch chem. Zusätze (z. B. 0,1% NaHSO₃) wirken sehr günstig gegen die Ranzidität. (Soap, Perfum. Cosmet. 17, 324—27. 350. Mai 1944. Naini-Allahabad, Indien, Hindusthan Aromatics Co.)
BARZ

J. H. Wigner, *Glyceringewinnung*. Kurzer Überblick über die techn. Gewinnung von Glycerin u. seine Bestimmung (vgl. nachst. Ref.) (Soap, Perfum. Cosmet. 17, 749—50. Okt. 1944.)
BARZ

Wm. J. Govan jr., *Glyceringewinnung*. (Vgl. WIGNER, Soap, Perfum, Cosmet. 12. [1939.] 231; C. 1939. I. 4407). Vf. entwickelt an Hand eines bestimmten Arbeitsschemas (3 Seifenkessel, Gegenstromprinzip) eine umfangreiche Formel (vgl. Originalarbeit), nach der sich die prozentuale Ausbeute an Glycerin (I) ziemlich genau berechnen läßt. So betragen nach Vers.: die Nettoausbeute an I 94% der Theorie, das Verhältnis von Gewichtsteilen abgelassener Unterlauge zu Gewichtsteilen Fett im Kessel 1,35:1,00, die I-Konz. in der Unterlauge 7 Gew.-% u. die Produktionskapazität innerhalb des 6-tägigen Kesselzyklus 25,5 Gewichtsteile Reinseife je Kubikfuß Seifenkesselraum. (Soap, Perfum, Cosmet. 15. 481—82. 496. Sept. 1942. San Diego, Calif., Pacific Soap Co., Ltd.)
BARZ

○ Standard Brands Inc., New York, übert. von: William Redmond Johnston, Bronx, und Herbert C. Gore und Charles N. Frey, Scarsdale, N. Y., V. St. A., *Halbarmachen von Fettsstoffen* zwecks Verhinderung der zerstörenden Veränderungen in dem Fettmaterial durch Zusatz des unverseifbaren Teiles von Kaffeeöl mit einer Fettsubstanz. (A. P. 2 814 988 vom 30/1. 1940, ausg. 30/3. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 30/3. 1943.)
M. F. MÜLLER

○ Vitamoil Laboratory, Inc., New Jersey, Douglas J. Hennessy, Teaneck, N. J., V. St. A., *Hydrieren von Ölen und Fetten*, bes. zum Geruchlosmachen u. zum Geschmackslosmachen von Fischölen zur Erzielung eines milden Geschmacks u. zur Vermeidung des Hydrierungsgeschmacks. Die katalyt. Hydrierung des Öles wird unter Einhaltung der Temp. u. eines Druckes vorgenommen, bis der Fischgeschmack u. -geruch verschwunden ist. Anschließend wird das vorherbehandelte Öl bei einer verhältnismäßig niedrigen Temp. in Ggw. von akt. Kohle weiter hydriert. (A. P. 2 321 913 vom 6/12. 1940, ausg. 15/5. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 15/6. 1943.)
M. F. MÜLLER

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

○ Buffalo Electro-Chemical Co., Inc., Buffalo, N. Y., übert. von: Hans O. Kauffmann, Eggertsville, N. Y., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von Textilien*, bes. zum Erhitzen durch Behandlung mit Dampf. Die Behandlung findet in einem aus zwei langen Krümmern bestehenden Führungskanal statt. — Zeichnung. (A. P. 2 357 262 vom 9/5. 1941, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.)
M. F. MÜLLER

△ Monsanto Chemical Co., übert. von: Robert N. Foster, *Behandlung von Textilien*. Kettengarne werden mit einer koll. Lsg. eines Doppelphosphats der allg. Zus. K_mNa_{6-m} (PO_3)₆, worin m 1 oder 2 bedeutet, behandelt. Dann wird das Garn sortiert u. gewebt u. die gewebte Ware mit einem W. behandelt, das Ca- u. Mg-Härte besitzt. (A. P. 2 365 402, ausg. 19/12. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3941.)
ROICK

△ Ridbo Laboratories, Inc., übert. von: Eric O. Ridgway, Frederick C. Tucker und Charles J. Kintner, *Behandlung von cellulosehaltigen Textilien* (I). I, wie Baumwolle, Jute oder Leinen in Form von Garn oder Zwirn, werden zuerst in konz. NaOH gekocht, dann mit heißem W. alkalifrei gewaschen, anschließend mit kaltem W. durchgewaschen u. dann mehrere Male in verd. H_2SO_4 -Lsgg. eingebracht u. durchgearbeitet, wobei für 38 g des Materials 1 Liter H_2SO_4 verwendet werden soll. Vor dem ersten u. zwischen den nachfolgenden Bädern wird das Material durch mechan. Quetschwalzen geschickt, die ca. 50% Feuchtigkeit zurückhalten. Durch diese Behandlung wird die Dehnbarkeit des Materials um annähernd 20% erhöht. (A. P. 2 368 158, ausg. 30/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3941.)
ROICK

△ Ellis Clayton und Wm. A. Edwards, *Behandlung von Wolle*. Um die Neigung der Wolle (B) zu verfilzen u. einzulaufen, zu vermindern, wird B u. B-Ware mit einer Fl. behandelt, die anfangs schwach alkal. ist, später aber schwach sauer wird, wenn sie im Laufe einiger Zeit in Ggw. eines Überschusses von CO_2 auf B einwirkt. Diese Lsg. wird durch Sättigen schwacher Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhypochloritlsgg., vorzugsweise Na- oder Ca-Hypochlorit, von einer OH-Ionenkonz., die einen pH -Wert von 10,5 nicht übersteigt, mit CO_2 in Ggw. von B oder B-Ware bei umlaufender oder nicht umlaufender Fl. bei einer Temp. hergestellt, die nach Möglichkeit 10° nicht überschreitet. (E. P. 557 600, ausg. 26/11. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3439.)
ROICK

△ Tootal Broadhurst Lee Co., Ltd., übert. von: Archibald J. Hall und Frederick C. Wood, *Verminderung des Verfilzens von Wolle*. Wollfasern, Garn oder Gewebe, die 12—18% W. enthalten, werden 1 Stde. lang bei einer Temp. von 12— 30° mit einem

Mittel behandelt, das zu 75% aus einem Erdöldestillat vom Kp. 150—260° besteht, zu etwa 2% aus W. u. dessen restliche Teile Butylalkohol darstellen, der NaOH im Verhältnis von 0,2—0,7 zu 100 ccm des Mittels enthält. An Stelle von NaOH kann auch eine andere alkal. Substanz in äquivalenten Mengen verwendet werden. Das so behandelte Prod. gewinnt nach dem Trocknen seinen ursprünglichen Griff zurück im Gegensatz zu Wolle, die mit Cl oder Cl-Verbb. behandelt worden ist. (A. P. 2 367 273, ausg. 16/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3440.)
Roick

△ Celanese Corp. of America, übert. von: Robert Wighton Moneriff und Harold Bates, *Behandlung von Fäden aus Cellulosederivaten*. Fäden aus Celluloseacetat oder anderen Cellulosederiv., die zuerst in feuchtem Dampf um 200—2000% ihrer ursprünglichen Länge gestreckt werden, behandelt man danach 30 Min. bis 2 Stdn. lang bei 35° in einem wss. Bad, das 38—40% (CH₂)₂CO enthält. Nach dem Herausnehmen aus dem Bad wäscht man die Docken mit W. u. trocknet. Sie weisen erhöhte Dehnbarkeit, Haltbarkeit u. Knitterfestigkeit auf. (A. P. 2 368 154, ausg. 30/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3941.)
Roick

