VIERTELJAHRESBAND

4. QUARTAL 1945

116. JAHRGANG

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

GEGRÜNDET 1830

1945

ZWEITES HALBJAHR
SEITE 933—1876
OKTOBER BIS DEZEMBER

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN 1948

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
w Gliwicach

P. 52/45/IIb

Herausgeber und für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. A. Simon, Dresden A 24, Abekenstr. 6; für den Verlag: Hans Kaesser, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Redaktionsbüro: Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 5979. Verlag: Akademie-Verlag GmbH. Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 426412 u. 426918. Postscheckkonto: Berlin 35021, Bestell- und Verlagsnummer dieses Vierteljahrsbandes: 1007/116/IV. Qu. Preis DM 55,—, zuzüglich Porto- und Versandkosten.

Druck: Julius Beltz, Langensalza. 57273/4022 – Nr. 1021. Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 196 der Sowjetischen Militärverwaltung in Deutschland.

Chemisches Zentralblatt

1945. II. Halbjahr | Nr. 15/16 | IV. Quartal

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

D. Jerome Fisher, *Herstellung von Krystallmodellen.* Vf. gibt für die Herst. von Pappmodellen vereinfachte Regeln, die auf der gnom. Projektion basieren. Das Verf. wird illustriert durch Einzelbeschreibungen über die Herst. von Chrysolith- u. Orthoklasmodellen. Die hier beschriebene Meth. kann leicht für Gruben- u. Strukturmodelle verwendet werden. (Amer. Mineralogist **26**. 718—21. Dez. 1941.) RÖSING

D. Jerome Fisher, *Herstellung von Krystallmodellen.* Vf. bringt zu seiner gleichnamigen Arbeit (vgl. vorst. Ref.) über die Herst. von Krystallmodellen eine ergänzende Mitteilung. (Amer. Mineralogist **28**. 54. Jan. 1943. Chicago, Ill., Univ.) RÖSING

G. N. Copley, *Isomeriemodelle.* Es wird gezeigt, daß sich die verschied. Arten von Stereoisomerie organ. Verbb. nicht nur mit Hilfe des „klass." Tetraedermodells, sondern auch mit Hilfe von Würfel, Oktaeder u. selbst mit zweidimensionalen Figuren wie schiefwinkligen Dreiecken veranschaulichen lassen. (Chem. and Ind. **60**. 631—35. 23/8. 1941.) KALIX

Carl Ellsworth Black III und **Malcolm Dole,** *Molekülmodelle mit ungehindertem Drehvermögen.* Es wird eine neue Art eines Molekülmodells beschrieben, bei dem die die Atome darstellenden Holzkugeln durch Druckknöpfe verbunden werden, welche ihre freie Drehbarkeit gestatten u. zugleich das ganze Modell fest zusammenhalten mittels Holzschrauben je in Pflock- u. Tüllenteil des Knopfes. Nähere Angaben zur Herst. solcher Modelle mit den richtigen tetraedr. Bindungswinkeln u. Abständen (1 Zoll des Modells = 1,7 Å Kernabstand) werden gemacht. Diese Modelle erleichtern nicht nur das Verständnis des strukturellen Aufbaus, sie ermöglichen auch das Studium der intramolekularen Bewegungen. (J. chem. Educat. **18**. 424—27. Sept. 1941.) METZENER

W. Langenbeck, *Einige einfache Demonstrationen zur Stereochemie.* Um zu zeigen, daß sich bei Spiegelbildisomerie das Modell des einen Antipoden mit dem Spiegelbild des anderen deckt, wird ein lichtdurchlässiger Spiegel, senkrecht mit seiner Fläche dem Hörer zugewandt, benutzt. Bei Beleuchtung von oben wird das eine Modell auf weißer Unterlage vor den Spiegel gebracht, während hinter ihm auf schwarzer Unterlage das Spiegelbild sichtbar wird, mit dem dann das Antipodenmodell zur Deckung gebracht werden kann. Ferner wird ein Verf. angegeben, die Projektionsformeln der Zuckerarten durch zeichner. Projektion des ringförmig gelegten KEKULÉ-Modells auf einem Papierzylinder zu erhalten. Schließlich wird die Form der verwundenen Fläche, auf der die Schwingungsrichtungen eines polarisierten Lichtstrahls in einer opt.-akt. Substanz liegen, an einem biegsamen, mit seinen Enden in Stativklemmen befestigten Papierstreifen demonstriert. (Chem. Techn. **17**. 33—34. 16/9. 1944.) METZENER

Oliver Grummitt, *Demonstration einer cis-trans-Umwandlung.* Empfehlung der Umwandlung des Dimethylmaleinats in Dimethylfumarat, um den Einfl. des Katalysators (Br + Licht) zu zeigen, u. Herstellungsvorschrift. (J. chem. Educat. **18**. 477. Okt. 1941. Cleveland, O., Univ.) METZENER

Charles M. Mason, B. W. Rosen und **R. M. Swift,** *Phasenregelversuche mit organischen Verbindungen.* Es wird die Aufnahme von Schmelzkurven binärer organ. Gemische statt der üblichen Metallmischungen empfohlen wegen der im Unterrichtslabor. leichter zugänglichen Schmelztemperaturen. (J. chem. Educat. **18**. 473—74. Okt. 1941. Durham, New Hampshire, Univ.) METZENER

Ward Byerly, *Graphisches Verfahren zur Herstellung binärer Systeme, die annähernd einem bestimmten Molbruch entsprechen.* Rechnungsparendes graph. Verf., um bei gewünschtem Molbruch die zu mischenden Mengen der Bestandteile zu erfahren. (J. chem. Educat. **18**. 465. Okt. 1941. Cedar Rapids, Iowa, Coe Coll.) METZENER

Welker Bechtel, *Ein verbesserter Apparat für Gasversuche.* Ein Gasentwicklungsapp. ist durch Dreiwegehahn verbunden einerseits mit einer Reihe Waschflaschen für die vorzuführenden Verss., andererseits mit einer gleichen Reihe für die Absorption des Gases, wenn die erste ausgetauscht wird. Der Gasraum des Entwicklungsgefäßes ist mit dem Hals des Tropftrichters verbunden, so daß der Druck in beiden sich ausgleicht

u. die Reaktionsfl. nicht zurückgedrängt werden kann. Als Beispiel werden Entw.- u. Vorführungsverss. mit Cl_2 angegeben. (J. chem. Educat. 18. 438. Sept. 1941.) Metzener

T. I. Williams, *Chromatographie.* Zusammenfassender Überblick unter besonderer Berücksichtigung der Erfordernisse des Unterrichts. (School Sci. Rev. 26. 154—60. Febr. 1945. Sir William Dunn School of Pathology, Oxford.) Winiker

Grant W. Smith, *Ein Vorführungsversuch zur Adsorption.* Durch Auftropfen von Metallamminkomplexlsgg. auf in einem geraden Trockenrohr untergebrachtes SiO_2-Gel wird die starke Adsorbierbarkeit der farbigen Ionen durch die Färbung des oberen Teils des Rohres u. durch das Ausbleiben der für die Metalle charakterist. Reaktionen in der abtropfenden Fl. gezeigt. (J. chem. Educat. 18. 432. Sept. 1941.) Metzener

Edward F. Jenkins, George E. Gabuzda und **H. Albert Saner**, *Vorführungsapparat für die ununterbrochene Herstellung von Kunstseide.* Es wird eine einfach aufzubauende Anordnung für die Herst. von Kunstseidefäden bis zu 40 m Länge mit einer Tragkraft von 100 g beschrieben mit Angaben über die Herst. der Schweitzerschen Lsg., der Koagulations- u. der Waschbäder. (J. chem. Educat. 18. 433—34. Sept. 1941.) Metzener

W. Trautmann, *Chemische Klein- und Behelfsversuche.* Vorschläge u. Vorschriften für die Ausführung von Demonstrationsverss. im Anfängerunterricht unter möglichst weitgehender Einsparung an Reagenzien u. Geräten. (Math. Naturwiss. Unterricht 1944. 83—90. Potsdam.) Erbe

E. F. Armstrong, *Chemie als Diener der Menschheit.* Vortrag. (J. Roy. Soc. Arts 93. 3—14. 24/11. 1944.) Erbe

Frank Benford, *Die Genauigkeit der allgemeinen physikalischen Konstanten.* Es werden die in einer Arbeit von R. T. Birge zusammengestellten allg. physikal. Konstanten der Jahre 1929 u. 1941 miteinander verglichen. Vf. weist bes. darauf hin, daß die Werte des Jahres 1941 zum Teil erheblich außerhalb der Grenzen liegen, die 1929 durch den bei den Messungen mutmaßlichen Fehler angegeben worden sind. Dies wird durch systemat. Fehler bei der Best. einiger grundlegender Konstanten hervorgerufen. Im folgenden eine Gegenüberstellung der Werte der wichtigen physikal. Konstanten nach Messungen in den Jahren 1929 u. 1941:

		1929	1941
Lichtgeschwindigkeit	c	2.99796 ± 4	2.99776 ± 4
Gravitationskonstante	G	6.664 ± 2	6.670 ± 5
Ideales Gasvolumen	V_0	22.4141 ± 8	22.4146 ± 6
Internationales Ohm	P	1.00051 ± 2	1.00048 ± 2
Gefrierpunkt	T_0	273.18 ± 3	273.16 ± 1
Joulesches Äquivalent (mech.)	J_1	4.1852 ± 6	4.1855 ± 4
Joulesches Äquivalent (elektr.)	J_{15}	4.1835 ± 7	4.1847 ± 3
Faradaykonstante (chem.)	F	96.494 ± 5	96.501 ± 10
Faradaykonstante (physik.)	F	96.489 ± 7	96.514 ± 10
Elementarquantum	e′	4.7700 ± 50	4.8025 ± 10
Spez. Ladung (spektroskop.)	e/m	1.7610 ± 10	1.7592 ± 5
Spez. Ladung (elektromagnet.)	ce/m	5.3034 ± 60	5.2736 ± 15
Planckscher Wirkungsquantum	h	6.5470 ± 80	6.6242 ± 24
Verhältnis elektr.-stat. zu elektr.-magnet. Einheiten	c′	2.99790 ± 10	2.99776 ± 4
Rydberg-Konstante	R_H	109677.758 ± 50	109677.581 ± 7
Loschmidtsche Zahl	N_0	6.0644 ± 60	6.0228 ± 11
Boltzmann-Konstante	K	1.37089 ± 140	1.38047 ± 26
Stefan-Boltzmann	σ	5.7139 ± 60	5.6728 ± 37
Wiensche Verschiebung	Λ	2.8836 ± 11	2.8972 ± 7
Erste Strahlungskonstante	c_1	4.9330 ± 60	4.9907 —
Zweite Strahlungskonstante	c_2	1.43170 ± 60	1.43848 ± 34

(Physic. Rev. [2] 63. 212.1/15. 3. 1943. Schenectady, N. Y., General Electric Co. Res. Labor.) Wittbrodt

Raymond T. Birge, *Erwiderung zu „Die Genauigkeit der allgemeinen physikalischen Konstanten".* (Vgl. vorst. Ref.). Vf. weist darauf hin, daß der Einfl. der systemat. Fehler bei der Best. der physikal. Grundkonstanten Gegenstand einer weitschweifigen Diskussion war. Er erwähnt, daß seit 1929 wesentlich mehr auf den Einfl. der systemat.

Fehler geachtet würde. Des weiteren berechtigte die Einführung der verschiedenartigsten Meßmethoden dazu, daß man den Werten, sowie den angegebenen Fehlern, der Zusammenstellung des Jahres 1941 wesentlich größeres Vertrauen als den Werten des Jahres 1929 schenken dürfe. (Physic. Rev. [2] 63. 213. 1/15. 3. 1943. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Physics.) Wittbrodt

J. Guzmán, *Periodische Tafel der chemischen Elemente.* Kurze vorläufige Mitteilung über eine neu konstruierte period. Tafel der chem. Elemente. Die Abszissen entsprechen den Z-Werten, die Ordinaten beginnen mit den Edelgasen u. werden als Nullwerte betrachtet. Einzeln aufgenommen sind die seltenen Erden. (An. Real Soc. españ. Física Quím. 35. ([5] 1.) 104—06. 1941. Madrid, Instituto Nacional de Física y Química.) Gottfried

J. Mattauch und **H. Ewald,** *Über eine neue Methode zur Messung relativer Häufigkeit von Isotopen. Die Isotopenverteilung und das Atomgewicht von Hafnium.* Das Mengenverhältnis zweier Isotope in einem Element wurde bisher entweder durch elektrometr. Messung der Ionenströme bestimmt oder durch Auswertung eines photograph. aufgenommenen Spektrums. Beide Methoden setzen die Konstanz der Ionenquelle während des Vers. voraus, die zweite außerdem noch, daß die Schwärzung der lichtempfindlichen Schicht genau dem Reziprozitätsgesetz folgt, was nicht stets der Fall ist. Es wurde deshalb eine verbesserte photometr. Meth. ausgearbeitet, die darin besteht, daß man zugleich mit dem zu untersuchenden Element das Massenspektr. eines Eichelements aufnimmt, mit dessen Hilfe für jede einzelne Aufnahme eine besondere Schwärzungskurve hergestellt wird. Nach diesem Verf. wurde Hf mit Os, Kr, Xe, Zn u. Hg als Eichelementen aufgenommen u. die prozentualen Anteile der Isotopen neu bestimmt. Sie betragen für die Massenzahl 174: 0,18%; für 176: 5,30%; für 177: 18,47%; für 178: 27,13%; für 179: 13,85%; für 180: 35,14%. (Naturwiss. 31. 487—90. 8/10. 1943. Berlin-Dahlem, KWI für Chemie.) Kalix