△ Durand & Huguenin Akt.-Ges., übert. von: Georges de Niederhäusern, *Mattieren glänzender Gewebe*. Weiße oder farbige seifenechte Matteeffekte werden auf glänzenden Geweben im Stück durch Aufklotzen oder Aufdrucken erhalten. Eine kleine Menge Albumin oder Casein bindet ein weißes Pigment, wie TiO₂ oder HCHO-Harnstoffharz oder einen Farbstoff, aber der größte Teil der Mattierungslsg. ist eine mit W. mischbare Anschlammung von W. u. L. einer hochsd. Petroleumfraktion (a), Marseiller Seife (b) u. möglichst einem Stabilisator oder 2. einem Verteilungsmittel (Alkylolaminsalze höherer Fettsäuren oder wasserlösl. Seifen) u. einem wasserunlös. festen oder hochsd. KW-stoff, halogenierten KW-stoff, Öl oder Alkohol. Das Fixierungsmittel wird durch 8 Min. langes Dämpfen u. 3—5 Min. langes Seifen bei 60° oder durch Tauchen in eine CaCl₂-Lsg. oder in verd. H₂SO₄ niedergeschlagen. — 1 (Teil) Eialbumin (c), 1 TiO₂ u. 6 W. werden zu einer Emulsion gegeben, die 46 W., 1 b, 14 a u. 1 Bicinisol enthält. Diese Zusammenstellung eignet sich zum Aufklotzen. — 8 Maschinenöl, 8 Oleinsäure, 3,7 Triäthanolamin (d) u. 80,3 Mineralöl werden in 60 W. emulgiert. 3 dieser Mischung werden mit 1 einer Suspension versetzt, die bei 90° durch Zugeben von 22,5 Paraffin zu 2,25 Stearinsäure, 0,75 d u. 74,5 W. erhalten wird. 50 dieser Mischung u. 4 e (1:1), 6 TiO₂ (1:1) u. 20 W. geben eine Druckpaste. (A. P. 2 376 908, ausg. 29/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3943.)
Roick

△ The Mathieson Alkali Works, übert. von: Archie L. Dubeau, James D. MacMahon und George P. Vincent, *Behandlung von Kunstseidegeweben*. Gewebe, die ganz aus Kunstseide (D) bestehen oder D zum größten Teil enthalten, behandelt man unappretiiert in einem geeigneten Gefäß mit einer Lsg., deren pH-Wert mit Hilfe eines Puffers (z. B. einer Na-Silicat-Lsg., 5—10 g auf 1 Liter W.) auf unter 11—12 eingestellt wird, u. die H₂O₂ (1—6 g auf 1 Liter W.) sowie Na-Laurylsulfat oder Na-Oleylsulfat in einer Konz. von 0,5—1 g auf 1 Liter W. enthält. Die behandelten Gewebe erhalten dadurch z. B. einen durch ein G. E. Reflektometer gemessenen Glanzwert von 74—76, eine gute Absorptionfähigkeit u. einen weichen Griff. (A. P. 2 378 881, ausg. 17/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3944.)
Roick

△ Nathan E. Dahlman, *Spitzenimitation*. Gewebte Stoffe irgendeiner Webart werden mit oder ohne Appretur mit Vinylharzen, Pyroxylin oder ähnlichen Prodd. überzogen, dann mit geeigneten Maschinen bearbeitet u. gegebenenfalls noch mit Stärke oder Chinaclay appretiiert. (A. P. 2 366 183, ausg. 2/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1766.)
Roick

△ Sherka Chemical Co., Inc., übert. von: Burkhard v. Becker, *Netzmittel für Mercerisierbäder*. Man fügt zu Mercerisierlauge isopropylierte Phenole oder Kresole, wie 3-Isopropyl-5-methylphenol, entweder allein oder zusammen mit Kondensationsprodd. von Aminoarylsulfonsäuren, Aldehyden u. Phenolen. Diese Zusätze erhöhen das Netzvermögen u. die Haltbarkeit der Lauge. — Eine Mercerisierlauge (I) von 30° Be, der 0,7 Vol.-% (0,55 Gew.-%) Isopropylphenol zugegeben werden, netzt ein dichtes Rohbaumwollgewebe oder Garn in 2 Sek., auch wenn das Bad mehrere Tage bei Raumtemp. steht. — Zu einer I von 28° Be fügt man 0,8 Gew.-% einer Mischung aus 67% eines Isothymols u. 33% eines Kondensationsprodd. aus Butylphenol, Sulfanilsäure u. CH₂O. Die Netzdauer beträgt hier 1,5 Sek., u. die Lauge ist noch nach 2—3 Wochen unverändert. (A. P. 2 368 277, ausg. 30/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3945.)
Roick

△ American Cyanamid Co., übert. von: John M. Hood, *Halbbare Textilappretur*. Man erhält eine wasserabstoßende, waschieste u. lagerbeständige Appretur, wenn man

eine wss. Emulsion aus einem alkylierten Melamin-HCHO-Harz (4 Mol HCHO auf 1 Mol Melamin) u. einem sek. oder tert. Alkoxypropylaminsalz, das Alkylreste mit 12 bis 18 C-Atomen enthält, verwendet. — Aus *Acrylonitril* u. *Octadecylalkohol* erhält man β -*Octadecyloxypropionitril*, das mit RANEY-Ni als Katalysator hydriert u. dann erhitzt 82% *Bis-(3-octadecyloxypropyl)-amin*, 18% *3-Octadecyloxypropylamin* u. eine Spur gemischter Amine ergibt. Zu 21,2 (Teilen) des Gesamtgemisches der Amine fügt man bei 83° unter Rühren 2,42 Eisessig, um die Salzbdg. zu bewirken. Für das Gewebe wird eine mit W. verd. Emulsion von *Butyl-bis-(3-octadecyloxypropyl)-aminacetat* in einer 50%ig. Lsg. eines butylierten (oder octylierten) Melamin-HCHO-Harzes in Butylalkohol u. Toluol (1 : 1) bei 23—50° verwendet. Man behandelt zum Schluß 4—6 Min. bei 141—143° u. erhält eine beim Waschen gegen Chlor widerstandsfähige Appretur. — Die Emulsion ist unbegrenzt haltbar auf Trockeneis, hält sich bei Raumtemp. mehrere Monate u. bei 50° wenigstens 500 Stunden. (A. P. 2 371 892, ausg. 20/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3943.) ROICK

△ **Hercules Powder Co.**, übert. von: Alfred L. Rummelsberg, *Polymerisierte Terpenharze bei der Textilappretur*. Um Stoffen eine durchsichtigere u. haltbarere Appretur zu geben, die bürst- u. klopfest ist, den Stoff geschmeidiger macht, ein Brechen der Fasern verhütet u. einen besseren Griff verleiht, imprägniert man mit Stärke zusammen mit einer verd. Emulsion eines farblosen, wasserunlös., polymerisierten, thermoplast. Terpenharzes, dessen F. vorzugsweise bei 40—60° liegen soll. Polymere wie Piccolyt S-40 oder S-55 in 80% Xylol sind brauchbar. Eine Emulsion stellt man durch Eintragen von 100 (Gewichtsteilen) Harzlg. in 139,2 W. u. 0,8 Emulgiermittel, wie Duponol ME (trocken) her. 37,5 dieser Emulsion werden in 320 sd. W., versetzt mit 16 Getreidestärke, 16 Tapiocamehl, 50 Talk u. 8 sulfatiertem Talg, eingetragen u. dann gekocht, bis die Stärke gelatiniert. — Geeignete Terpenpolymere stellt man her aus: α - oder β -Pinen, Terpinen, Limonen, Terpinolen, Dipenten, Sylvestren, Phellandren, Carven, Camphen, Sabinen, Alloocimen, Myrcen u. Fenchon, allein oder zusätzlich polymerisiert mit ungesätt. Verbb. wie Styrol, Cumaron, Inden, Cyclopentadien, Butadien, Isopren, Isobuten oder Vinylchlorid oder den hydrierten Prodd. dieser Harze. Ein Polymerharz stellt man z. B. dadurch her, daß man 1250 (g) Äthylendichlorid (a) mit 188 wasserfreiem AlCl₃ versetzt, auf 1° abkühlt, unter kräftigem Rühren innerhalb 2³/₄ Stdn. bei 18—20° 750 α -Pinen zugibt, 1/2 Stde. weiterrührt, auf 4,5° abkühlt, im Verlauf von 10 Min. unter Rühren 100 Eis zugibt, im Verlauf von 15 Min. unter Rühren 500 cem W. zusetzt u. a durch W.-Dampfdest. abtrennt. Man erhält 650 Harz. Durch 1/2 std. Erhitzen bei 126—127° unter Einleiten von CO₂ wird das Harz gebleicht. (A. P. 2 368 782, ausg. 6/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3943.) ROICK

△ **The Dow Chemical Co.**, übert. von: Alfred A. Lawrence und Shailer L. Bass, *Steißen von Textilien*. Um einen luft- u. feuchtigkeitsdurchlässigen Stoff, hochwiderstandsfähig gegen Abnutzung u. Wäsche u. von gefälligem Aussehen u. Griff zu erhalten, versteift man ihn mit einem wasserunlös. thermoplast. Celluloseäther, u. zwar entweder durch Imprägnieren allein, oder durch Einfügen einer Filmschicht u. anschließendes Imprägnieren, um den Film zu verstärken. Äthylcellulose mit einem Äthoxygeh. von 47,5—49% ist vorzugsweise zu verwenden. Die Imprägnierungslg. besteht aus einer gesätt. Lsg. eines wasserunlös. Celluloseäthers in einer Mischung aus W. u. einem organ. Lösungsmittel. Nach 0,1—5 Min. langem Imprägnieren bei Raumtemp. wird der Stoff mit W. behandelt, um den Celluloseäther auf das Gewebe niederzuschlagen. Dann wird durchgewaschen u. getrocknet, um das Lösungsm. zu entfernen, u. heiß gepreßt. (A. P. 2 370 550, ausg. 27/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3944.) ROICK

○ **Columbian Rope Co.**, übert. von: Milo C. Dodge, Auburn, N. Y., V. St. A., *Bobinenkopf* durch Heißpressung einer Mischung aus Fasern, die zum Teil büschelförmig quer in der M. liegen, Füllstoffen u. einem wärmehärtbaren Bindemittel, so daß ein gegen Druck widerstandsfähiges, an Porosität u. Gewicht Holz entsprechendes Material entsteht. (A. P. 2 326 526 vom 20/2. 1940, ausg. 10/8. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 10/8. 1943.) PANKOW

○ **Kendall Refining Co.**, Bradford, Pa., übert. von: Wilbert B. McCluer, Ralph W. Hufferd und Frank J. Philippbar, Bradford, Pa., V. St. A., *Imprägniertes Fasermaterial*. Imprägnierung geschieht mit einem Kondensationsprod. eines hochmol. viscosen Materials, das aus einer warmen Lsg. von Petrolpech (paraffin base oil residuum) in einem normalerweise gasförmigen KW-stoff-Lösungsm. mit 2—4 C ausgefällt ist. (A. P. 2 317 209 vom 3/8. 1940, ausg. 20/4. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/4. 1943.) PANKOW

○ **General Aniline & Film Corp.**, New York, übert. von: Herbert Bestian und Georg von Finck, Frankfurt a. M., *Imprägnieren von Textilien* unter Verwendung von mono-

meren Verbb. der allg. Formel $R-NH-CO-N \begin{matrix} \langle CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ u. von homologen u. anderen

Derivaten. R ist ein aliphat. oder isocycl. Rest mit wenigstens 10 C-Atomen. Die monomeren Verbb. werden polymerisiert. (A. P. 2 314 968 vom 27/4. 1940, ausg. 30/3. 1943. D. Prior. 27/5. 1939. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 30/3. 1943.)

M. F. MÜLLER

△ **British Celanese Ltd.**, übert. von: **Wm. H. Moss**, *Schwimmfähige Textilien*. Baumwolle oder anderes Textilgut dient mit *Celluloseacetat* (I) imprägniert als schwimmfähiges Material für Rettungsboote, Pontons usw. Die mit I getränkte u. dann erhärtete wasserdichte Ware wird in kurzen geeigneten cylindr. Formen zu schwimmfähigen Körpern gestaltet. Andere plast. MM. können auch zur Imprägnierung verwendet werden. (A. P. 2 374 372, ausg. 24/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3438.)

ROIKO

△ **Hereules Powder Co.**, übert. von: **Waldorf S. Traylor**, *Mit Äthylcellulose* (I) überzogene Gewebe. Durch Imprägnieren überzieht man die Gewebe mit einem glatten, gleichmäßigen aber nicht starken I-Film, der gut haftet u. sehr biegsam ist. Der Film kann 0—3,5% Wachs enthalten, um ihn widerstandsfähiger gegen W. zu machen, soll aber nicht über 60% Plastifizierungsmittel (wie Dibutylphthalat, Tritolylphosphat, chloriertes Biphenyl [II], gereinigtes Mineralöl, rohes oder luftgeblasenes Ricinusöl usw.), Füllmittel, Pigmente u. Farbstoffe enthalten. Die Mischung wird bei Temp., bei denen sie plast. ist (90—150°), mit Hilfe einer Doppelwalze oder eines Kalanders auf das vorgewärmte Gewebe aufgebracht. — I enthält vorzugsweise 44—49% Äthoxyl, u. die Viscosität beträgt für eine 5%ig. Lsg. (70% Toluol, 30% A.) 70—300 cP. — Gute Ergebnisse werden durch folgende Mischungen erzielt: a) 75 (Teile) I, 75 geblasenes Ricinusöl u. 19 II; b) 80 I u. 120 II; c) 77 I (Viscosität: 300 cP.), 23 gereinigtes Mineralöl, 0,06 Sudangelb u. 0,25 TiO₂. (A. P. 2 373 278, ausg. 10/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3944.)

ROIKO

△ **R. T. Vanderbilt Co.**, übert. von: **Wm. L. Craig**, *Streichmasse*. Papierstreichmassen werden gewöhnlich aus einer wss. Suspension eines Minerals oder Pigments, einer Rohstärke u. eines amylolyt. Enzyms hergestellt. Das Enzym wird dabei auf einem Proteinträger zugegeben. Da die Absorptionsfähigkeit des mineral. Bestandteils oder Pigments verschieden ist, zeigt die Enzymeinw. auch verschied. Ergebnisse. Dies kann nun dadurch vermieden werden, daß man die Proteinabsorptionsfähigkeit des mineral. Bestandteils vor der Zugabe des Enzyms absättigt. So erhält man gleichförmige u. befriedigende Ergebnisse, wenn man vor der Zugabe des Enzyms 0,5—1 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht des mineral. Bestandteils) eines Proteins hinzufügt. Eine brauchbare Papierstreichmasse erhält man aus 204 (Teilen) H₂O, 0,1 Na₄P₂O₇, 100 Kaolin, 1,0 Casein oder eines anderen geeigneten Proteins, 25,0 einer unbehandelten Getreidestärke u. 0,5 eines verflüssigenden Enzyms auf einem Protein. Die Stoffe werden in der aufgeführten Reihenfolge zugegeben, der p_H-Wert wird mit 0,25 Borax auf ca. 7,0 eingestellt, die Mischung 15 Min. auf 95°, dann 10 Min. auf 110° erhitzt u. schließlich abgekühlt. (A. P. 2 360 828, ausg. 24/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3934.)

ROIKO

△ **L. van Shaw**, *Leimung von Papier*. Das Papier wird in der üblichen Weise geleimt, dann zunächst in einer Umgebung, die mit Feuchtigkeit gesätt. ist, strahlender Wärme ausgesetzt u. dann erst einer Trocknung mit trockner Wärme unterworfen. (Can. P. 428 076, ausg. 12/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 4225.)

KALIX

△ **Dominion Engineering Works Ltd.**, übert. von: **Bernard A. Malkin**, *Trocknung von Papier*. Die feuchte Papierbahn wird im Vakuum der trocknenden Wrkg. von infraroten Strahlen ausgesetzt, die man durch Erhitzen von Glühdrähten auf 1500 bis 3000° K. erzeugt. Die Glühkörper müssen dabei möglichst nahe der Papierbahn angeordnet sein. (Can. P. 428 378, ausg. 26/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 4225.)

KALIX

△ **Hammermill Paper Co.**, übert. von: **Donald T. Jackson** und **John L. Parsons**, *Sicherheitspapier*. Ein Papier, das gegen tinteentfernende Chemikalien empfindlich ist, stellt man dadurch her, daß man dem Papier eine Verb. zusetzt, die einen oder mehr heterocycl. Sechsringe mit 2 Heteroatomen in jedem Ring enthält, wobei wenigstens eins der beiden Heteroatome N ist. Verwendbar sind Diazine, Thiazine u. Oxazine. Die 2 Heteroatome sollen in p-Stellung zueinander stehen. Für die Behandlung bes. geeignete Verbb. sind: Phenazin, Phenothiazin, Phenoxazin u. ihre Derivate. Die Verb. kann in jedem Stadium der Papierfabrikation, vorteilhaft aber zum Papierbrei zugesetzt werden, u. zwar in Mengen, die 0,5—1% des Gewichts der trocknen Papiersubstanz

entsprechen. Diese Verb. enthaltendes Papier verfärbt sich nicht beim Lagern oder im Sonnenlicht u. behält die Empfindlichkeit längere Zeit. (A. P. 2 363 330, ausg. 21/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3430.) ROICK

△ **Monsanto Chemical Co.**, übert. von: **Carroll A. Hochwalt**, *Fett- und wasserdichtes Papier*. Das Papier wird mit N-acyliertem o- oder p-Aminobiphenyl imprägniert. Hierbei stellt die Acylgruppe die einer Säure mit 12—28 C-Atomen dar, vorzugsweise Stearinsäure. Die Präparation des Papiers erfolgt in einfacher Weise durch Einstäuben u. nachträgliches Erhitzen auf 100° 1 Min. lang. Das Papier kann auch mit einer Suspension von 10 g Amid, 1 g Stearinsäure u. 0,5 g Triäthanolamin in 88 cem W. getränkt, mit infraroten Strahlen getrocknet u. dann höchstens 10 Min. auf 100° erhitzt werden. Der Zusatz kann auch in die Papiermasse eingearbeitet werden, man verwendet dann eine Dispersion von 10 g Amid, 1 g Stearinsäure u. 2 cem konz. NH₃ in 100 cem W. in solcher Menge, daß die M. 4—5% Amid enthält, u. trocknet dann bei 150°. (A. P. 2 380 043, ausg. 10/7. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 4226.)