Groth, *Anreicherung des Kohlenstoff-Isotops ^{13}C nach dem Trennrohrverfahren unter hohem Druck.* Da nach der Theorie des Clusius-Dickels'schen Trennrohrverf. die charakterist. Trennlänge L bei konstanter Temp. u. bei Aufrechterhaltung des für jeden Druck günstigsten Rohrabstandes Δx_0 proportional $p^{-2/3}$ ist, erhält man bei erhöhtem Druck unter Berücksichtigung der genannten Bedingungen für Temp. u. für Δx_0 kleinere Trennlängen, d. h. größere Trennschärfen. Dabei bleibt die transportierte Menge gleich, weil der Transportfaktor druckunabhängig ist. Um diese Bedingung auszunutzen, wurde eine App. mit Ganzmetalltrennrohren aus Fe oder Ni gebaut, von denen das innere Rohr mit W.-Dampf unter erhöhtem Druck geheizt wurde. So wurde mit dem längsten bisher verwandten Trennrohr von 5,70 m Länge, dessen wirksame Länge infolge der wärmeleitenden Zentriereinrichtung auf 4,75 m herabgesetzt war, mit dem Rohrabstand von 3 mm statt des unter den herrschenden Bedingungen günstigsten Abstandes von 2,1 mm, bei der mittleren Temp. 374° absol. zwischen heißer u. kalter Wand, der Temperaturdifferenz 168° beim Methan in 18 Tagen in Übereinstimmung mit der Theorie eine Anreicherung des ^{13}C-Geh. auf das Vierfache der Ausgangskonz. erreicht. (Chem. Techn. 17. 29—31. 16/9. 1944.) Metzener

Kenneth L. Cook, *Die relative Häufigkeit der Isotopen von Kalium in pazifischen Kelpen und in Gesteinen verschiedenen geologischen Alters.* Massenspektrograph. wurde das Verhältnis $^{39}K/^{41}K$ in Gesteinen verschied. geolog. Alters vom frühen Präcambrium bis zum Tertiär sowie in verschied. Fossilien u. pazif. Kelpen bestimmt. Da bekannt war, daß Silicate vom Typ $R_2(Alkali)O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ gute Ionenaussender sind, wurden von den Gesteinen bes. die Mineralien Orthoklas, Mikroklin, Muskowit, Perthit u. Mikroklin-Perthit zur Unters. herangezogen. Die Asche der Kelpe hat einen K-Geh. von etwa 30%, von dem der größte Teil als KCl vorliegt. Zur Unters. wurde die Asche mit den dazu nötigen Mengen SiO_2 u. Al_2O_3 zusammengeschmolzen, um ein Silicat der obigen Zus. zu erhalten. Ganz allg. ergab sich, daß das Isotopenverhältnis, von geringen Schwankungen abgesehen, $14{,}12 \pm 0{,}28$ beträgt. — Die Versuchstechnik wird ausführlich beschrieben. (Physic. Rev. [2] 64. 278—93. 1/15. 11. 1943. Chicago, Ill., Univ., Ryerson Phys. Labor.) Gottfried

R. C. Geary, *Die Genauigkeit von Boyle's Beobachtungen über Druck und Volumen eines Gases.* Angeregt durch eine Bemerkung in dem Dictionary of National Biography, 2 (1908) untersucht Vf. die Genauigkeit der Messungen Boyles an Hand der Originalarbeit aus „Work", 1, 100 [fol. ed. 1744]) u. kommt zu dem Schluß, daß die auf 25 Meßpaaren beruhenden Beobachtungsergebnisse von einer solchen Genauigkeit waren, daß eine Fehlerrechnung überflüssig war. Die geringe Abweichung des Zahlenkoeffizienten in der gefundenen Gleichung ($-\log P = 1{,}00404 \log V + C$) von dem Wert 1 beweist das.

(Nature [London] **151**. 476. 24/4. 1943. Dublin, Statistical and Social Inquiry Society of Ireland.) Petters

R. Portillo und **J. G. Tanago**, *Potentiometrische Untersuchungen über komplexe Thiosulfate. Silber-Erdalkalithiosulfate.* Bei der potentiometr. Titration von SrS_2O_3- u. CaS_2O_3-Lsgg. mit $AgNO_3$ wurden die folgenden Komplexsalze nachgewiesen: $[Ag_2(S_2O_3)_2]Sr \cdot H_2O$, $[Ag_2(S_2O_3)_2]Sr_2 \cdot 6H_2O$ u. $[Ag_2(S_2O_3)_2]Ca \cdot 2H_2O$. (An. Real Soc. espaň. Física Quím. **35**. ([5.] 1.) 15—23. 1941. Madrid, Facultad de Farmacia, Labor. de Análisis Químico y Tecnica Física.) Gottfried

Louis E. Marchi, *Die Stereochemie der Koordinationszahl Acht. Berichtigungen.* Verbesserung einiger Irrtümer in der gleichnamigen Abhandlung des Vfs. (J. Amer. chem. Soc. **65**. [1943.] 329). (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1984. Nov. 1944. Dayton, O., Monsanto Chem. Co.) Behrle

R. Flatt, J. Wilhelm und **G. Burkhardt**, *Untersuchungen über Mischkrystallbildung in Lösungen.* I. Mitt. *Die Gewinnung homogener Mischkrystalle.* Um Mischkrystalle aus Lsgg. zu gewinnen, müssen besondere Maßnahmen getroffen werden, wenn man Mischkrystalle erhalten will, deren Zus. dem Gleichgewicht mit der überstehenden Lsg. entspricht. Vff. beschreiben hierfür ein neuartiges Verf. zur Erzeugung homogener Mischkrystalle, das auch gestattet, größere Mengen Mischkrystalle aus wenig Lsg. zu gewinnen unter Ausschaltung der Fehlerquellen, die dem üblichen Verf. anhaften. In der beschriebenen App. werden ca. 150—200 ccm Lsg. verwendet; zur Umkrystallisation gelangen 2—5 g. Da in den meisten Fällen die Krystalle nicht mutterlaugenfrei erhalten werden können, hat man beim Studium von Lösungsgleichgewichten die Krystalle samt der zurückgehaltenen Mutterlauge zu analysieren u. die Zus. der mutterlaugenfreien Mischkrystalle rechner. oder graph. zu ermitteln. Hierfür teilen Vf. ein algebraisches u. graph. Auswertungsverf. mit, um die Zus. der Bodenkörper von Mischkrystallen, die nicht mutterlaugenfrei zu erhalten sind, zu bestimmen. (Helv. chim. Acta **27**. 1600—04. 1/7. 1944. Bern, Univ., Chem. Inst.) Menzel

R. Flatt und **G. Burkhardt**, *Untersuchungen über Mischkrystallbildung in Lösungen.* II. Mitt. *Die Systeme $KCl + NH_4Cl + H_2O$, $KBr + NH_4Br + H_2O$, $KCl + KBr + H_2O$ und $NH_4Cl + NH_4Br + H_2O$ bei 25°.* (I. vgl. vorst. Ref.) Das von Vff. beschriebene Verf. zur Erzeugung homogener Mischkrystalle wurde für das Studium der Systeme (I) $KCl + NH_4Cl + H_2O$, (II) $KBr + NH_4Br + H_2O$, (III) $KCl + KBr + H_2O$, (IV) $NH_4Cl + NH_4Br + H_2O$ angewandt; die Ergebnisse werden mitgeteilt. Für diese Systeme wurden die Löslichkeitsdiagramme für 25° aufgestellt. Die Zus. der als Bodenkörper auftretenden Mischkrystalle ist in Abhängigkeit von der Lösungsmittelzus. angegeben. Im Syst. (I) treten zwei Arten von Mischkrystallen auf. Die einen sind kub. flächenzentriert (B_1-Typ, Steinsalz-Typ): KCl-Krystalle, die NH_4Cl unter Mischkrystallbldg. aufgenommen haben. Die anderen krystallisieren kub. innenzentriert (B_2-Typ, Caesiumchlorid-Typ): NH_4Cl-Krystalle mit eingebautem KCl. Von 26,6 bis 98,6 Mol-% NH_4Cl besteht eine Mischungslücke. Das Löslichkeitsdiagramm weist zwei Kurvenstücke auf, die sich im Zweisalzpunkt (25,8 Mol-% KCl, 74,2 Mol-% NH_4Cl, 6,67 Mol H_2O) schneiden. Syst. (II) zeigt ein gleichartiges Bild wie (I). Den beiden Krystalltypen B_1 u. B_2 sind zwei Kurvenstücke des Löslichkeitsdiagramms zugeordnet. Die Mischungslücke reicht von 50,4—98,3 Mol NH_4Br. Da im Syst. (III) KCl u. KBr gleiche Krystallgitter aufweisen, liefert es eine kontinuierliche Mischkrystallreihe. Die Löslichkeitskurve weist ein scharfes (aber kontinuierliches) Minimum bei 65,0 Mol-% KBr u. 8,95 Mol H_2O auf. Bei diesem Minimum hat der Bodenkörper die gleiche Salzzus. wie die Lösung. Bei dem Syst. (IV) besteht gleichfalls eine lückenlose Mischkrystallreihe. Das Minimum in der Löslichkeitskurve liegt bei 55,0 Mol-% NH_4Br u. 5,90 Mol H_2O. (Helv. chim. Acta **27**. 1605—10. 1/7. 1944. Bern, Univ., Chem. Inst.) Menzel

R. Flatt und **G. Burkhardt**, *Untersuchungen über Mischkrystallbildung in Lösungen.* III. Mitt. *Die Bildung ternärer Mischkrystalle im System $K^+ + NH_4^+ + Cl' + Br' + H_2O$.* (II. vgl. vorst. Ref.) Vff. stellen das vollständige Löslichkeitsdiagramm für das quaternäre Syst. $K^+ + NH_4^+ + Cl' + NO_3' + H_2O$ bei 25° auf, um einen Einblick in die Beziehungen zwischen der Zus. der Lsgg. u. dem Aufbau der Bodenkörper zu gewinnen, In diesem Syst., das als reziprokes Salzpaar $KCl + NH_4NO_3 = KNO_3 + NH_4Cl$ betrachtet werden kann, sind tern. Mischkrystalle zu erwarten, in denen stets alle vier Ionenarten des Syst. zugegen sind. Auf Grund der Kenntnisse der vier Randsysteme waren einfache Verhältnisse vorauszusehen. Die Unters. zeigte, daß das Löslichkeitsdiagramm nur aus Feldern besteht, denen zwei Mischkrystalltypen zugeordnet sind. Eine Zweisalzlinie verläuft vom Zweisalzpunkt des Randsyst. $KCl + NH_4Cl + H_2O$ quer durch das Gesamtsyst. zum Zweisalzpunkt des Randsystems $KBr +$

$NH_4Br + H_2O$. Die Bodenkörper, die mit den Zweisalzlsgg. im Gleichgewicht stehen, wurden nach dem früher beschriebenen Verf. (vgl. vorvorst. Ref.) einzeln hergestellt u. analysiert. Eine große Zahl Löslichkeitsvers. wurde durchgeführt, um die Lage der Zweisalzlinie genau festzulegen. Das Löslichkeitsdiagramm wird diskutiert, u. theoret. Betrachtungen werden über die Beziehungen zwischen den Eigg. der Ionen u. dem Löslichkeitsdiagramm, sowie über den Einfl. der „Ionenunordnung" der Lsg. auf die Bodenkörperzusammensetzung angestellt. (Helv. chim. Acta 27. 1611—21. 1/7. 1944. Bern, Univ., Chem. Inst.) Menzel

R. Fricke, *Eigenschaften und Auswirkungen aktiver fester Stoffe und Oberflächenchemie.* (60. Mitt. *über aktive feste Stoffe.*) (58. vgl. C. 1944. II. 618.) Feste Stoffe mit stark gestörter Krystallstruktur oder stark vergrößerter Oberfläche zeigen gegenüber n. ausgebildeten Krystallen aus dem gleichen Material nicht nur erheblich abweichende physikal. Eigg., sondern auch Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit, teilweise sogar im spezif. chem. Verhalten. Vf. führt eine große Anzahl Beispiele dafür an (112 Literaturangaben), die alle unter dem Gesichtspunkt der „Oberflächenaktivität" betrachtet werden u. bisher auf verschied. Weise erklärt wurden. Auch zahlreiche Widersprüche in den Ergebnissen physikal.-chem. Messungen konnten dadurch beseitigt werden. (Naturwiss. 31. 469—82. 8/10. 1943. Stuttgart, TH, Labor. für anorgan. Chemie u. anorgan.-chem. Technol.) Kalix

J. Wm. Vogt und **Lyman J. Wood**, *Eine Studie über einige Reaktionen zwischen trockenen anorganischen Salzen.* VI. Mitt. *Das reziproke System CsCl + KBr ⇌ CsBr + KCl unterhalb der Schmelztemperatur.* (V. vgl. Link u. Wood, J. Amer. chem. Soc. 62. [1940.] 766; C. 1941. I. 2363.) In der äquimolaren Mischung von CsCl u. KBr bildet sich nach 3tägigem Erhitzen auf 477° ein Gleichgewicht aus: CsCl + KBr ⇌ CsBr + KCl. Ein Gleichgewicht derselben Zus. ergibt unter gleichen Bedingungen eine äquimolare Mischung von CsBr u. KCl. Die Zus. der Mischungen im Gleichgewicht wird nach der Meth. der Röntgenstrahlenkrystallanalyse bestimmt. Das Gleichgewicht läßt sich in quantitativer Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz durch Zugabe von CsCl oder KBr zur äquimolaren Mischung von CsCl u. KBr nach rechts, durch Zugabe von CsBr oder KCl zur äquimolaren Mischung von Cs Br u. KCl nach links verschieben. Die Ergebnisse für dieselbe Rk. bei 400° sind gleichfalls mit dem Massenwirkungsgesetz in Einklang zu bringen, dennoch ist die quantitative Übereinstimmung nicht so gut wie bei der höheren Temperatur. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1259—62. Aug. 1944. St. Louis, Miss., St. Louis Univ.) Schöne