KALIX

△ **Canadian Gypsum Co., Ltd.**, übert. von: **Jesse R. Newberry**, *Herstellung von Hartpappe*. Ein teilweise oxydiertes trocknendes Öl, wie z. B. Sojaöl, wird mit der Holzfasermasse gemischt u. das Ganze bei Temp. über 400° F (204° C) unter hydraul. Druck verfestigt. (Can. P 428 103, ausg. 12/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 4226.)

KALIX

△ **Hercules Powder Co.**, übert. von: **Bayard T. Lamborn**, *Celluloseester*. Um zu verhindern, daß die Temp. bei der Celluloseveresterung zu sehr ansteigt, führt man diese in Ggw. eines niedrigd. Lösungsm. wie CFC₂, durch. So gibt man zu 30 (g) Baumwoll-Linters u. 10,9 Eisessig in einem mit einem Rückflußkühler versehenen Kolben 112 Propionsäureanhydrid 19,5 Essigsäureanhydrid, 90 CFC₂ u. 0,64 H₂SO₄. Das Lösungsm. wird vor dem Ausfällen des Esters durch Vakuumdest. entfernt. (A. P. 2 368 764, ausg. 6/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3933.)

ROICK

△ **Celanese Corp. of America**, übert. von: **Mervin E. Martin** und **Troy M. Andrews**, *Gemischte Celluloseester*. Um säurefreie Prodd. von größerer Klarheit zu erhalten, gibt man am Ende der üblichen Veresterung eine weitere Menge Anhydrid (0,1—0,5 g auf 1 g Cellulose [I]) u. Katalysator (0,0005—0,05 g auf 1 g I) u. unmittelbar vor dem Ausfällen ein inertes Lösungsm., wie Aceton oder Dioxan, hinzu. So werden 25 (g) Baumwoll-Linters in üblicher Weise mit 31,25 Eisessig, 18,75 Buttersäure, 100 Buttersäureanhydrid u. 0,185 HClO₄ im Verlauf von 9 Stdn. bei 20—22° verestert. Dann gibt man 5 Essigsäure u. 0,015 HClO₄ hinzu u. rührt eine weitere Stunde. Man gibt schließlich H₂O u. Mn-Acetat hinzu, um das Anhydrid u. die Mineralsäure zu beseitigen, u. nach 24 Stdn. eine gleiche Raummenge Aceton, rührt dann die Lsg. noch 5 Min. u. fällt aus. (A. P. 2 373 630, ausg. 10/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3933.)

ROICK

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Bruce S. Farquhar** und **Ferdinand Schulze**, *Stabilisieren von Celluloseacetat (I)*. Ausgefälltes I wird mit H₂O gewaschen, das mineral. Bestandteile nicht über 10⁰/₁₀₀ u. alkal. Erden nicht über 0,2⁰/₁₀₀ enthält. Das Waschen wird fortgesetzt, bis das Waschwasser nicht mehr als 0,1% freie Essigsäure enthält. Das gewaschene I mit dem 5—10 fachen seines Gewichts an H₂O wird bei einem Druck von 1800 lbs./sq. in einer Behandlung im Autoklaven unterworfen, um den Sulfatrest zu hydrolysieren. Schließlich wird I wieder mit mineralfreiem H₂O gewaschen. (A. P. 2 365 258, ausg. 19/12. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3933.)

ROICK

○ **Patchem A.-G.** zur Beteiligung an Patenten und sonstigen Erfindungsrechten auf **Chemische Verfahren**, Zürich, Schweiz, übert. von: **Winfrid Hentrich**, Düsseldorf-Reisholz, **Wilhelm Kaiser**, Dessau i. Anhalt, und **Rudolf Endres**, Dessau-Roßlau, *Weichmacher und Plastikator für Celluloseester und -äther*, bestehend aus wasserunlös. aliphat. u. cycloaliphat., am N nur durch Alkyl substituierten Monosulfonamiden. (A. P. 2 316 242 vom 13/10. 1938, ausg. 13/4. 1943. D. Prior. 13/10. 1937. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 13/4. 1943.)

PANKOW

△ **Westinghouse Electric and Mfg. Co.**, übert. von: **Orland H. Joxsimer**, *Geruchsverbesserung von Cellulose-Acetat-Butyrat (I)*. Die Zugabe von 0,25—5,0% Cumarin oder Vanillin zu I verdeckt wirksam einen nicht einwandfreien Geruch von I. (A. P. 2 372 153, ausg. 20/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3933.)

ROICK

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Paul W. Morgan**, *Kräuseln von Celluloseestergarnen*. Organ. Estergarne, wie Celluloseacetat, werden 5—10 Min. lang bei 40—90° (vorzugsweise 60°) ungespannt in eine 10%ig. wss. Lsg. von *Athylenglykolmonobutyläther* (oder eines ähnlichen Äthers) eingebracht, gespült u. ungespannt in warmer Luft getrocknet. Es wird eine Abnahme der ursprünglichen Länge bis zu 40%

erreicht. (A. P. 2 375 864, ausg. 15/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3942.)

ROICK

△ I. Taylor und James F. Levers, *Gewebe aus Cellulosederivaten* (I). Den glatten Fäden von I kann das Aussehen tier. Haare, z. B. der Lamm- oder Schafwolle, gegeben werden, wenn man sie ungespannt mit einer kochenden wss. Lsg. von a) 2,5 g Seife pro Liter 2—4 Stdn. oder von b) 20 g Glaubersalz pro Liter behandelt, trocknet, mit einer Lsg. von 40 g *Octadecyl-(oxymethyl)-pyridiniumchlorid* u. 8 g CH_3COONa pro Liter behandelt, bei 80° trocknet u. 2 Min. auf 140° erhitzt. Die Länge des ursprünglichen Fadens wird durch diese Behandlung bis zu 50% reduziert. Vorbehandlung: 2,5 g NaOH pro Liter erhöhen die Schnelligkeit der Einw.; 1,5—2,0 g HCl pro Liter stellen den durch die NaOH-Behandlung verloren gegangenen Glanz der Faser wieder her. — Eine Mischung aus 10 (Teilen) Toluol, 10 A., 66 Tritolylphosphat u. 200 Bedafin 2001-Harz fügt man allmählich zu 400 Kaolin u. verreibt gleichzeitig zu einer homogenen Paste, gibt dazu 400 Bedafin 285 X u. 70 W. u. erhält ein wind- u. wasserfestes Imprägniermittel für das Gewebe. Rührt man 45 Celluloseacetat in 135 Aceton in eine Paste aus 150 Kaolin, 175 Di-(äthylglykol)-phthalat u. 60 W., so erhält man ein ähnliches Mittel. (A. P. 2 376 983, ausg. 29/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3942.)

ROICK

△ Celanese Corp. of America, übert. von: Arthur Lyem, *Behandlung von Acetatseide*. Man bringt Garne oder Stückware aus Acetatseide oder ähnlichen Estern im Verlauf von 1 Sek. bis 2 Min. in ein Bad ein, das zu gleichen Teilen aus Acetaldehyd u. Xylol besteht, u. entfernt dann die organ. Fl. durch Verdampfen. Die Festigkeit der Fasern wird durch diese Behandlung um Werte bis zu 25% u. die Dehnbarkeit um etwa 40% erhöht. (A. P. 2 377 434, ausg. 5/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3941.)