Richard L. Barrett und **William J. McCaughey**, *Das System CaO-SiO_2-P_2O_5.* Außer den in der Literatur bereits beschriebenen bin, Phasen enthält das Syst. CaO-SiO_2-P_2O_5 zwei neue tern. Phasen, Nagelschmidtit u. Silicocarnotit, die als Schlackenbestandteile bekannt geworden sind. Das Gleichgewichtsdiagramm stellt einige Merkmale von besonderem Interesse dar. Das Feld für Cristobalit ist sehr groß. Es gibt ein ausgedehntes Gebiet von fl. Unmischbarkeit, in dem sich 2 Fll. im Gleichgewicht mit Cristobalit bilden. In den 4 Phasen Calciumorthosilicat, Nagelschmidtit, Silicocarnotit u. Tricalciumphosphat, die ein bin. Syst. bilden mit dem ersten u. letzten als Endglieder, herrscht eine feste Lsg. vor. PO_4-Gruppen scheinen in den festen Phasen SiO_4-Gruppen zu vertreten. Doch befriedigen die Ergebnisse die Vff. nicht ganz, da das Magma immer Fluor- u. Hydroxylionen enthält, die die Gleichgewichtsbeziehungen in diesem Syst. ändern. Calciumorthosilicat kann bis zu 10% P_2O_5 in fester Lsg. enthalten, Nagelschmidtit zwischen 12% u. 24%. Mit wachsendem P_2O_5-Geh. nehmen Brechungsindizes u. Doppelbrechung ab. Nagelschmidtit: 7 $CaO \cdot 2SiO_2 \cdot P_2O_5$, zweiachsig, (+), parallele Auslöschung, $\alpha = 1{,}652$, $\gamma = 1{,}661$, opt. Winkel ca. 20°, Doppelbrechung ca. 0,004. Silicocarnotit: 5 $CaO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$, zweiachsig, meist (+), $\alpha = 1{,}632$, $\beta = 1{,}636$, $\gamma = 1{,}640$, 2 V nahe 90°. — Tricalciumphosphat: α-Form ist zweiachsig, (+), $\alpha = 1{,}588$, $\gamma = 1{,}591$, 2 V ca. 70°, bei ca. 1400° Umwandlung in β-Form, scheint ident. zu sein mit dem Mineral Whitlockit. Tetracalciumphosphat: zweiachsig, (+), $\alpha = 1{,}650$, $\beta = 1{,}651$, $\gamma = 1{,}656$, 2 V ca. 30°, polysynthet. Zwillinge charakteristisch. Calciumpyrophosphat: α- u. β-Form. Umwandlungstemperatur ca. 1150°, α-Form, zweiachsig, (—), $\alpha = 1{,}585$, $\gamma = 1{,}605$, kleiner bis mäßiger opt. Winkel. Pseudowollastonit: leicht zu unterscheiden durch hohe Lichtbrechung. CaP_2O_6: durch Erhitzen von $CaH_4(PO_4)_2 \cdot H_2O$ dargestellt, zweiachsig, (—), $\alpha = 1{,}578$, $\beta = 1{,}588$, $\gamma = 1{,}593$, 2 V ca. 60°. — Ein histor. Überblick schildert den Verlauf der bisher erzielten Ergebnisse. (Amer. Mineralogist 27. 680—95. Okt. 1942. Cleveland, O., Case School of Applied Science u. Columbus, O., State Univ.) Rösing

Jacob Q. Umberger und **Victor K. LaMer**, *Die Kinetik von durch Diffusion beherrschten Molekül- und Ionenreaktionen in Lösung, ermittelt durch Messungen der Fluorescenz-*

auslöschung. Bei außerordentlich schnellen Rkk., wie der Fluorescenzauslöschung durch Jodionen, ist der geschwindigkeitsbestimmende Prozeß die Diffusion der Reaktionsteilnehmer ineinander, wie sich aus der umgekehrten Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Viscosität des Mediums ergibt. In solchen Fällen kann man einen krit. komplexen Zwischenzustand zwischen den Reaktionsteilnehmern u. den Endprodd. annehmen, er ist aber nicht wesentlich zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit. Der von Brönsted postulierte prim. Salzeffekt ist kein Beweis für die Existenz eines geschwindigkeitsbestimmenden aktivierten komplexen Zwischenzustandes zwischen den Reaktionspartnern und -produkten, da er sich ebenso gut auch vom Standpunkt einer durch Stoßprozesse bewirkten Geschwindigkeit erklären läßt. Das Smoluchowskische Diffusionsmodell (Z. physik. Chem. 92. [1917] 129) zur Berechnung der Stoßzahl von Kolloidteilchen kann auf Teilchen von mol. Dimensionen ausgedehnt werden, wie sich aus der Übereinstimmung zwischen den experimentell gemessenen Geschwindigkeiten der Fluorescenzauslöschung u. den berechneten Stoßzahlen ergibt. In ihre Theorie der Fluorescenzauslöschung schließen Vff. Ladungs- u. Übergangseffekte ein u. wenden sie auf ihre neuen Auslöschungsdaten an, die sie mit einem speziell entwickelten Fluorimeter erhalten haben. Die Fluorescenzauslöschung, obgleich eine durch Diffusion bestimmte Rk., ist keine lineare Funktion von D, dem relativen Diffusionskoeffizienten von Auslöscher u. Gelöschtem, sondern $k_Q = 3\,P\,(1-\alpha)\,V\,(\tau_0 D/R^2 + \tau_0 D/R^2)/f$ für einen weiten Bereich. (V = Vol. in Liter/Mol der „Sphäre der effektiven Auslöschung"; τ_0 = mittlere Lebensdauer der angeregten Moleküle; f drückt den Einfl. von Ionenladungen aus u. $P(1-\alpha)$ ist die Wahrscheinlichkeit der Stöße, die Auslöschung zur Folge haben. R = Abstand zwischen den stoßenden Teilchen.) Der Brönstedsche Salzeffekt wurde durch Messung der Fluorescenzintensität von Fluorescein als Funktion der Ionenstärke durch Zugabe verschied. Mengen von KNO_3, einem Nichtauslöscher, geprüft. Es ergab sich für die Auslöschungskonstanten von Fluorescein u. Jodion die Gleichung $\log k_Q = R_{Q\mu=0} + 2{,}0\sqrt{\mu}/(1 + 2{,}4\sqrt{\mu})$. Die Selbstauslöschung der Fluorescenz erfolgt durch Zusammenstoß eines angeregten u. eines nichtangeregten Fluoresceinions, das dipol-induzierte Dipolkräfte besitzt. Jeder Zusammenstoß verursacht Auslöschung, d. h. $P(1-\alpha) \simeq 1$. Die Fluorescenzauslöschung des Jodions resultiert aus einem Zusammenstoß eines angeregten Fluoresceinions mit einem Jodion, das anteilige Elektronen- u. Elektronenübertragungskräfte (electron-transfer) aufweist. Auslöschung erfolgt ungefähr bei jedem 4. Zusammenstoß, d. h. $P(1-\alpha) \sim 1/4$. (J. Amer. chem. Soc. 67. 1099—1109. Juli 1945. New York, N. Y.) Menzel

F. H. Constable, *Über die scheinbare Aktivierungswärme und Oberflächenaktivität bei Oberflächenkatalysen über weite Temperaturbereiche.* Es wird der Zusammenhang der scheinbaren Aktivierungswärme mit der Wirksamkeit oberflächenaktiver Katalysatoren untersucht. Unter der Annahme, daß die Beschaffenheit des Katalysators stets unverändert bleibt u. die scheinbare Aktivierungswärme E_a ein Mittelwert verschied. zwischen festen Grenzen ε_1 u. ε_2 liegender Werte ist, werden die Gleichungen für die scheinbare Aktivierungswärme u. für den halben Wert der Oberflächenaktivität aufgestellt. In ihnen wird der Ausdruck $\frac{1}{h} - \frac{1}{RT}$ gleich λ gesetzt. (h = von der Beschaffenheit des Katalysators abhängige Konstante, R = 1,98 cal/Mol, T = absol. Temperatur.) Aus durchgeführten Rechnungen ergibt sich für λ = negativ (niedere Tempp.) ein in der Nähe der unteren Grenze ε_1 liegender Wert E_a sowie nur eine geringe Oberflächenaktivität; für $\lambda = 0$ ist E_a der genaue Mittelwert von ε_1 u. ε_2, u. die Aktivität ist schon viel größer; für λ = positiv (hohe Tempp.) nähert sich E_a einem Grenzwert (ε_2—h), ebenso nähert sich die Aktivität einem Grenzwert, der bei etwa $1/3$ liegt. Fall 2 ($\lambda = 0$) wird an katalyt. wirksamem Cu bei der Dehydrierung $C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$ untersucht. Bei Annäherung an die Werte von Fall 2 ist in graph. Darstellungen ein Unstetigwerden der Katalysatoren zu beobachten. Vf. stellt dann Vgll. seiner Berechnungen mit der von Cremer u. Schwab aufgestellten Formel an, die beide h in gewisse Grenzen verweisen. Es werden die Werte 1/h für die bei den Reaktionen $C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$; $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$ u. $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ verwandten Katalysatoren angegeben: Cu = 6,1—7,1·10^{-4}; Pt, Pd, Os, Ni = 1,0—1,3·10^{-4}; Sc_2O_3, Y_2O_3, Al_2O_3, In_2O_3, Ce_2O_3, La_2O_3 = 5,3—5,9·10^{-4}. Da bei Annäherung an die Werte für $\lambda = 0$ der Zustand des Katalysators sich zu ändern beginnt, bleibt bei schneller Einstellung der Änderung der beschriebene Vorgang auf die Werte für λ = negativ u. $\lambda = 0$ beschränkt. (Istanbul Üniv. fen Fak. Mecmuasi [Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul], Ser. A. 8. 112—19. April 1943. Istanbul, Univ., Inst. of Physical Chem.) Schwarzhans

Alfred Pongratz und **Kurt Scholtis,** *Zur Kenntnis der Theorie der katalytischen Oxydation in der Gasphase.* (Vgl. C. 1943. II. 2287). Die Red. von V_2O_5, das durch therm.

Zers. von Ammoniumvanadat im Luftstrom bei 330—340° hergestellt wurde, durch Naphthalin wird in N_2-Atmosphäre bei Tempp. bis zu 325° eingehend untersucht. Die hierbei erhaltenen red., schwarzen bis blauschwarzen Oxyde zeigen je nach den Versuchsbedingungen namhafte Unterschiede im V-Geh. u. der (röntgenograph. untersuchten) Krystallstruktur, obwohl sie sich äußerlich weitgehend ähneln. Die Best. des V-Geh. der Proben wird dadurch erschwert, daß sie neben adsorbiertem Naphthalin, das im Vakuum bei höherer Temp. ausgetrieben werden kann, größere Mengen organ. Substanzen enthalten, die weder ausgetrieben noch extrahiert werden können. Durch Mikroanalyse wird versucht, aus dem Verhältnis C/H die Struktur der absorbierten Verbb. zu rekonstruieren. Es ist wahrscheinlich, daß im red. Katalysator z. B. 2.3-Dioxynaphthochinon-(1.4) steckt. Der maximal erzielte Reduktionsgrad liegt etwa zwischen V_2O_4 u. V_2O_3, wobei allerdings Oxyde entstehen können, die auf einer Salzbldg. des Vanadylrestes VO mit sauren Komplexen wie etwa VO_3 beruhen. V_2O_5 reagiert auch bei Zimmertemp. nachweisbar mit Naphthalindampf, wie sich aus der Farbänderung des Oxydes sowie nach mehrtägiger Einw. auch analyt. nachweisen läßt. Beim isothermen Abbau von V_2O_5 bei 300° werden je nach der Herst. des benutzten Präp. Sauerstoffabgaben zwischen 0,3 u. 0,6% gefunden. Da die O_2-Abgabe auch bei längerer Versuchsdauer nicht ansteigt, wird angenommen, daß in der Hauptsache die akt. Bezirke der Oberfläche im Sinne der TAYLORschen Theorie den Sauerstoff liefern. Durch 2std. Erhitzen mit Luft lassen sich die therm. abgebauten Oxyde wieder in die Ausgangsphase zurückverwandeln. Eine Veränderung im Röntgendiagramm ist bei diesem Abbau noch nicht festzustellen. Die abgebauten Oxyde sind hygroskopisch. Das Abbaugleichgewicht $V_2O_5 \rightleftharpoons V_2O_{5-x} + O_x$ ist zur Deutung der katalyt. Oxydationswrkg. des V_2O_5 hinreichend. Die von anderen Autoren vorgeschlagene Deutung der Oxydationswrkg. wird kurz diskutiert. (Ber. dtsch. chem. Ges. 76. 1179—87. 1/12. 1943. Berlin-Dahlem, KWI für physikal. Chem. u. Elektrochem.) REITZ

P. Je. Krassnooschkin, *Über Ultraschallwellen in zylindrischen Röhren und die Theorie des akustischen Interferometers.* Vf. entwickelt eine mathemat. Theorie des Ultraschallinterferometers von PIERCE unter Berücksichtigung der Uneinheitlichkeit des akust. Feldes. Nach dieser Theorie lassen sich ältere Messungen besser wiedergeben, auch liefert sie eine bessere Formel zur Best. des Absorptionskoeffizienten. (Physic. Rev. [2] 65. 190—95. 1/15. 3. 1944. Moscow State Univ., U. S. S. R., Labor. of Oscillations, Physical Res. Inst.) MENZEL

W. H. Piele-Meier, *Ultraschallmessungen in Gasen.* Berichtet wird über die Geschwindigkeit u. die Absorption von Schallwellen in Gasen. Für trockenes CO_2 werden für den Temperaturbereich von 0—100° Kurven angeführt für die Geschwindigkeit von niederer u. der von hoher Frequenz als Funktion der Temperatur. Außerdem wird gezeigt, wie die die maximale Absorption bedingende Frequenz pro Wellenlänge abhängt von der Wasserdampfkonz. in dem CO_2 bei angenähert 1 at Druck. Für jede Konz. treten zwei verschied. Relaxationszeiten auf. Messungen an *He* hoher Reinheit ergaben, daß die spezif. Wärme gut mit dem theoret. Wert übereinstimmt u. daß ferner die Absorption besser übereinstimmt als frühere Ergebnisse. (Physic. Rev. [2] 64. 44. 1/15. 7. 1943. Pennsylvania State Coll.) GOTTFRIED

A_1. Aufbau der Materie.