ROICK

△ American Rayon Co., Inc., übert. von: William Howard Furness, *Wiedergewinnung und Wiederverwendung von Kupfersulfat* (I). Die Waschl. aus der Fabrikation von Kunstseide, Cellulosefilmen usw., die I u. freie Säure enthält, wird mit $\text{Cu}(\text{OH})_2$ oder CuO neutralisiert. Bas. I wird dann durch Zugabe von mehr als 3 Mol $\text{Cu}(\text{OH})_2$ auf 1 Mol I ausgefällt, abgetrennt u. mit H_2O u. 4 Mol NH_3 auf 1 Mol Sulfat im bas. Salz versetzt, um $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ u. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ herzustellen. $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ dient zum Ansetzen von Spinbädern usw. u. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ erneut zur Wiedergewinnung von I. (A. P. 2 370 157, ausg. 27/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3934.)

ROICK

○ Max Hagedorn, Dessau, *Herstellung hydrophiler synthetischer linearer Polyamide* durch Erhitzen von *Hexamethylen-diaminsebacat* in äquimolekularen Mengen mit *Glykokolläthylesterhydrochlorid* bis zum Eintritt der Kondensation. (A. P. 2 357 187 vom 5/9. 1940, ausg. 29/8. 1944. D. Prior. 18/7. 1939. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.)

PANKOW

△ Dow Chemical Co., übert. von: William B. Robbins, *Wollähnliche Fasern aus Polyvinylidenchlorid* (I). Man spritzt eine kalte, die Faser nicht lösende Fl., z. B. W., gegen einen I-Faden, dessen Temp. über dem Erweichungspunkt liegt (ca. 90°), u. unterwirft dann den Faden einer Kaltstreckung. (A. P. 2 377 810, ausg. 5/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3941.)

ROICK

△ E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Elmore Louis Martin, *Faserbildende Polyamide* mit besseren physikal. Eigg. u. erhöhter Farbaufnahme. Man kondensiert Hexamethylen-diammoniumadipat (I) mit einem bifunktionellen amidbildenden Stoff (II) mit wenigstens 10 die amidbildenden Gruppen trennenden C in der Kette, wie Dioxo-3,6-octandiamin-1,8 (Triglykoldiamin) u. Trioxo-3,6,9-hendekandiamin-1,11 (Tetraglykoldiamin). Falls II ein Diamin ist, gibt man zu der Reaktionsmischung eine äquivalente Menge einer zweibas. Carbonsäure, wie Oxal-, Malon-, Glutar-, Adipin- oder Pimelinsäure, vorzugsweise Adipinsäure. Die besten Ergebnisse erhält man mit 85 bis 95% I u. 5—15% II bei 200—290° in z. B. N_2 -Atmosphäre. Vorkehrungen für die Entfernung von W. u. Nebenprod. sind getroffen. (A. P. 2 359 867, ausg. 10/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1573.)

PANKOW

△ Celanese Corp. of America, übert. von: Henry Dreyfus, Robert W. Moncrieff und Charles W. Sammons, *Fällbad für Polyamidfäden, -fasern oder -folien*, enthaltend wenigstens 2% HCOOH oder CH_3COOH . (A. P. 2 360 406, ausg. 17/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1576.)

PANKOW

△ E. I. du Pont de Nemours & Co., *Polyamidwirkwaren*. Zur Herst. zarter Wirkwaren, bes. passend auf dem Gebiet der Strumpfwirkerei, die im wesentlichen frei von Knoten u. Laufmaschen sind u. aus synthet. linearem Polyamidgarn bestehen, wird das Garn vor dem Wirken mit der filmbildenden Lsg. eines wasserunlös. Proteins

überzogen, um ihm einen feststehenden Überzug zu geben. (E. P. 557 783, ausg. 6/12. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3438.) ROICK

△ Otto Moldenhauer und Helmuth Bock, *Polyhydrazinkondensationsprodukte*. Man läßt Hydrazine oder ihre Verb. mit Dicarboxylen wie Dialdehyden, Diketonen oder Dicarbonsäuren oder ihren Deriv., bes. Chloriden, Anhydriden u. Estern, reagieren u. polymerisiert die erhaltenen Produkte. Die Polymeren können zu Filmen oder Fasern geformt werden. Sie können zu den entsprechenden Polyazoverbb. red., zu den entsprechenden Polyhydrazoverbb. hydriert oder zu Polyazoxyverb. oxydiert werden. Behandlung mit NH₃ gibt *Polyhydrazin*. — Man mischt 128 (Teile) *Adipinsäureanhydrid*. u. 50 *Hydrazinhydrat* u. erhitzt nach Beendigung der heftigen Rk. 5 Stdn. auf 150°. Das in den üblichen Lösungsmitteln unlösl. Prod. wird unter Erhitzen auf 290° im Vakuum polymerisiert u. das Polymere in bekannter Weise zu Fasern geformt. — Statt Adipinsäureanhydrid kann man 286 Hexadecandicarbonsäure anwenden. Die Polymeren geben Fasern hoher Elastizität u. Festigkeit; ihr hoher F. macht sie für Textil-u. techn. Zwecke geeignet. (A. P. 2 349 979, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1572.) PANKOW

△ Rouxite Co., übert. von: John A. Roux, *Cellulosederivate*. Man läßt auf Cellulose (I) CaO u. Ca(OCl)₂ einwirken u. erhält eine Verb. (II), die mit ungesätt. KW-stoffen, wie C₂H₄, behandelt eine „äthylierte I“ ergibt, die in organ. Lösungsmitteln lösl. ist. Die erhaltenen Erzeugnisse können zu durchsichtigen Platten u. Filmen verarbeitet werden, brauchbar z. B. als Nahrungsmittelbehälter, die sich bei der Benutzung weder zers. noch verfärben. — 100 (lbs.) I werden 30 Min. in 2000 W. durch Schlagen bearbeitet, nach der Zugabe von 4 CaO u. Ca(OCl)₂ 8 Min. weiterverarbeitet, dann homogenisiert, filtriert, gewaschen, auf 75—78% getrocknet u. mit CO₂ behandelt. Man erhält II, ein durchsichtiges Gel, das zum Verformen geeignet ist. Zur Herst. eines Cellulose-äthylenglykoläthers wird II in W. verteilt u. bei 20—35° mit C₂H₄ behandelt, filtriert, gewaschen u. getrocknet. (A. P. 2 369 411, ausg. 13/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3933.) ROICK

○ E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Rollin F. Conaway, Wilmington, Del., V. St. A., *Film- und Fädenherstellung* aus Cellulosederiv. mit verminderter Schmelzbarkeit u. Löslichkeit in organ. Lösungsmitteln. OH-Gruppen enthaltende Cellulosederiv. u. 1—20% derselben an monomeren Dimethylharnstoffalkyläther werden in einem organ. Lösungsm. gelöst u. geformt, die M. wird getrocknet u. durch Erhitzen unlösl. gemacht. (A. P. 2 317 131 vom 31/12. 1940, ausg. 20/4. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/4. 1943.) PANKOW

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

V. R. Garfias und R. V. Whetsel, *Weltproduktion von Erdölersatzstoffen*. Statistik über die Produktion von Bzn. aus Erdöl, Kohle u. Ölschiefer, Bzl., Alkohol, Flüssiggas, Methan, Stadt- u. Generatorgas sowie Schieferöl u. verwandten Prodd. auf der Erde in den Jahren 1938 u. 1939. (Petrol. Technology 4, Techn. Publ. 1274 [5 S.] Jan. 1941.) LECKE

H. H. Evinger und M. Muskat, *Einige theoretische Betrachtungen über das Problem des Sprengens in Bohrlöchern*. Vff. geben einige mathemat. Ansätze zur theoret. Lösung des Problems, welche Wirkungsradien man bei Sprengungen am Grunde von Bohrlöchern erwarten darf. Die Unsicherheiten der Rechnungen sind sehr groß, da nicht nur völlige Zertrümmerung des Gesteins, sondern seine Spaltung u. Zerklüftung bereits den gewünschten Zweck erfüllen kann. Doch gestatten die Rechnungen abzuschätzen, mit welchen Veränderungen der Wirkungsradien man bei Variation der Bedingungen größenordnungsmäßig rechnen kann. Untersucht wird speziell die Rolle des Druckes u. des zeitlichen Druckverlaufs, des Besatzes sowie der wahrscheinliche Verlauf der Bruchflächen. Für die bekannte Erscheinung, daß die Bohrröhre Hunderte von Metern über der Sprengstelle unterhalb des Flüssigkeitsspiegels beschädigt werden können, wird eine Erklärung diskutiert. (Petrol. Technology 4, Techn. Publ. 1268 [13 S.] Jan. 1941.) LECKE