Benjamin Liebowitz, *Entwicklung der elektromagnetischen Theorie für nichthomogene Räume.* Theoret. Abhandlung. (Physic. Rev. [2] 64. 294—301. 1/15. 11. 1943. New York, N. Y., Trubenizing Process Corp.) GOTTFRIED

R. Serber und S. M. Dancoff, *Meson-Theorie der Kernkräfte bei starker Kopplung.* Vff. entwickeln eine Theorie der Kernkräfte unter der Annahme starker Wechselwrkg. zwischen Kernteilchen u. Mesonenfeld. Zwei spezielle Arten von Mesonenfeldern werden behandelt: 1. skalares Feld geladener Teilchen, 2. pseudoskalares Feld ungeladener Teilchen. Sind die Abstände zweier Kernteilchen voneinander genügend groß, so ergibt die zweite Art Kräfte vom selben Typ wie nach der Meth. der Störungstheorie, also mit richtiger Spinabhängigkeit u. Austauscheigenschaft. Bei kleineren Abständen werden aber die Kräfte gewöhnliche (spinunabhängige). Vff. zeigen nun, daß es hier unmöglich ist, spinabhängige Kräfte zu bekommen, die auch für kleine Abstände gelten u. zugleich die vom Massendefekt des Deuterons geforderte Größe haben. (Physic. Rev. [2] 63. 143—61. 1/15. 3. 1943. Urbana, Ill., Univ.) WITTBRODT

J. M. Jauch, *Über die Mesonenfeld-Theorie des magnetischen Momentes des Protons und des Neutrons.* Es wird gezeigt, daß bei Einführung einer entsprechenden Begrenzung (λ-limiting process) zusammen mit den von DIRAC eingeführten Feldoscillatoren

zweiter Art (vgl. C. 1942. II. 1658) (negativer Energie) ein konvergentes Resultat für die magnet. Momente der schweren Teilchen erhalten wird, wenn man die pseudoskalare Theorie benutzt u. noch die Glieder zweiter Ordnung der Kopplungskonstanten berücksichtigt. (Physic. Rev. [2] **63**. 222. 1/15. 3. 1943. Princeton Univ.)
Wittbrodt

Thomas H. Osgood, *Physik im Jahre 1939.* Überblick über die wichtigsten Forschungsergebnisse der Physik in Amerika während des Jahres 1939. (J. appl. Physics **11**. 2—17. Jan. 1940. Ohio, Toledo Univ.) Menzel

Henry Margenau, *Die Kräfte zwischen Wasserstoffmolekülen.* Vff. berechnen quantitativ die gesamte Wechselwrkg., die einsetzt, wenn sich zwei Wasserstoffmoleküle nähern. Durch Vereinigung der Wechselkräfte, Quadrupolmomente u. der van der Waalsschen Kräfte ist es möglich, in fundamentaler Weise über Größe u. Gestalt der Moll. Rechenschaft abzulegen. Wegen der Kompliziertheit der Berechnung der Wechselkräfte wird eine einfache Zustandsfunktion des Wang-Typs in dieser Arbeit benützt, um die Ladungsverteilung innerhalb des Mol. darzustellen. Es werden Erklärungen über die Beziehung zwischen dem Molekülproblem dieser Arbeit u. dem entsprechenden Atomproblem (Wechselwrkg. zwischen Heliumatomen) gegeben. (Physic. Rev. [2] **64**. 131—47. 1/15. 9. 1943. New Haven, Conn., Yale Univ.)
Schöne

Harold O. Wyckoff und **J. E. Henderson**, *Die räumliche Asymmetrie der Cerenkow-Strahlung in Abhängigkeit von der Elektronenenergie.* Die im Jahre 1934 von P. A. Cerenkow entdeckte Strahlung, die entsteht, wenn sehr schnelle Elektronen ein durchsichtiges Medium durchqueren, ist in Abhängigkeit von der Energie der bombardierenden Teilchen untersucht worden. Es wurde gefunden, daß die Emissionsrichtung der Strahlung im Gebiet von 240—815 kV für Glimmer durch die von Frank u. Tamm vorgeschlagene Beziehung $\cos \Theta = 1/\beta n$ gegeben wird. Θ ist der Winkel zwischen der Strahlungsrichtung u. dem Elektronenstrahl, n ist der Brechungsindex vom Glimmer. — Beschreibung der Apparaturen u. der Ergebnisse. (Physic. Rev. [2] **64**. 1—6. 1/15. 7. 1943. Seattle, Wash., Univ. of Washington.) Plieth

T. N. Gautier, *Die Einzelstreuung von schnellen Elektronen in leichten Gasen.* Die Einzelstreuung von RaE-Elektronen in Luft, Wasserstoff u. Argon wurde studiert. Die Streuungswinkel lagen hauptsächlich zwischen 10^0 u. 30^0 u. die Anfangsenergien zwischen 200 kev u. der oberen Grenze des RaE-Spektrums. (Physic. Rev. [2] **63**. 456. 1/15. 6. 1943. Univ. of North Carolina.) Menzel

Paul C. Aebersold und **Gladys A. Anslow**, *Durch schnelle Neutronenstrahlen hervorgerufene Ionisation in Gasen.* Es wurde die durch einen gerichteten Strahl schneller Neutronen hervorgerufene Ionisation in 14 Gasen bei Drucken von 3 mm Hg bis 3 at untersucht. Als Neutronenquelle diente Beryllium, das durch beschleunigte Deuteronen bis zu 8 MEv in einem Cyclotron bombardiert wurde. Um γ-Strahlen auszuschalten, wurde der Strahl durch eine 3 cm breite Bleischicht gefiltert u. zum Richten durch einen Bleikanal geführt, der durch einen Wassertank ging u. gleichfalls mit Blei abgeschirmt war. Daß die Hauptionisation mit solch einer Einrichtung durch Neutronen ausgelöst wird, läßt sich schon allein aus der verschied. relativen Ionisation in den verschied. Gasen im Vgl. zu γ-Strahlen folgern. Außerdem ergaben Berechnungen nach zwei Methoden nur geringe Werte für den prozentualen Beitrag der gemessenen Ionisation durch γ-Strahlen. Durch Subtraktion dieses nicht großen Beitrages kann die Neutronenionisation allein berechnet u. in Beziehung gebracht werden zu Werten, die durch Kernzusammenstoß in Gasen durch elast. Streuung zu erwarten sind. Die Übereinstimmung mit dem Wirkungsquerschnitt von Dunning ist ausgezeichnet, ausgenommen für N_2 u. Ar, bei denen Zerfall durch Neutronenabsorption wahrnehmbar ist. Die Ergebnisse zeigen bes., daß die relativen Ionisationen in verschied. wasserstoffhaltigen Substanzen durch schnelle Neutronen auf Grundlage der elast. Neutronenstreuung recht genau berechnet werden können. (Bull. Amer. physic. Soc. **14**. 14. 8/2. 1939. California Univ.) Menzel

Morton Hamermesh und **Julian Schwinger**, *Die Streuung von Neutronen durch Wasserstoff- und Deuterium-Moleküle.* Vff. haben ihre Berechnungen für die Streuung von Neutronen durch Moll., wie sie von Schwinger u. Teller angegeben worden ist, auf einen weiteren Bereich von Neutronenenergien u. auf mehrere andere Übergänge ausgedehnt u. sie zu einer Analyse der experimentellen Ergebnisse von Dunning u. a. angewandt. Die gefundenen Daten, die mit einem Neutron-Proton-Streuwirkungsquerschnitt von $(20 \pm 2) \cdot 10^{-24}$ qcm in Übereinstimmung gebracht werden können, bestätigen das experimentelle Ergebnis. Gleichzeitige Übereinstimmung für ortho- u. para-H_2 kann aber nur erhalten werden, wenn eine Abweichung im therm. Gleichgewicht in

der Form einer verminderten Zahl von Neutronen unter ~0,01 Ev u. ein möglichst hoher Energie-„Stoß" angenommen wird. Der größere Wert des Neutron-Proton-Wirkungsquerschnittes vergrößert die elast. Streuung von para-H_2 u. macht ihn geeigneter zur Messung. Für die Streuung durch ortho- u. para-D_2 sind Berechnungen angestellt worden, wobei verschied. Werte der Streuamplituden für die Doppel- u. Quartettzustände angenommen wurden. Da aus solchen Messungen die Werte dieser Amplituden hergeleitet werden können, bilden sie so eine wichtige Quelle für die Kenntnis von Kernkräften. (Bull. Amer. physic. Soc. 14. 13. 8/2. 1939. New York Univ. u. Columbia Univ.) Menzel

S. Seely, W. H. Zinn und **V. W. Cohen**, *Die Streuung von D-D-Neutronen.* Vff. haben Messungen der totalen Streuquerschnitte für die 2,8 Mev-Neutronen aus dem D-D-Prozeß an einer größeren Anzahl von Elementen ausgeführt (vgl. Physic. Rev. [2] 53. [1938.] 921). Die Wirkungsquerschnitte variieren ganz unregelmäßig mit dem Atomgewicht. Auch für die 2,4 Mev-Neutronen sind die Wirkungsquerschnitte einiger Elemente gemessen worden. Sauerstoff bes. zeigte eine Änderung des Wirkungsquerschnittes mit der Änderung der Energie der einfallenden Neutronen. (Bull. Amer. physic. Soc. 14. 13—14. 8/2. 1939. Columbia Univ.) Menzel

Robert Weinstock, *Unelastische Streuung von langsamen Neutronen.* Wenn durch die Streuung eines Neutrons in einer polykrystallinen Materie die kinet. Energie des Neutrons sich nicht ändert, spricht man von elast., ist sie kleiner oder größer geworden, von unelast. Streuung. Die vorliegende Arbeit enthält unter Hinzufügen zur Theorie der elast. Streuung eine theoret. Behandlung von unelast. Prozessen. Die gesamten polykrystallinen elast. u. unelast. Streuungsquerschnitte werden mittels der Bornschen Annäherung unter Gebrauch der δ-Funktion von Fermi berechnet. Die numer. Berechnung für Eisen liefert einen unelast. Querschnitt, der von 0,006 bei $T = 0^0$ K bis zu 0,192 für eine Streuungstemperatur von 1000^0 K in Einheiten des „freien" elast. Kernstreuungsquerschnitts ansteigt. Der gesamte (elast. plus unelast.) Querschnitt bleibt für Streuungstempp. bis zu 250^0 K konstant, fällt aber von 0,97 bei $T = 0^0$ K auf 0,90 bei $T = 1000^0$ K ab. Näherungswerte bei hoher u. niedriger Temp. werden ebenfalls berechnet. Ein Vgl. der Ergebnisse für unelast. Streuung mit der Theorie der diffusen Streuung von Röntgenstrahlen, wie sie von Zachariasen entwickelt wurde, ist in den Grenzfällen, in denen sich die beiden Theorien überschneiden, erfolgreich. (Physic. Rev. [2] 65. 1—20. 1944. California, Stanford Univ.) Schöne

F. Bloch, M. Hamermesh und **H. Staub**, *Neutronen-Polarisation und ferromagnetische Sättigung.* Der Durchgang therm. Neutronen durch magnetisiertes Eisen ist in Abhängigkeit von der prozentualen Abweichung ε von der Sättigung u. der Dicke d der Probe gemessen worden. In Übereinstimmung mit der Theorie von Halpern u. Holstein wurde gefunden, daß die prozentuale, durch die Magnetisierung verursachte Zunahme der Durchlässigkeit gegeben ist durch: $(u^2p^2d^2)f(\lambda/\varepsilon d)$, wo u die Anzahl der Eisenatome in der Volumeneinheit bedeutet. Bezeichnet man den Wirkungsquerschnitt von Neutronen mit paralleler oder antiparalleler Richtung ihres Spins in bezug auf das Feld mit $\sigma_0 \pm p$, so ergibt sich für $p = 2{,}0 \pm 0{,}1 \cdot 10^{-24}$ qcm. Aus der Best. der Bezugsgröße λ, die sich zu $3{,}2 \pm 0{,}3 \cdot 10^{-3}$ cm ergab, lassen sich die linearen Dimensionen der Mikrokrystalle δ zu $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ cm berechnen. Bei einer Probendicke d von 3,8 cm wurde eine Durchlässigkeit von 8% beobachtet, für den Fall, daß die Magnetisierung sich nur noch um 0,25% vom Sättigungswert unterschied. Bei vollständiger Sättigung kann für dieselbe Dicke die Verdoppelung des Effektes erwartet werden. (Physic. Rev. [2] 64. 47—56. 1/15. 8. 1943. California, Stanford Univ.) Eder

E. F. Shrader, *Bestimmung des Kernspins für ^{37}Cl.* Der Kernspin des Chloratoms wurde durch Beobachtung der Linienintensitäten im Bandenspektr. der gleichkernigen zweiatomigen Moll. des Atoms bestimmt. Die Linien der geraden J-Werte zeigen eine von den ungeraden J-Werten verschied. Intensität, das Intensitätsverhältnis wird gegeben durch die Beziehung $(J + 1)/J$, wobei J der Kernspin des in Frage kommenden Atoms ist. Im Absorptionsbandenspektr. von Chlor wurde das Intensitätsverhältnis der Linien des $^{35}Cl^{35}Cl$-Mol. gemessen u. mit dem von Elliott gefundenen Wert verglichen. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung miteinander u. ergeben einen Wert von 5/2 für den Kernspin des ^{35}Cl. Linien des Mol. $^{37}Cl^{37}Cl$ wurden wegen der niedrigen Konz. von ^{37}Cl in diesem Gas nicht beobachtet. Mittels der Thermodiffusionsmeth. wurden 200 ccm Chlorgas, das 45% ^{37}Cl enthielt, gewonnen. Das Absorptionsspektr. dieses Gases zeigte Linien des $^{37}Cl^{37}Cl$-Mol. in der $1 \rightarrow 12$-Bande des $^1\Sigma Cl_2$-Bandensystems. Das Verhältnis der alternierden Intensitäten ergab sich für $(^{37}Cl)_2$ zu 1,28 gegenüber dem $(^{35}Cl)_2$ mit 1,26, also prakt. als gleich. Diese Verhältnisse wurden auf zwei Wegen berechnet. Die experimentellen Werte der Ver-

hältnisse sind infolge des Untergrundes, der den überlagerten Linien zugeordnet ist, niedriger als die wahren Werte, Es scheint daher, daß der Kernspin des ^{37}Cl der gleiche ist wie der des ^{35}Cl, nämlich 5/2, wie Elliott für ^{35}Cl bestimmte. (Physic. Rev. [2] 64. 57—59. 1/15. 8. 1943. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Physics Labor.)
Schikore

Ralph Atherton, *Bestimmung des Kernmomentes von Rubidium durch Resonanzstrahlung.* Eine Resonanzstrahlung des Rubidiums mit den Wellenlängen 4201,8 Å u. 4215,56 Å wurde in einem Wasserstoff-Rubidium-Entladungsrohr erhalten u. mittels Wollaston- u. Nicol-Prismen photographiert. Aus diesen Aufnahmen wurde der Prozentsatz der Polarisation berechnet u. mit den theoret. Ergebnissen verglichen, die auf den Kernmomentzuordnungen für Rubidium von Jackson beruhen. Die Übereinstimmung scheint innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen gut zu sein. (Physic Rev. [2] 64. 43. 1943. Miami Univ.) Schikore

L. F. Curtiss, Clark Goodman, Alois F. Kovarik, S. C. Lind, C. S. Piggot und **Robley D. Evans**, *Radioaktive Standardpräparate.* Vom „Committee on Standards of Radioactivity" beim National Res. Council der Vereinigten Staaten sind radioaktive Standardpräpp. hergestellt worden, die beim National Bureau of Standards in Washington aufbewahrt u. für Forschungszwecke ausgegeben werden. Es sind zur Zeit folgende Muster verfügbar: 1. Radiumlsgg. in 100 u. 5 ccm-Ampullen als Standards für die Ra-Emanation. Die ersteren enthalten 10^{-9} u. 10^{-11} g Ra, die letzteren 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0, 10, 20, 50 u. 100 Mikrogramm Ra zur Verwendung als Standards für γ-Strahlen. Die Lsgg. können nach Bedarf verd. werden. 2. Sublimiertes *Thoriumchlorid* $ThCl_4$ in zugeschmolzenen Flaschen zur Herst. von Th-Standardlösungen. — 3. *Radioaktive Mineralien.* Diese werden in 100 g-Mustern in einer Korngröße geliefert, die durch das 40-Maschen-Sieb noch hindurchgeht u. vom 100-Maschen-Sieb zurückgehalten wird. Es stehen 12 verschied. Muster von Mineralien mit bekanntem Geh. an radioaktiven Substanzen zur Verfügung, die als Vergleichsproben bei der Analyse radioaktiver Mineralien unbekannter Zus. verwendet werden sollen. (Rev. sci. Instruments 11. 205. Juni 1940. Cambridge, Mass., V. St. A., Massachusetts Inst. of Technology.)
Kalix

W. M. Schwarz und **M. L. Pool**, *Anwendung eines Massenspektroskops bei der Zuordnung künstlicher Radioaktivitäten.* Einwandfreie Zuordnung der Aktivitäten zu genauen Massenzahlen ist für eine Anzahl von Fällen selbst mit Hilfe wechselnder Beschußteilchen als auch auf Grund chem. Befunde sehr schwierig oder unmöglich. Daher wurde ein Massenspektrograph nach Nier der Anwendung auf künstlich radioaktive Proben angepaßt. Die Meth. wurde mit dem 12-Stdn.-radioaktiven Cu geprüft. Deuteronenbeschuß des Zr ergab zwei Halbwertzeiten von 23 Stdn. u. 18 Tagen, die in Ergänzung früherer Angaben zwei charakterist. γ-Strahlen-Energien von 1,1 bzw. 0,9 MeV aufweisen. (Physic. Rev. [2] 64. 43. 1943. Wisconsin Univ., Ohio State Univ.) Schikore

L. K. Hurst und **M. L. Pool**, *K-Elektronen-Einfang in radioaktivem Silber.* Das Versagen, Röntgenstrahlen zu finden, die für ^{106}Ag beim K-Elektronen-Einfang als Charakteristikum auftreten sollten, führte zu einer neuen Unters. der Radioaktivitäten von Silber. Der Beschuß von Rh, Pd u. Ag mit α, p, n u. d lieferte verschieden lange Zerfallszeiten im Silberanteil. Am besten ist die 8,2-Tage-Substanz zu erhalten, die durch die neue Rk. $^{103}Rh\alpha$, $n^{106}Ag$ entsteht. Dabei ergaben sich Resultate, die den sicheren Beweis für K-Elektronen-Einfang liefern. Es wurden Röntgenstrahlen von 0,59 Å beobachtet, welche in der Nähe der Kα-Röntgenstrahlen von Pd liegen. Das aktivierte ^{106}Pd emittiert einen γ-Strahl von 1,07 MeV. Elektronen von relativ geringer Intensität mit 0,74 MeV sind Compton-Rückstößen zuzuschreiben. β-Strahlen wurden nicht beobachtet. Elektronen mit sehr geringer Energie, die von einer Fluorescenz begleitet wurden, traten näherungsweise in der erwarteten Menge auf. Das Ionisierungsverhältnis von Röntgenstrahlen zu γ-Strahlen zeigt, daß für jeden K-Einfang ein γ-Strahl emittiert wird. (Physic. Rev. [2] 65. 60. 1/15. 1. 1944. Ohio State Univ.) Schöne

Franklin Miller jr., *Auger-Elektronen, die vom K-Einfang stammen.* Messungen der magnet. Steifigkeit von Elektronen mit einem Wasserstoffzählrohr an ^{65}Zn- u. ^{55}Fe-Präpp. stimmen mit der Annahme überein, daß die langsamen Elektronen dieser Stoffe den Übergängen K—L^2 u. (oder) K—LM im Folgeatom entsprechende Auger-Elektronen sind. (Physic. Rev. [2] 65. 254. 1/15. 4. 1944. Rutgers Univ.) Stein

G. C. Baldwin und **H. W. Koch**, *Schwellenwerte für den Kernphotoeffekt.* (γ, n)-Rkk. wurden beobachtet u. ihre Schwellenwerte für die folgenden Elemente bestimmt: Zn (39 Min.) 11,6 $\pm$ 0,4 MeV; N (10 Min.) 11,1 $\pm$ 0,5 MeV; In (1,1 Min.) 9,5 $\pm$ 0,6 MeV;

Ag (2,3 Min.) 9,3 ± 0,5 MeV; Se (17 Min.) 9,7 ± 0,5 MeV. Silber u. Selen zeigen auch starke 25- u. 57-Minuten-Aktivität. Die Auswertung der bei verschied. Energiewerten aufgenommenen Zerfallskurven zeigt, daß diese Aktivitäten höhere Schwellenwerte besitzen, als sie oben angegeben sind. Der Schwellenwert der Rk. ^{16}O (γ, n) ^{15}O wurde zu 16,3 ± 0,4 MeV bestimmt u. in guter Übereinstimmung mit früher angegebenen Werten gefunden. Die Hauptfehlerquellen werden angegeben. (Physic. Rev. [2] 63. 62. 1/15. 6. 1943. Univ. of Illinois.) Schikore

H. H. Rossi und **C. D. Swartz**, *Die Winkelverteilung der α-Teilchen aus der Reaktion ^{19}F (p, α) ^{16}O.* Die Winkelverteilung der α-Teilchen aus der Rk. ^{19}F (p, α) ^{16}O ist bei Beschußspannungen zwischen 500 u. 900 KeV mit den gleichen Methoden wie früher untersucht worden. Es wurde gefunden, daß die Ablenkungen merklich von den Beschußenergien abhängen, im Gegensatz zu den Ergebnissen, die McLean, Ellett u. Jacobs (C. 1941. II. 158) bei niedrigeren Spannungen fanden. (Physic. Rev. [2] 65. 83. 1/15. 2. 1944. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) Schikore

E. D. Courant, *Über die Anregungsfunktion der durch Protonen induzierten Reaktionen von Lithium.* Daß der Grundzustand des ^7_3Li ungeradzahlig ist, ergab sich beim Vgl. der Anregungsfunktionen: ^7_3Li (p, γ) ^8_4Be u. ^7_3Li (p, 2α) mit den berechneten Durchdringungswahrscheinlichkeiten für Protonen mit den Momenten 0 u. 1. (Physic. Rev. [2] 63. 219. 1/15. 3. 1943.) Schikore

C. D. Swartz, H. H. Rossi, B. Jennings und **D. R. Inglis**, *Die Winkelverteilung der α-Teilchen aus der Reaktion ^7Li $(p, \alpha)\alpha$.* Die Spuren, die α-Teilchen aus der Rk. ^{7}Li (p, α) α bei verschied. Winkeln des Strahlers in der Emulsionschicht einer photograph. Platte hinterlassen, wurden bei Beschußenergien E zwischen 400 u. 900 KeV beobachtet. Die Winkelverteilung, die proporional $1 + A\,(E)\cos^2\Theta$ ist, wie Young, Ellet u. Plain bei niedrigeren Spannungen gefunden haben, wurde auch hier beobachtet u. ein Maximum von A (E) bei 675 KeV gefunden. Die App. wird beschrieben. Θ ist der Winkel zwischen den einfallenden Protonen u. den beobachteten α-Teilchen u. A (E) ein Faktor, der nur von der Energie E der Protonen abhängt. (Physic. Rev. [2] 65. 80. 1/15. 2. 1944. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) Schikore

E. Eisner, *Interpretation der Winkelverteilung der α-Teilchen aus der Reaktion ^7Li $(p, \alpha)\alpha$.* Protoneneindringungsfaktoren für ^{7}Li (p, α) α werden unter verschied. Annahmen des Kernpotentials berechnet. Die Stellung der Critchfield-Teller-Theorie (C. 1942. I. 2102) wird im Licht dieser Berechnungen u. der Winkelverteilung, die durch Swartz, Rossi, Jennings u. Inglis (vgl. vorst. Ref.) gefunden wurde, kurz diskutiert. Messungen bei höheren Energien wären erwünscht, da man erwartet, daß A (E) bei höheren Energien asymptot. gegen Null geht. (Physic. Rev. [2] 65. 85. 1/15. 2. 1944. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) Schikore

W. E. Ogle und **P. Gerald Kruger**, *Die Energie der γ-Strahlen aus der Reaktion $^{24}Na \rightarrow {}^{24}Mg$.* Die γ-Strahlen einer Quelle von Radionatrium mit 250 ± 200 Millicurie Intensität wurden zur Erzeugung von ±Elektronenpaaren in dem Gas (Luft) einer Nebelkammer benutzt. Sechstausend Bilder enthielten 31 Paare, einschließlich 2 Tripletts. 27 dieser Paare treten zwischen 2,41 u. 2,89 MeV auf u. geben eine Durchschnittsenergie der γ-Strahlen von 2,69 MeV. Die 4 weiteren Paare zeigen 2 höhere Energien von γ-Strahlen bei 3,22 u. 3,61 MeV. Die Energien der γ-Strahlen der beiden Tripletts betragen 2,67 u. 2,66 MeV. (Physic. Rev. [2] 65. 61. 1/15. 1. 1944. Univ. of Illinois.) Schöne

M. Goldhaber, G. S. Klaiber und **G. Scharff-Goldhaber**, *Untersuchung der γ-Strahlen hoher Energie des ^{24}Na durch die Photoneutronen-Methode.* Die Photoneutronen-Meth. wurde zur Wiederbestimmung der Energie der γ-Strahlen des ^{24}Na verwandt. Die ^{24}Na-Quelle mit einer Intensität von mehreren hundert Millicurie Ausgangsenergie wurde durch Beschuß von Na mit 10,5 MeV-Deuteronen hergestellt. Die Energien der Photoneutronen wurden zu 0,34 ± 0,03 MeV für ^{24}Na + D u. 1,13 ± 0,05 MeV für ^{24}Na + Be gefunden. Dies führt zu dem Mittelwert für die Energie der γ-Strahlen $h \cdot \nu = 2{,}87 \pm 0{,}05$ MeV, der in zufriedenstellender Übereinstimmung mit zwei kürzlich durchgeführten Messungen steht, die auf einer Analyse des durch die γ-Strahlen von ^{24}Na erzeugten Compton-Elektronenspektrums beruhten u. die Werte 2,76 ± 0,76 MeV u. 2,94 ± 0,06 MeV ergaben. (Physic. Rev. [2] 65. 61. 1/15. 1. 1944. Univ. of Illinois.) Schöne

Hans Weltin, *Über das Verzweigungsverhältnis des ^{22}Na.* Deuteronenbeschuß des Magnesiums soll nach ^{24}Mg (d, α) ^{22}Na (1) ^{22}Na geben. Dieses sendet Positronen aus, so daß es auch auf Grund der Fermi-Theorie durch K-Elektronen-Einfang zerfallen kann. Das Verhältnis der Zahl der angeregten Kerne zur Zahl der ausgesandten Positronen wird angegeben. Gemäß obiger Gleichung u. den Folgerkk. $^{22}Na \rightarrow {}^{22}Ne + e^+$ (2) u.