M. S. Agruss, George W. Ayers jr. und Hans Schindler, *Bestimmung organischer Halogenverbindungen in Mineralölen*. Zur Best. des Gesamtgeh. an Halogen in Mineralölen mit einem Zusatz von halogenierten Anteilen werden 0,6—0,8 g einer Probe mit einer Lsg. von 0,5 g NaHCO₃ in 20 ccm dest. W. in einem Autoklaven nach PARR mit O₂ von 30 at Druck verbrannt. Den hierbei entstehenden Halogenwasserstoff läßt man von der NaHCO₃-Lsg. absorbieren. In dieser bestimmt man dann den Halogengeh. nach VOLHARD oder MOHR. Meist handelt es sich dabei um Cl, wird jedoch ein anderes

Halogen oder ein Gemisch von mehreren vermutet, so ist eine zweite Probe in derselben Weise zu verbrennen u. darin das Halogen, wie üblich, qualitativ zu ermitteln. Zur Best. des Typs der zugesetzten Halogenverb. geht man von der Tatsache aus, daß Kochen mit alkohol. nKOH alle Halogen-KW-stoffe zers. mit Ausnahme derjenigen, in denen das Halogen unmittelbar an einen arom. Ring gebunden ist. Ausgenommen sind die Jodverb. mit COOH- oder Aldehydgruppe in o-Stellung zum Jod. Hierzu werden 8 ccm Mineralöl mit 8 ccm nNaOH genau 5 Min. im Wasserbade erhitzt, mit verd. HNO₃ angesäuert, bis zu völliger Klarheit filtriert u. 0,5 ccm 0,05nAgNO₃ zugesetzt. Bei Ggw. beider Arten von Halogenverb. im Mineralöl wird so lange mit n. alkohol. KOH am Rückflußkühler gekocht, bis der Halogengeh. konstant bleibt. Dieser stellt dann den Geh. an direkt an einen arom. Ring gebundenem Halogen dar. Zur Identifizierung der zugesetzten Halogenverb. wird ein *Thioharnstoff-Pikrinsäure-Komplex* gebildet u. dessen F. bestimmt. Vermutet man die Ggw. mehrerer Halogenverb., so zerlegt man das Gemisch zuvor zweckmäßig in mehrere Fraktionen, in denen einzeln die Identifizierungen vorgenommen werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 13, 69—70. 15/2. 1941. Chicago, Ill., Pure Oil Co.) KALIX

△ **Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Sam L. Bishkin**, *Brechen von Wasser-in-Öl-Emulsionen*. Als Demulgierungsmittel in Erdölraffinerien verwendet man Sulfonierungsprod. von ungesätt. Erdöl-KW-stoffen oder ihre Alkalisalze in einer Menge von 1 (Teil) auf 5000 der Emulsion. — Säureschlamm von Spaltbenzinen wird hydrolysiert. Die erhaltenen KW-stoffe werden fraktioniert dest., wobei eine stark ungesätt. Fraktion abgetrennt wird. Eine derartige Fraktion hat z. B. folgende Daten: D^{15,5} = 0,953; Farbe nach ROBINSON 7^{1/2}; Trocknungszeit 4—8 Stdn., SZ. 0,07; S-Geh. 1,1% u. JZ. 142. Diese ungesätt. Fraktion wird vorzugsweise mit Chlorsulfonsäure sulfoniert. (A. P. 2 374 917, ausg. 1/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3659.) SCHWECHTEN

△ **Petrolite Corp. Ltd.**, übert. von: **Melvin De Groot**, **Bernhard Keiser** und **Arthur F. Wirtel**, *Demulgierungsmittel*. Man verwendet hierfür Ester, die durch Umsetzen von geblasenem *Ricinusöl* mit *Oxyessigsäure* hergestellt sind. Nach A. P. 2 375 53- verwendet man für diesen Zweck das Umsetzungsprod. aus geblasenem, dehydratisiertem *Ricinusöl* mit *Oxyessigsäure*. Das oxacetylierte Prod. eignet sich auch als *Plastifizierungsmittel*. (A. PP. 2 375 530 u. 2 375 531, beide ausg. 8/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3658.) SCHWECHTEN

△ **Petrolite Corp. Ltd.**, übert. von: **Melvin De Groot** und **Bernhard Keiser**, *Ester von oxacylierten Harnstoffen*. Polycarbonsäureester von oxacylierten Harnstoffen werden in der Weise erhalten, daß man einen substituierten Harnstoff, wie *Diamyl-, Dicyclohexyl-, Dibenzyl- oder Diphenylharnstoff*, mit einem Ester aus einem kurzkettigen aliph. Alkohol u. einer seifenbildenden Oxyfettsäure, z. B. *Äthylricinoleat, Äthyl-oxysearfat oder Äthyl-dioxysearfat*, umsetzt, worauf eine weitere Umsetzung mit einem Ester einer 2bas. Säure, wie *Phthal-, Adipin- oder Azelainsäure*, erfolgt. Man kann auch Harnstoff oder die vorstehend genannten substituierten Harnstoffe mit einem Alkylenoxyd umsetzen, hierauf die Rk. mit einem Ester einer seifenbildenden Säure vornehmen u. schließlich mit dem Dicarbonsäureester umsetzen. Die Prodd. eignen sich als *Demulgatoren*. (A. P. 2 375 533, ausg. 8/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3548.) SCHWECHTEN

○ **Sinclair Refining Co.**, New York, übert. von: **William B. Chenault**, **Wellsville, N. Y.**, und **Albert E. Miller**, **Westfield, N. J.**, V. St. A., *Entfärben von Mineralöl* durch Erhitzen mit einer reaktivierten Entfärbungserde, die mit Naphtha durchfeuchtet war u. die eine geringe Menge eines Farblösungsm. enthält, welches flüchtiger als die Naphtha ist u. welches befähigt ist, die in der Entfärbungserde bei der Raffination von Mineralöl aufgenommenen u. enthaltenen Farbstoffe aufzunehmen. Das Erhitzen geschieht bei 200 bis etwa 450° F (93 bis etwa 232° C), u. zwar so hoch, daß das Farblösungsm. nahezu vollständig verdampft. Die verbrauchte Entfärbungserde wird zunächst mit Naphtha gewaschen u. dabei von dem anhaftenden Öl befreit, u. dann wird die entölte Erde mit einem farbstofflösenden Lösungsm. extrahiert. Schließlich wird die Erde wieder mit Naphtha gewaschen u. dabei von dem anhaftenden Farbstofflösungsm. größtenteils befreit. — Zeichnung. (A. P. 2 321 460 vom 6/11. 1941, ausg. 8/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 8/6. 1943.) M. F. MÜLLER

○ **Lummus Co.**, übert. von: **Wheaton W. Kraft**, **New York, N. Y.**, V. St. A., *Destillieren von Kohlenwasserstoffen*. Zur Kondensation der beim Fraktionieren unter Überdruck von KW-stoffen, bes. Rohpetroleum, übergelassenen Dämpfe werden diese zunächst durch Abkühlen einer teilweisen Kondensation unterworfen. Das Kondensat wird von den nicht kondensierten Gasen u. Dämpfen getrennt u. teilweise als

Rücklauf für die Fraktionierung verwendet. Der andere Teil des Kondensats wird mit den nicht kondensierten Gasen u. Dämpfen vereinigt u. danach soweit abgekühlt, daß eine vollständige Kondensation der Dämpfe eintritt u. die Gase von dem Kondensat absorbiert werden. — Zeichnung. (A. P. 2 315 122 vom 28/2. 1938, ausg. 30/3. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 30/3. 1943.) M. F. MÜLLER

○ **Socony-Vacuum Oil Co., Inc.**, New York, übert. von: Vladimir A. Kalichevsky und George F. Hornaday, Woodbury, N. J., V. St. A., *Umwandlung von Petroleumkohlenwasserstoffen* durch Verdampfen von hochsd. KW-stoffen ohne Cracking während des Erhitzens u. durch Überhitzen der Dämpfe auf eine Temp., bei der eine Cracking stattfindet, wobei aber während des Erhitzens keine Cracking eintreten soll. Die Dämpfe der hochsd. KW-stoffe werden nach Zusatz einer geringen Menge NH_3 mit einem Crackkatalysator, der aus einer tonähnlichen M. besteht, zusammengebracht, u. dabei wird Gasolin gebildet. Daneben wird eine Fraktion von schwererem Öl von Leichtgasölnatur gewonnen, die eine höhere Octanzahl besitzt. (A. P. 2 321 604 vom 22/12. 1939, ausg. 15/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 15/6. 1943.) M. F. MÜLLER

△ **American Lecithin Co.**, übert. von: Percy L. Julian und Edwin W. Meyer, *Schmieröle*. In Schmierölen für Hochdruck-Verbrennungskraftmaschinen wird die Lackblgd. durch Zusatz kleiner Mengen einer Mischung aus *Sojabohnenphosphatiden* (I) u. *Sojabohnenöl*, das ein die Emulsionsblgd. verhinderndes Mittel enthält, vermieden. I verhindert die Lackblgd., hat aber den Nachteil, daß beim Zusammentreffen des I enthaltenden Schmieröls mit W. unerwünschte, sehr beständige Emulsionen entstehen. Dies wird dadurch verhindert, daß man eine Emulsion, die etwa 50% W., 32,5% I u. 17,5% Öl enthält, mit einem sauer reagierenden Stoff behandelt, z. B. *Mineral-, Sulfo-* oder *Fettsäuren* oder *Säurechloride*. Der Zusatz dieser Stoffe erfolgt in einer Menge, daß ein p_{H} von etwa 2 erreicht, worauf das Prod. getrocknet wird. Die Säuren oder die gleichfalls verwendbaren Aminosäuren, Eiweißstoffe, z. B. Gelatine, werden gleichmäßig mit der wasserfreien Ölphosphatidmischung gemischt, vorteilhaft bei 80°. (A. P. 2 374 682, ausg. 1/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3660.) SCHWECHTEN

△ **James B. Mullin**, *Plastische bituminöse Masse*. Eine nichtkriechende, wetterbeständige, bituminöse plast. M. wird durch sorgfältig geregelte Fällung bestimmter Koll. in der wss. Phase einer Bitumenemulsion hergestellt. Zu 50—60 (Teilen) eines natürlichen emulgierbaren Asphalts werden 50—35 einer 0,1—2% ig. Alkalilsg. zugesetzt, worauf das Gemisch in üblicher Weise emulgiert wird. Ein stabilisierendes Koll., z. B. Casein, wird in einer Menge von 0,5% zugefügt. Man rührt, um das Koll. in der wss. Phase zu verteilen. Nun versetzt man mit einer Säure oder einem Schwermetallsalz als Fällungs- bzw. Gelbildungsmittel in einer Menge von 0,1—2%. Die Mischung verdickt sich bis zu einer salbenförmigen Konsistenz u. bildet eine M., die sich leicht verteilen läßt, ohne daß sie an der Maurerkelle haftet. *Casein, Quebracho, Blut* oder *Eiweiß* werden bevorzugt als Koll. verwendet. Wenn das für die Gelblgd. gewählte Salz bzw. die Säure eine Fällung gibt, wenn 40 Vol.% einer starken Lsg. dieser Stoffe einer 2% des gewählten Koll. u. 1% Na_2CO_3 enthaltenden Lsg. zugesetzt werden, so eignet sich das Gelatinierungsmittel für das betreffende Kolloid. Das plast. Erzeugnis dient zum *Ausbessern* von *Dächern*, zum *Wasserfestmachen* von *Ziegel-* oder *Betonwänden* u. zum *Schutz* von *Isolierüberzügen*. (A. P. 2 376 447, ausg. 22/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3700.) SCHWECHTEN

△ **Herules Powder Co.**, übert. von: Robert W. Martin, *Wässrige Bitumenemulsionen*. Kiefernholzspäne werden mit Baumharz getränkt u. mit wss. Alkalilsg. bei 240—330° unter Druck behandelt. 0,75—0,5% des hierbei erhaltenen Harzes in W. verwendet man zum Emulgieren von geschmolzenen Bitumina u. Asphalten. (A. P. 2 376 498, ausg. 22/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3660.) SCHWECHTEN

△ **Standard Catalytic Co.**, übert. von: August Holmes, *Asphaltbindemittel*. Das Bindevermögen von Asphalt gegenüber feuchten Gesteinsteilen u. die Beständigkeit gegen die Einw. des W. werden verbessert, wenn der Asphalt *Oleylamin* enthält. Die maximale Wrkg. wird bei Verwendung eines 2,5% dieses Amins enthaltenden Asphalts erzielt. Jedoch wird das Adhäsionsvermögen auch bei Verwendung größerer Mengen nicht verändert. Das Bindevermögen wird bes. für saure Gesteinsteile u. für Straßendecken in feuchter Atmosphäre verbessert. (A. P. 2 375 653, ausg. 8/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3646.) SCHWECHTEN

XXI. Leder. Gerbstoffe.

Hoke S. Greene und Robert M. Lollar, *Schutzstoffe in Lederpflegemitteln für das Heer*. Das Lederfett bestand aus 50(%) Rindertalg, 40 Klauenfett, 9 amorphem Mineralwachs u. 1 Al-Stearat. Es enthielt zum Schutz des Leders gegen Stockflecke u. Schimmel fungicide Stoffe u. wurde bes. für Schuhoberleder verwendet. Da chromogegerbtes Leder einen hohen Fettgeh. besitzt u. infolgedessen eine geringere W.-Absorption, ist das Schuhoberleder des amerikan. Heeres gegen Stockflecke ziemlich widerstandsfähig. Außerdem ist genarbtetes Leder gewöhnlich widerstandsfähiger als Leder, bei dem die Fleischseite nach außen liegt. Als fungicid wirksam erwies sich ein Gemisch von 0,8(%) *p*-Nitrophenol, 0,8 *p*-Chlor-*m*-xylenol (oder als Ersatz *Pentachlorphenol*) u. 0,8 *Tetrachlorphenol*. Dies Gemisch schützte die Narbenseite des Leders länger als 9 Wochen gegen Stockflecke u. Schimmel (hauptsächlich *Aspergillus*- u. *Penicillium*-arten) u. die Fleischseite des Leders 5 Wochen lang. Eine Reizwrkg. auf die Haut übte das fungicidhaltige Lederfett nicht aus. (J. Amer. Leather Chemists Assoc. 39, 209—18. Juni 1944. Cincinnati, O., Univ.) BARZ

Robert M. Lollar, *Toxizitätsprüfungen an fungicidhaltigem Leder*. Unters. an Hunden u. Pferden mit Leder, das als Schutz gegen Stockflecke u. Schimmel fungicide Substanzen enthielt. Leder mit einem Geh. von 0,25—0,50% *Pentachlorphenol*, *p*-Nitrophenol, *Salicylanilid*, *Chlor-symm.-xylenol*, 2,4,5-*Trichlorphenol*, *Tetrachlorphenol*, 2-Mercaptobenzthiazol, 5,5'-*Dichlor-2,2'*-dioxydiphenylmethan oder Gemischen dieser Stoffe zeigte keine tox. Reizwrkg. bei den genannten Versuchstieren u. hatte dennoch eine gute fungicide Wirkung. — 2 Tabellen. (J. Amer. Leather Chemists Assoc. 39, 203—09. Juni 1944. Cincinnati, O., Univ.) BARZ

Vl. Nemeč, *Eine topographische Untersuchung von Rinderhäuten*. Krit. Betrachtung der tschechoslowak. u. der anderen bis jetzt bekannten u. gebräuchlichen Methoden zur Probenahme von Häuteteilen zwecks physikal. u. chem. Beurteilung der durchschnittlichen Lederqualität. Von den offiziellen Methoden der 3 internationalen Organisationen der Lederchemiker (I. V. L. I. C., I. S. L. T. C., A. L. C. A.) hält Vf. die Meth. der I. V. L. I. C. für die beste, in der die ursprünglich schwed. gute Meth. aufgegangen ist u. der die tschechoslowak. Methoden meist recht nahe kommen. — 6 Abb. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 24, 243—48. Juli 1940.) BARZ