$^{22}Na + e^- \rightarrow {}^{22}Ne$ (3) sollte der Betrag der entwickelten Gase He u. Ne gemessen u. mit der Zahl der ausgesandten Positronen verglichen werden, um die Theorie zu prüfen. Zu einer mit U_3O_8 geeichten App. nach Paneth u. Peters wurde die Neonmenge während einer Zerfallszeit von 58 Tagen zu $3{,}8 \cdot 10^{-6}$ ccm N. P. T. gefunden, während sich aus der Zahl der ausgesandten Positronen $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ ccm N.P.T. ergeben. Das Verhältnis der Zahl der angeregten Kerne zur Zahl der ausgesandten Positronen ist 3,2. Diese Resultate entsprechen der Fermi-Theorie unter der Voraussetzung, daß der Kernspin $\Delta i = 1$ ist. Eine endgültige Entscheidung zwischen $\Delta i = 0$ u. $\Delta i = 1$ ist aber erst möglich, wenn eine stärkere ^{22}Na-Probe als die bisherige angewandt werden kann. (Physic. Rev. [2] 64. 128. 1/15. 8. 1943. Berkeley, Calif., Univ. of California.)
Schikore

Katherine E. Weimer, M. L. Pool und **J. D. Kurbatov**, *Radioaktivitäten beim Barium, das aus Cäsium erhalten wurde.* Bei der Rk. Cs + d konnte eine Halbwertzeit von mehreren Monaten in Ergänzung zu einer vorläufigen berichtigten Halbwertzeit von 38,8 Stdn. beobachtet werden. Mit der langen Halbwertzeit werden für das Cs-Gebiet charakterist. Röntgen- u. γ-Strahlen ausgesendet. Eine nach mehreren Monaten nach Beschuß des Cs durchgeführte Abtrennung der Bariumfraktion ergab keine Aktivität. Dennoch scheint es angebracht, diese Halbwertzeit dem ^{133}Ba zuzuordnen. Die aus der Rk. Cs + d vorläufig mitgeteilte Halbwertzeit von 14,2 Tagen konnte mit spektroskop. reinem Cs nicht beobachtet werden. Eine Halbwertzeit von 38,8 Stdn. entstand beim Protonenbeschuß des Cs u. wurde auch dem ^{133}Ba zugeordnet. (Physic. Rev. [2] 64. 43. 1943. Ohio State Univ.) Schikore

Katherine E. Weimer, M. L. Pool und **J. D. Kurbatov**, *Umwandlung von Barium.* Beschuß von Ba mit 10 MeV-Deuteronen u. mit schnellen Neutronen ergab neue Beweise für die Existenz eines radioaktiven Ba-Isotops mit einer Halbwertzeit von $T = 29 \pm 0{,}5$ Stunden. Die Energie der ausgesandten β-Strahlen beträgt etwa 260 KeV. Schwache γ-Strahlen einer Energie von angenähert 340 KeV wurden beobachtet. Deuteronenbeschuß des Ba ergibt ein Isotop mit T = 14,2 Tagen, das ident. ist mit einem Ba-Isotop gleicher Halbwertzeit, welches durch Deuteronenbeschuß von Cs erhalten wird. Es ist dem ^{138}Ba zuzuordnen. Protonenbeschuß des Ba ergab ein La-Isotop mit T = 17,5 Stunden. ^{139}Ba entstand durch Aktivierung des Ce mit schnellen Neutronen, T = 85 Min.; aber die Intensität der Strahlen war zu klein, um ein größeres T festzustellen. α-, d- u. p-Beschuß des Cs ergab kein 29,0 Stdn.-Ba. Die Versuchsergebnisse legen die Zuordnung des 29 Stdn.-Ba zu einem stabilen Ba-Isotop nahe, möglicherweise zum ^{135}Ba. (Physic. Rev. [2] 63. 59. 15/1. 1943. Ohio State Univ.)
Schikore

L. G. Elliott und **M. Deutsch**, *Spaltungsschema des ^{58}Co.* Radioaktives Co sendet γ-Strahlen von $0{,}810 \pm 0{,}015$ MeV aus. Positronen werden mit einer maximalen Energie von $0{,}470 \pm 0{,}015$ MeV ausgesandt. Eine Anzahl der Spaltungen entsteht durch K-Elektronen-Einfang. Jedes Positron wird im Durchschnitt von einem 0,810 MeV-γ-Strahl begleitet. Die Übereinstimmung zwischen Röntgen- u. γ-Strahlung zeigt, daß mindestens 80% der Spaltungen durch K-Elektronen-Einfang auch im angeregten Zustand 0,810 MeV oberhalb des Grundzustandes im ^{58}Fe-Kern sind. (Physic. Rev. [2] 63. 219. 1/15. 3. 1943. Massachusetts Inst. of Technology.) Schikore

C. E. Mandeville, *Die Energien der γ-Strahlen von ^{122}Sb, ^{115}Cd, ^{192}Ir, ^{54}Mn, ^{65}Zn und ^{60}Co.* Mit dem magnet. Spektrographen wurden die Energien der bei der Spaltung des 63 Stdn.-^{122}Sb, des 54—60-Stdn. ^{115}Cd u. des 20 Tage-^{192}Ir auftretenden γ-Strahlen bestimmt u. zu $0{,}96 \pm 0{,}02$ MeV, $0{,}65 \pm 0{,}02$ MeV u. $0{,}63 \pm 0{,}02$ MeV ermittelt. Diese radioaktiven Elemente wurden beim Beschuß der entsprechenden reinen Metalle mit langsamen Neutronen erhalten. Anwendung der gleichen Meth. bei ^{54}Mn, ^{65}Zn u. ^{60}Co ergab für die γ-Strahlenergien folgende Werte: $0{,}86 \pm 0{,}02$ MeV; $1{,}14 \pm 0{,}02$ MeV u. $1{,}33 \pm 0{,}03$ MeV. Eine Entscheidung über die beiden bei der Spaltung des ^{60}Co auftretenden γ-Strahlen zwischen $1{,}10 \pm 0{,}02$ MeV u. $1{,}30 \pm 0{,}02$ MeV konnte mit dieser Meth. nicht getroffen werden. Weitere Messungen an anderen Elementen (Sm, Nd, Os, Ge), die mit langsamen Neutronen beschossen wurden, ergaben, daß γ-Strahlung von sehr kleiner Energie u. sehr kleiner Intensität auftritt. Bei der Strahlung des 20 Stdn.-^{188}Re schien ein γ-Strahl von kleiner Intensität u. einer Energie von ungefähr 0,8 MeV ausgesandt zu werden. Ein γ-Strahl von kleiner Intensität u. einer Energie von ungefähr 1,35 MeV ist vielleicht mit der Spaltung des 19-Stdn.-^{191}Ir verbunden. (Physic. Rev. [2] 64. 265—67. 1/15. 11. 1943. Houston, Tex., The Rice Inst.) Schikore

C. E. Mandeville, *Die Energien der γ-Strahlen des radioaktiven Scandiums, Galliums, Wolframs und Lanthans.* Die Energien einiger γ-Strahlen wurden nach der Meth. der

Halbkreisfokussierung von Compton-Rückstoßelektronen in einem magnet. Spektrographen bestimmt. Die Resultate — in MeV — sind: ^{46}Sc 1,35 ± 0,03, ^{72}Ga 1,17 ± 0,02, 2,65 ± 0,06, ^{187}W 0,94 ± 0,02, ^{140}La 2,04 ± 0,04. Die beiden beim Zerfall von ^{72}Ga emittierten γ-Strahlungen treten mit gleicher Intensität auf. Die γ-Strahlen-Aktivität von ^{72}Ga wurde 100 Stdn. verfolgt, u. es wurde festgestellt, daß sie mit einer Halbwertzeit von 14,25 ± 0,20 Stdn. abnimmt. (Physic. Rev. [2] 64. 147—50. 1/15. 9. 1943 Houston, Tex., The Rice Inst.) Schöne

William N. Moquin und **M. L. Pool**, *Künstliche Radioaktivität von Niob und Zirkonium.* Die charakterist. Strahlungen des radioaktiven Niobs u. Zirkons wurden gemessen. Deuteronen- u. Protonenbeschuß geben sehr starke Aktivitäten u. führen zu verschied. neuen Reaktionen. Das isomere ^{93}Nb emittiert γ-Strahlen von 0,94 MeV, Elektronenstrahlen von 0,11 MeV u. Röntgenstrahlen von 0,78 Å. Das Zirkon emittiert γ-Strahlen von 0,94 MeV u. β-Strahlen von 0,57 u. 0,29 MeV. Protonenbeschuß von Zr gab ^{93}Nb mit γ-Strahlen von 1,0 MeV, β-Strahlen von 0,59 MeV u. Röntgenstrahlen, die für Zirkon charakterist. sind. (Physic. Rev. [2] 65. 60—61. 1/15. 1. 1944. Ohio State Univ.) Schöne

R. V. Zumstein, J. D. Kurbatov und **M. L. Pool**, *Spaltung des langlebigen radioaktiven Tantal-Isotops.* Aktivierung des Ta mit schnellen Neutronen ergab ein radioaktives Ta-Isotop ^{156}Ta mit T = 8,2 Stdn., die Aktivierung mit langsamen u. schnellen Neutronen ein radioaktives Ta-Isotop ^{182}Ta mit T = 97 Tagen. Anhaltender Deuteronenbeschuß des Ta ergab ebenfalls die zweite Halbwertzeit. ^{182}Ta sendet starke γ-Strahlen einer Energie von 1,6 MeV aus. Folgende Gruppen von β-Strahlen treten auf: 0,98 ± 0,1 MeV; 0,32 ± 0,04 MeV u. annähernd 50 KeV. Nach β- u. γ-Strahl-Messungen beträgt die Halbwertzeit 117 ± 3 Tage. Außer der Umwandlung von ^{182}Ta in ^{182}W ist aus der dritten Strahlengruppe auf eine Umwandlung von ^{182}Ta in stabiles ^{182}Hf durch K-Elektronen-Einfang zu schließen. (Physic. Rev. [2] 63. 59. 1/15. 1. 1943. Ohio State Univ.) Schikore

E. T. Lougher und **S. Rowlands**, *Radioaktivität von Osmium.* Nach der heute gültigen Theorie soll von zwei isobaren Kernen mit dem Massenunterschied 1 der eine radioakt. sein. Man kennt heute 5 Paare solcher benachbarter Kerne ohne nachweisbare Radioaktivität. Diese Fälle wurden systemat. untersucht u. bei Osmium eine schwache Radioaktivität gefunden, u. zwar K-Strahlung infolge Elektroneneinfang. Gemessen wurden mit Hilfe von Nebelkammeraufnahmen die Sekundärelektronen der K-Strahlung. Ihre mittlere Reichweite in Luft (15°, 760 mm Hg) betrug 5,0 ± 0,5 cm; daraus ist auf eine auslösende Strahlung von 61 ± 6 ekV zu schließen. Dies entspricht gut der K-Strahlung von Rhenium, die man erwarten muß. Das Osmiumisotop 187 ist demnach der erste Fall eines natürlichen K-Strahlers. Seine Halbwertzeit läßt sich zu $3 \cdot 10^9$ Jahren abschätzen. Dieser Wert ist jedoch um einen Faktor 10 unsicher. (Nature [London] 153. 374—75. 25/3. 1944. Liverpool, Univ.) Fleischmann

Gerhart Friedlander und **Chien-Shung Wu**, *Radioaktive Quecksilberisotope.* Die radioaktiven Quecksilberisotopen, die durch Beschuß von Gold mit Deuteronen u. durch Beschuß von Quecksilber mit Neutronen entstehen, wurden untersucht. Zwei Aktivitäten mit den Halbwertzeiten 23 Stdn. u. bzw. 64 Stdn., beide durch K-Elektronen-Einfang zerfallend, werden dem ^{197}Hg zugeordnet, u. zwar auf Grund krit. Absorptionsmessungen an den von ihnen ausgesandten Röntgenstrahlen. Die gleiche Meth. wurde angewandt um zu zeigen, daß die durch schnelle Neutronen im Hg hervorgerufene 43 Minuten-Aktivität zu einem angeregten Zustand eines Hg-Isotops gehört u. durch einen isomeren Übergang in den Grundzustand übergeht. Ein 51,5 Tage-β-Strahler wurde untersucht, der wahrscheinlich als ^{203}Hg anzusprechen ist. Eine durch kurze Bestrahlung mit langsamen Neutronen erzeugte Aktivität von ungefähr 5 Min. ist vielleicht dem ^{205}Hg zuzuordnen. Die ausgesandte Strahlung wurde nicht näher untersucht. (Physic. Rev. [2] 63. 227—34. 1/15. 4. 1943. Berkeley, Univ. of California, Rad. Labor.) Schikore

Wayne E. Hazen, *Sterne kosmischer Strahlen in 10 000 Fuß Höhe.* Es wird über Verss. berichtet, die mit einer Nebelkammer (30 cm Durchmesser) am Tioga Paß (10000 Fuß hoch) im Yosemite National Park durchgeführt wurden. In die Kammer waren acht 0,7 cm starke Bleiplatten in einem Abstand von je 2,5 cm voneinander eingebaut. Bei insgesamt 8500 Aufnahmen wurde bei 58 eine Sternbldg. beobachtet, u. zwar entstanden 2 im Gas der Kammer, der Rest in den Bleiplatten. Hierbei beträgt die Gesamtzahl der durchdringenden Teilchen 1900, während in 14000 Fuß Höhe (vgl. Powell, Physic. Rev. [2] 61. [1942.] 670) bei 9840 durchdringenden Teilchen 156 Sterne gezählt wurden. — 31 der Sterne bestanden im Durchschnitt nur aus 3,3 Teilchen mit einer Reichweite, die geringer war als 0,7 cm Blei. Nur einer oder

zwei von diesen Sternen scheint durch eine ionisierende Strahlung ausgelöst zu sein u. keiner wurde von einem Schauer begleitet. Die restlichen 27 Sterne bestanden durchschnittlich aus 5,1 Teilchen mit einer Reichweite von über 0,7 cm Blei. Acht von der letzten Gruppe werden durch ionisierende Strahlung ausgelöst. Nach einem Vgl. mit den Ergebnissen der Sternbldg. in photograph. Emulsionen (vgl. A. Widhalm, C. 1940. II. 168) kommt der Vf. zu dem Schluß, daß die meisten Sterne wahrscheinlich durch Neutronen ausgelöst werden, einige auch durch Mesonen oder Protonen. (Physic. Rev. [2] 63. 213—14. 1/15. 3. 1943. Berkeley, Univ. of California.) Wittbrodt

W. F. G. Swann, *Versuche zur Herkunft des 2. Höckers in der Rossi-Kurve.* Frühere Verss. in diesem Inst. bestätigten die Existenz des 2. Höckers. Diese Verss. wurden jetzt zur Ermittlung der Entstehung des 2. Höckers abgewandelt. Durch Zufügen von Zinn wurde ein Ansteigen der Kurve entsprechend dem 1. Höcker bei Zinn allein beobachtet. Andererseits wurde bei Beginn mit einer Zinnschichtstärke, die dem Minimum entsprach, eine Intensitätsabnahme der Schauerbldg. festgestellt, wenn die Schichtstärke durch Zufügen von Blei vergrößert wurde. Die Verss. wurden durch einen Vers. zur Erklärung des 2. Höckers veranlaßt, wobei man von der Hypothese ausging, daß durch die primäre Strahlung nach einer gewissen Eindringtiefe Elektronen freigesetzt (erzeugt) werden. Die Bedeutung der Verss. wird im Zusammenhang mit dieser Hypothese diskutiert. (Physic. Rev. [2] 63. 222—23. 1/15. 3. 1943. Bartol Res. Foundation of the Franklin Inst.) Weber

Anatole Rogozinski, *Energiereiche Teilchen in Auger-Schauern.* Es wird über Ergebnisse von Zählrohrverss. in ca. 3500 m Höhe berichtet. Eine besondere Zählrohrschaltung (master-group-Meth.) erfaßte ausgedehnte Luft-(Auger-) Schauer mit einer Mindestausdehnung von 22 m. Es ergab sich, daß energiereiche Elektronen oder Protonen, die einen Schauer in einer 10 cm dicken Bleischicht auslösten, über dem Bleiabsorber von einem Schauer hoher Teilchendichte begleitet waren, der zum Kern eines Auger-Schauers gehörte. (Physic. Rev. [2] 65. 207—10. 1/15. 4. 1944. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, Ryerson Physical Labor.) Stein

R. E. Lapp und **J. H. Alexander,** *Versuche über starke Höhenstrahl-Explosionsschauer und ihre Verknüpfung mit A-Schauern.* In Fortsetzung früherer Verss. wurde gefunden, daß ein großer Teil der Explosionsschauer in Seehöhe unter einer 5 cm dicken Eisenabschirmung mit ausgedehnten Luft-(Auger-)Schauern koinzidiert. Der Rest stammt von Mesonen. (Physic. Rev. [2] 65. 253. 1/15. 4. 1944. Univ. of Chicago, Ryerson Physical Labor.) Stein

P. Auger und **An. Rogozinski,** *Nicht Schauer erzeugende Teilchen in A-Schauern.* Durchdringende Teilchen wurden in atmosphär. Schauern untersucht, u. es wurde gefunden, daß einzelne Teilchen hinter Bleischirmen bis zu 12,5 cm Dicke auftraten. Darunter befanden sich Teilchen, die Zählrohre in Horizontalabständen bis zu 15 Metern durchquerten. Ein sorgfältiges Studium der beobachteten Phänomene zeigt, daß ein Teil dieser Erscheinungen Prozessen zugeschrieben werden kann, die durch Zusammenstöße zwischen einzelnen Mesonen u. Elektronen entstehen. (Physic. Rev. [2] 65. 64. 1/15. 1. 1944. Univ. of Chicago.) Schöne

Marcel Schein und **R. E. Lapp,** *Eine Analyse von starken Höhenstrahlenausbrüchen.* Es werden Werte von Ausbrüchen, die über eine Zeit von 5 Jahren bei Cheltenham, Teoloyucan u. Huancayo aufgezeichnet wurden, benützt, um eine Häufigkeitsverteilung der Ausbrüche für 72, 2285 u. 3350 m Höhe zu erhalten. Die Möglichkeit, hieraus den Spin der Mesonen in Meereshöhe zu bestimmen, wird diskutiert. (Physic. Rev. [2] 65. 63—64. 1/15. 1. 1944. Univ. of Chicago.) Schöne

R. E. Lapp, *Der Ursprung großer Teilchenstrahlenausbrüche unter starken Abschirmungen.* Unter Benutzung einer Hochdruckionisationskammer sollten die durch kosm. Strahlen hervorgerufenen Ausbrüche mit mehr als 100 Teilchen beobachtet werden. Zu diesem Zweck wurde die Kammer mit einer halbkugelförmigen Abschirmung von 35 cm Eisen (12 cm Blei entsprechend) umgeben. Werden die mit dieser Kammer erhaltenen Ergebnisse mit denjenigen von Schein u. Gill (vgl. C. 1940. I. 2434), die mit einer ähnlichen Kammer arbeiteten, die 12 cm Blei als Abschirmung hatte, verglichen, so erhält man das Ergebnis, daß die Größe der Ausbrüche mit einer Energie größer als $5{,}10^{10}$eV angenähert von dem Quadrat der Atomnummer des Abschirmungsmaterials abhängt, in Übereinstimmung mit der Kaskadentheorie. Die Ergebnisse werden mit denen diskutiert, die mit einer nicht abgeschirmten Kammer u. 5 Zählrohren in Koinzidenz erhalten wurden. (Physic. Rev. [2] 64. 254—55. 1/15. 10. 1943. Univ. of Chicago, Ryerson Physical Labor.) Plieth

R. E. Lapp, *Der Ursprung von starken Höhenstrahlenausbrüchen.* Es wurden starke Höhenstrahlenausbrüche unter verschied. Dicken von Eisen bei gleichzeitigem

Gebrauch einer Ionisationskammer u. von Geiger-Müller-Zählrohren benutzt. Drei Typen von Ausbrüchen werden unterschieden: 1. t_0-Ausbrüche, die in einer nicht abgeschirmten Kammer beobachtet werden; 2. t_m-Ausbrüche, die in einem 12 cm starken Eisenschirm erzeugt werden; 3. t_μ-Ausbrüche, die unter einem Schirm auftreten, der wenigstens 20 Strahlungseinheiten entspricht. Ein t_0-Ausbruch stellt eine hohe Teilchendichte in einem A-Schauer dar. Die meisten t_μ-Ausbrüche werden in Meereshöhe durch Mesonen erzeugt. Die t_m-Ausbrüche sind ein Komplex von t_0 u. t_μ-Ausbrüchen. (Physic. Rev. [2] 65. 63. 1/15. 1. 1944. Univ. of Chicago.) Schöne

L. G. Lewis und **E. W. Lewis,** *Das Studium von Höhenstrahlen-Luftschauern unter Benutzung der Methode der koinzidenten Ausbrüche in zwei nicht abgeschirmten Ionisationskammern.* Ionisationsausbrüche wurden gleichzeitig in zwei nicht abgeschirmten dünnwandigen Ionisationskammern beobachtet. Es ist möglich, durch Aufzeichnung von Häufigkeitsverteilungskurven die zeitliche Dichteverteilung von ausgedehnten Höhenstrahlenschauern zu bestimmen. Messungen wurden in der Nähe von Echo Lake, Colorado (Höhe 10650 Fuß), bei Idaho Springs, Colorado (Höhe 7556 Fuß) u. bei Chicago gemacht. Eine Analyse dieser Koinzidenzkurven bei verschied. Höhen könnte das Energiespektr. für die schauererzeugende Strahlung liefern. (Physic. Rev. [2] 65. 63. 1/15. 1. 1944. Univ. of Chicago.) Schöne

A. P. Shdanow, N. A. Perfilow und **M. Y. Deisenrod,** *Anomale Zahl von durch kosmische Strahlen hervorgerufenen Kernzertrümmerungen.* Nach der vom Radiuminst. der Akademie der Wissenschaften der UdSSR vorgeschlagenen u. ausgearbeiteten Meth. unter direkter Verwendung von dick belegten Photoplatten zur Feststellung von Kernzertrümmerungen durch kosm. Strahlen an Stelle von Nebelkammern ist festgestellt worden, daß sich in Meereshöhe der Betrag der Kernzertrümmerungen auf $8 \cdot 10^{-3}$ pro Stde. u. qcm der Photoplatte beläuft, während in 7000 m Höhe ein um 50mal höherer Betrag erhalten wird. Nach der gleichen Meth. sind während der Monate November, Dezember 1943 Unterss. angestellt worden, deren vorläufiges Ergebnis eine anomale Steigerung der Kernzertrümmerungen war. Als Gründe werden entweder eine kosm. Katastrophe, die auch an anderen Stellen der Erde hätte beobachtet werden müssen, oder eine lokale Störung oder beide Ursachen zusammen angegeben. Neuere Ergebnisse sollen noch veröffentlicht werden. (Physic. Rev. [2] 65. 202—03. 1/15. 3. 1944. Kasan, UdSSR, Radium Inst. of the Academy of Sciences of USSR.) Plieth

Mario Iona jr., Mareel Schein und **Julius Tabin,** *Durch primäre Höhenstrahlen in Paraffin erzeugte Sekundärstrahlung.* Stratosphärenexperimente zeigen, daß ein großer Teil von vertikal durchdringenden Strahlen, die eine Paraffinschicht von 5 oder 10 cm durchqueren, eine wahrnehmbare Sekundärstrahlung erzeugt. Die relative Zahl dieser Sekundärteilchen wächst schnell mit der Höhe in der oberen Atmosphäre. Dies zeigt klar, daß dieser Effekt durch eine direkte Einw. der primären Höhenstrahlung auf die Paraffinkerne verursacht wird. (Physic. Rev. [2] 65. 64. 1/15. 1. 1944. Univ. of Chicago.) Schöne

Max Kupferberg und **S. A. Korff,** *Eine Bestimmung der Erzeugungshäufigkeit von Neutronen in Paraffin durch Höhenstrahlung in Seehöhe.* Ein Bohrtrifluorid-Zählrohr wurde allseitig mit ca. 50 cm Paraffin umgeben. Außerdem konnte das Zählrohr wahlweise durch Cadmium oder Borcarbid abgeschirmt werden. Aus Zählungen ohne u. mit beiden Abschirmungen wurde die Zahl der durch Höhenstrahlung in Seehöhe ausgelösten Neutronen zu etwa $2{,}4 \cdot 10^{-5}$ pro Sek. u. Gramm Paraffin berechnet. (Physic. Rev. [2] 65. 253. 1/15. 4. 1944. New York Univ.) Stein