XXIV. Photographie.

W. T. Hanson jr., *Die Körnigkeit des entwickelten Bildes*. Bei mittlerer D. der Schwärzung ($d \sim 0,3$) ist die Körnigkeit am stärksten. Wenn jedoch alle Körnigkeitsmessungen bei gleicher Helligkeit vorgenommen werden, so steigt der d -Wert für die maximale Körnigkeit mit der Helligkeit, so daß schließlich die Körnigkeit mit d zunimmt. Die Körnigkeit ist auch von der Natur des Entwicklers abhängig u. von dem γ -Wert, bis zu dem entwickelt wird. Da das Arbeiten mit Feinkornentwicklern in großem Maßstabe mit vielen Schwierigkeiten verbunden ist, entwickelt man zur Erzielung feinkörniger Bilder die Negative zu einem niedrigen γ -Wert u. die Positive zu einem erheblich höheren. Negativfilm wird bis zu einem γ -Wert von 0,6—0,7, Positivfilm dagegen zu einem γ -Wert von 2 oder höher entwickelt. Die Körnigkeit wächst auch mit der Zahl der Kopien, so daß Kopien von Duplikatnegativen körniger sind als solche von Originalnegativen. Grobkörnige Negative zeigen ferner noch den Nachteil, daß beim Kopieren eine stärkere Lichtstreuung stattfindet, worunter die Bildschärfe leidet, daß darin die „Randwrkkg.“ des Entwicklers, z. B. der EBERHARDT-Effekt, stärker auftreten u. daß sie schließlich eine viel geringere Auflösungsfähigkeit für Details haben als feinkörnige. Diese Tatsachen müssen vor allem bei der wissenschaftlichen Photographie streng beachtet werden. (Amer. Photogr. 36, Nr. 5, 26—28. Mai 1942.) KALIZ

J. I. Crabtree, L. E. Muehler und H. D. Russell, *Neues Unterbrecherbad und neue Fixierbäder und Auffrischlösungen*. II. Mitt. *Fixierbäder*. Die härtende Wrkg. der mit Borsäure u. Essigsäure angesetzten Härtefixierbäder kann keinesfalls durch Erhöhung der in den Vorschriften angegebenen Säuremengen verstärkt werden. Die neuen Schnellfixierbäder *Kodak F-7* u. *Kodak F-8* zeichnen sich durch einen hohen Geh. an $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ u. durch einen Zusatz von NH_4Cl aus. *F-7* enthält bereits das Härtemittel, zu *F-8* muß es erst zugegeben werden. *F-7* ist bes. für Negativfilme im Maschinenbetrieb geeignet. Es folgen Herstellungsrezepte für die Fixierbäder *F-7* u. *F-8*. Die Zugabe von NH_4Cl zu den Bädern beeinträchtigt etwas ihre härtenden Eigg., der *F.* der damit behandelten Schichten ist meist um 10—30° F (6—17° C) niedriger als bei den ohne NH_4Cl behandelten Schichten (Tabelle mit vielen Ff. im Original). Auch

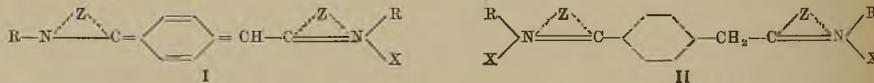
bei diesen neuen Fixierbädern muß die Acidität konstant gehalten werden, da die härtende Wrkg. sonst viel eher als die fixierende nachläßt. Zur Prüfung auf nachzufüllende Säure ist die „Kodak-Testlg. A für Unterbrecher“ zu verwenden. Zum Ansäuern dürfen nur 28%ig. Essigsäure, 5%ig. H₂SO₄ oder NaHSO₄ gebraucht werden, nicht Citronen- oder Weinsäure, da diese die härtende Wrkg. beeinträchtigen, ebenso nicht NaHSO₃, da es für diesen Zweck nicht sauer genug ist. Ergänzung des Thio-sulfats u. des Härtemittels im Fixierbad ist prakt. nur dann durchführbar, wenn gleichzeitig Einrichtungen für eine laufende Analyse u. Entsilberung vorhanden sind. (Amer. Photogr. 36, Nr. 5. 12—14. Mai 1942. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labor.)

KALIX

J. I. Crabtree, G. T. Eaton und L. E. Muehler, *Prüfung der Bestimmungsmethoden für Natriumthiosulfat*. Die für die Prüfung des Geh. an Na₂S₂O₃ (I) in Photographien auf Film u. Papier nach dem Fixieren u. Auswässern bekannten Verff. werden ausführlich beschrieben (28 Literaturangaben) u. von den Vff. krit. nachgeprüft. Die Konz. von I im letzten Washwasser (a), die Konz. im Abtropfwasser (b) u. der I-Geh. in der Schicht (c) wurden festgestellt. Es wurde gefunden, daß die Bestimmungen nach a u. b, bes. wegen Absorptionsvorgängen in der Schicht u. im Papierfz keinen sicheren Schluß auf die Menge des in der Schicht verbliebenen I zulassen, die für die Haltbarkeit des Bildes allein maßgeblich ist. Trotzdem können diese Verff. im laufenden Betrieb bei der maschinellen Fixierung (z. B. von Kinofilm) prakt. mit Erfolg angewandt werden, wenn die Ergebnisse mit vorher hergestellten Testproben von bekanntem I-Geh. verglichen werden. Leitfähigkeitsmessungen des Wasch- oder Abtropfwassers sowie Farb- u. Fällungsrrk. mit Chemikalien sind dazu gleich gut geeignet. Für die Prüfung gemäß c sind Tüpfelverff. auf der Schicht zu ungenau, weil die Flächeneinheit, mit der der aufgebrauchte Tropfen reagiert, nicht geregelt werden kann. Hierzu muß eine Probe des Materials von bestimmter Größe in die Prüflsg. vollständig eingetaucht werden. Am besten dazu geeignet ist die HgCl₂-Lsg. nach CRABTREE u. ROSS (vgl. J. Soc. Motion Picture Engr. 14, [1930.] 419), die 25 g HgCl₂ + 25 g KBr im Liter enthält. 10 ccm davon werden mit 1 sq. in. des zu prüfenden Materials in ein Reagensglas gebracht, u. es wird die entstehende Opaleszenz mit der einer Serie von Reaktionsgemischen mit bekanntem Geh. an I verglichen. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung $3 \text{HgCl}_2 + 2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{HgS} + 4 \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$, wobei sich ein weißer koll. Nd. bildet. Bei der Beurteilung, ob die Kopien genügend ausgewaschen sind, ist darauf zu achten, ob es Handelsprodd. sind, für die eine kürzere Lebensdauer vorgesehen ist, wie z. B. Kinofilme, oder Kopien für Archivzwecke, die eine möglichst unbegrenzte Haltbarkeit haben sollen. Für die letzteren ist ein Geh. von nur 0,005 mg I auf 1 sq. in. zulässig. (J. Soc. Motion Picture Engr. 42, 34—57. Jan. 1944. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.)

KALIX

△ Eastman Kodak Co., übert. von: Leslie G. S. Brooker und Robert H. Sprague, *Cyaninsensibilisatoren*. Es werden Farbstoffe von der allg. Formel I verwendet, worin



R eine Alkyl- oder Benzylgruppe, X ein Säureradikal u. Z die nicht metall. Atome bedeuten, die zur Bldg. eines Benzothiazol- oder Naphthiazolringes nötig sind. Sie werden durch Abspaltung der Säuregruppen aus diquaternären Verb. der allg. Formel II hergestellt. Auf diese Weise gewinnt man z. B. 3,3'-Diäthyl-8,11-vinylenthiadicyaniniodid, F. 225—227° Zers., Sensibilisationsmaximum 600 m μ , Sensibilisationsminimum 510 m μ ; 3,3'-Dimethyl-8,11-vinylenthiadicyaniniodid, F. 163—166° Zers., Sensibilisationsmaximum bei 560 m μ . Die Alkylgruppen können auch durch Isoamyl- oder β -Äthoxyäthylradikale vertreten sein, der Benzothiazolring durch einen 5-Chlorbenzothiazolring. (A. P. 2 356 445, ausg. 22/8. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39, [1945.] 1362.)

KALIX

△ Zeiss-Ikon A. G., *Herstellung von Halogensilberemulsionen*. Halogensilber bzw. ein Gemisch verschied. Arten von Halogensilber wird mit einem geeigneten Verdünnungsmittel zusammen geschmolzen u. dann abgekühlt. Die Schmelze wird fein zerkleinert u. das Verdünnungsmittel herausgelöst. Das Halogensilber wird dann in schichtbildenden Bindemitteln, wie z. B. Gelatine, dispergiert. (Belg. P. 447 814, Auszug veröff. 31/12. 1942. Ref. nach Chem. Abstr. 39, [1945.] 1363.)

KLIX