Wayne E. Hazen, *Bemerkung über die Vielfacherzeugung durchdringender Sekundärhöhenstrahlung in Blei.* Bisher schien ein Widerspruch zu bestehen zwischen der Theorie von Hamilton, Heitler u. Peng (vgl. C. 1945. II. 612) u. Beobachtungen in der Wilson-Kammer, wonach zwar eine Mehrfacherzeugung durchdringender Teilchen durch Protonen u. Neutronen der Höhenstrahlen beobachtet wurde, jedoch ohne Anzeichen von Kaskadenprozessen. Jánossy (vgl. Physic. Rev. [2] 64. [1943.] 345) zeigte aber, daß für Protonen u. Neutronen mit kleinerer Energie als 2mal 10^{10} eV die gesamte Energie bei der Wechselwrkg. mit einem einzigen Bleikern mit hoher Wahrscheinlichkeit zur mehrfachen Mesonenerzeugung verbraucht wird. (Physic. Rev. [2] 65. 249. 1/15. 4. 1944. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Physics.) Stein

Volney C. Wilson und **Donald J. Hughes,** *Untersuchung der kosmischen Strahlung unter der Erde mit Hilfe einer Nebelkammer und verschiedener Zählrohranordnungen.* Mit Hilfe einer zählrohrgesteuerten Nebelkammer wird in einer Tiefe entsprechend 71 m Wasseräquivalent (WÄ) die Natur der durchdringenden Strahlung untersucht. Mit besonderen Zählrohranordnungen werden dann die Intensität sowie die Größe der in einem

Bleiabsorber ausgelösten Schauer für verschied. Tiefen zwischen 71 m u. 657 m WÄ miteinander verglichen. Die Resultate aller Verss. stimmen mit der Annahme überein, daß die Primärstrahlen aus Mesonen bestehen. Es konnte kein Beweis für eine nichtionisierende Primärstrahlung gefunden werden. Die Schauergröße nahm eindeutig mit der Tiefe zu. Die Ergebnisse der Messungen in der größten Tiefe gestatten jedoch nicht, die Existenz von sehr energiereichen Protonen in der härtesten Strahlung vollständig auszuschließen. (Physic. Rev. [2] 63. 161—71. 1/15. 3. 1943. Univ. of Chicago, Ill.) Wittbrodt

D. L. Webster, L. T. Pockman, K. Harworth und **Paul Kirkpatrick,** *Wahrscheinlichkeit der K-Ionisation von Nickel durch Kathodenstrahlen.* Die Wahrscheinlichkeit der K-Ionisation dünner Nickelschichten (10^{-6} bis $2{,}10^{-5}$ cm Dicke) durch Kathodenstrahlbeschuß ist durch Messung der Intensität der Kα-Linie als Funktion der Röhrenspannung bestimmt worden. Die Ergebnisse stimmen bei Spannungen vom 4- bis 22-fachen Betrage der K-Ionisationsspannung mit der Theorie von Soden überein. (Bull. Amer. physic. Soc. 14. 16. 8/2. 1939. Stanford Univ., Cornell Univ.) Menzel

H. Lipson und **Lillian E. R. Rogers,** *Die Messung von Röntgenstrahlenwellenlängen nach der Pulvermethode: $CrK\beta_1$ und $MnK\beta_1$.* Die angewandte Meth. besteht darin, eine Pulveraufnahme einer kub. Substanz herzustellen mit einer Antikathode, die neben der zu untersuchenden Strahlung noch eine zweite Strahlung zum Vgl. aussendet. In dem vorliegenden Fall wurde Silicium als Pulverpräp. benutzt u. als Strahlungsquellen Cr + Cu bzw. Cr + Co, sowie Mn + Cu bzw. Mn + Co. Für $CrK\beta_1$ ergab sich als Wellenlänge $2080{,}60 \pm 0{,}01$ XE. Für $MnK\beta_1$ wurden zwei Werte erhalten: bei dem Vgl. mit Cu-Strahlung wurde $1906{,}31 \pm 0{,}02$ XE, bei dem Vgl. mit Co-Strahlung $1096{,}21 \pm 0{,}05$ XE gefunden. Die Gitterkonstante des Si ergab sich zu $5{,}41964 \pm 0{,}000005$ KX bei 25°. (London, Edinburgh Dublin philos. Mag. J. Sci. 35. 544—49. Aug. 1944. Cambridge, Cavendish Labor.) Gottfried

Frederick R. Hirsh jr., *Der Ursprung der $M\zeta_1$ und $M\zeta_2$-Röntgenstrahlen-Satellitengruppen.* Die von Munier, Bearden u. Shaw (vgl. C. 1941. II. 1246) aufgefundenen Satelliten der Linien $M\zeta_1$ u. $M\zeta_2$ werden unter Berücksichtigung des Auger-Effektes den Übergängen eines einzelnen Elektrons zwischen den doppeltionisierten Zuständen: $M\zeta_1$: $M_{IV}\,N_{IV,V} \rightarrow N_{III}\,N_{IV,V}$; $M\zeta_2$: $M_V\,N_{IV,V} \rightarrow N_{II}\,N_{IV,V}$ zugeordnet. (Physic. Rev. [2] 64. 39. 1/15. 7. 1943. Pasadena, Calif., Univ. of Southern California.) Plieth

Robert Weinstock, *Theorie des kontinuierlichen Röntgenspektrums: kurzwellige Grenze.* Erweiterung der früher (Physic. Rev. [2] 61. [1942.] 584) entwickelten Theorie über das kontinuierliche Röntgenspektr. auf die kurzwellige Grenze. (Physic. Rev. [2] 64. 276—78. 1/15. 11. 1943. Stanford, Univ.) Gottfried

G. Järnefelt, *Bemerkung zur Aufstellung der Relation zwischen den Parametern des Sternaufbaus.* (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 30. Nr. 17. 1—18. 18/4. 1944.) Erbe

C. T. Elvey, P. Swings und **H. W. Babcock,** *Bemerkungen über die Spektren der Kometen 1941c (Paraskevopoulos-de-Kock) und 1941d (Van Gent).* Im Vgl. mit den CN-Banden im Komet 1940c sind die relativen Intensitäten der C_2- u. CH-Banden im Komet 1941c bei ähnlichen heliozentr. Entfernungen viel geringer, was auf Unterschiede in der chem. Konst. der Köpfe dieser beiden Kometen hindeutet. Dagegen ist die Struktur der NH-Banden bei beiden Kometen dieselbe. Das Spektr. des Kometen 1941d ist charakterisiert durch die Stärke der OH-Banden im Vgl. zu den NH-Banden, während im Komet 1940c die OH-Linien immer schwach waren im Vgl. zu den NH-Linien. (Astrophysic. J. 95. 218—19. Jan. 1942. McDonald Observatory.) Gottfried

Jesse L. Greenstein, *Das Spektrum von α-Carinae.* Etwa 1000 Linien von α-Carinae wurden identifiziert u. ihre Wellenlängen bestimmt. Das Spektr. zeichnet sich aus durch starke H-Linien. Dominierend sind ionisierte Metalle u. FeI, anwesend sind CI, NI, SI u. SiII. Die Anregungstemp. liegt zwischen 4900 u. 6000°. Die Ionisationsgleichgewichte wurden quantitativ untersucht u. führten auf eine Ionisationstemp. von 7300°. (Astrophysic. J. 95. 161—200. Jan. 1942. McDonald Observatory u. Yerkes Observatory.) Gottfried

George Chertock, *Der Wasserstoffgehalt der weißen Zwergsterne.* Es wird ein Modell für den weißen Zwergstern Sirius B betrachtet, in dem der ganze Stern ein vollständig entartetes Gas darstellt, wobei der innere Kern 11% der M. u. bis zu 21% des Radius keinen Wasserstoff enthält. Der übrige Teil des Sterns enthält 45% Wasserstoff. Das Modell ist mechan. stabil u. genügt den Grenzwerten für M. u. Radius. Die Energieerzeugung überschreitet in den äußeren Schichten wegen der Reaktion H + H =

D + e⁺ bei weitem die beobachtete Helligkeit. (Physic. Rev. [2] 65. 51—53. 1/15. 1. 1944. Washington 10, D. C., 760 Princeton Place, N. W.) Schöne

Paul W. Merrill, *Verbotene Linien von Ca II in einem Sternspektrum.* Vf. fand im Spektr. des Sternes v Sagittarii mit einem Spektrographen von 21 Å/mm Dispersion das verbotene Dublett $^2S—^2D$ mit 7291,47 u. 7323,88 Wellenlänge. (Physic. Rev. [2] 65. 152. 1/15. 2. 1944. Mount Wilson Observatory.) Flaschka

Charles H. Lindsley, *Zeeman-Effekte im Nickelbogenspektrum.* Nach zwei am Ni-Ag-Bogen in den Magnetfeldern mit 85700 u. 81300 Gauß ausgeführten Messungsreihen werden für 171 Ni I-Linien die Zeeman-Daten mitgeteilt. Für die geradzahligen Energieniveaus der $3d^84s^2$- u. $3d^94s$-Konfigurationen wurden die g-Werte bestimmt u. ebenso für die meisten ungeradzahligen Energieniveaus der $3d^84s4p$- u. $3d^94p$-Konfigurationen u. mit den Landé-Werten verglichen. (J. opt. Soc. America 32. 94—97. Febr. 1942. Black Mountain, N. C., Black Mountain Coll.) Metzener

S. K. Mitra, *Aktiver Stickstoff und $N_2^+(X')$-Ionen.* Aktiver Stickstoff, wie er in der Entladungsröhre gebildet wird, besteht aus den positiven Ionen des Stickstoffmoleküls, $N_2^+(X')$ (vgl. Mitra, Science and Culture 9. [1943/44.] 49.) Die Erregung der ersten positiven Banden, des charakterist. Spektr. des akt. Stickstoffs, erfolgt bei der Neutralisation von N_2^+ durch einen Dreierstoß, mit dem neutralen N_2-Mol. als dem dritten Stoßpartner im Gasraum, nach der Gleichung $N_2^+(X') + e + N_2 \rightarrow N_2(B\text{-Zustand}) + N_2(A\text{-Zustand})$. Die Energiebeziehung ist erfüllt, wenn das N_2^+-Mol. bei der Neutralisation auf ein Schwingungsgebiet in der Nachbarschaft von $v' = 10$ des $B^3\Pi$-Zustandes (9,26 eV) u. das neutrale N_2-Mol. auf den $A^3\Sigma$-Zustand (6,14 eV) gebracht wird. Der Übergang von $N_2^+(X')$ nach $B^3\Pi(v' \approx 10)$ bei der Neutralisation erfüllt das Frank-Condon-Prinzip. Die Oberflächenbeschaffenheit der Gefäßwandung ist entscheidend für die Wiedervereinigung der Ionen u. Elektronen an der Wand. Die Hypothese stützt sich auf Beobachtungen von Lord Rayleigh (Proc. Roy. Soc. [London] 86. [1911.] 61; 87. [1912.] 133; Ser. A 176. [1940.] 17. 22; Ser. A 180. [1942.] 146). (Nature [London] 154. 212—13. 12/8. 1944. Calcutta, Wireless Labor., Univ. Coll. of Science.) Petters

A. T. Wager, *Intensitätsanomalien und Störungen in den CN-Banden.* Gemessen wurden die von Chlf. in akt. Stickstoff entwickelten Rotationsstrukturen der 0,0-violetten- u. der 9,4-roten Banden des CN. Die Rotationskonstanten der $b^2\Sigma$, v = o- u. $a^2\Sigma$, v = 4-Zustände stehen in guter Übereinstimmung mit früher bestimmten Werten; die für den Zustand $v = 9^2\Pi$ werden neu angegeben. Die Λ-Verdopplung in diesem Zustand kann mit Ausnahme für 4 Störungen durch 2 Konstanten dargestellt werden. 4 Störungen wurden gefunden bei K = 4,7, 14 u. 15 für $b^2\Sigma$; Extra P- u. L-Linien treten in den beiden 0,0- u. 0,1-Banden des violetten Systems auf. Im roten Gebiet bestätigen die Verschiebungen mehrerer Linien die Annahme, daß die Rotationsniveaus von $^2\Pi$, v = 9 die von $b^2\Sigma$, v = 0 stören. Die Werte der Störungsmatrixelemente F wurden ermittelt. Einige Anomalien der Linien des R-Zweiges in dem Gebiet 23—29 von K'-Werten in der 0,0-Violettbande werden erwähnt. Diskutiert wird der für die Haupt- u. Extralinien der 0,0-Violettbande in Frage kommende Mechanismus. (Physic. Rev. [2] 64. 18—31. 1/15. 7. 1943. Chicago, Ill., Ryerson Physical Labor.) Gottfried

J. G. Winans und **M. P. Heitz,** *Die Dissoziationsenergie von Hg_2.* Die Dissoziationsenergie von Hg_2 wird nach einer Abänderung der Meth. von Koernicke bestimmt. Die Absorptionsintensität der 2345 Hg-Bande wird photograph. bei 2 verschied. Tempp. u. konstanter D. gemessen. D wird mit Hilfe der Gleichung von Gibson u. Heitler zu 0,060 ± 0,003 Volt berechnet. (Physic. Rev. [2] 65. 65. 1/15. 1. 1944. Univ. of Wisconsin.) Schöne

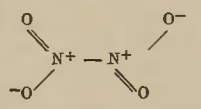
L. H. Woods, *Rotationsanalyse des Emissionsspektrums von CuF.* Es wurde versucht, das Emissionsspektr. von gasförmigem HF zu erhalten. Das Gas strömte bei einem Druck von 0,1 mm durch eine Kupferhohlkathode in das Untersuchungsgefäß. Es wurde ein Bandenspektr. zwischen 2450 u. 2600 Å erhalten, das vielleicht dem HF zuzuordnen ist, aber nicht analysiert wurde. Im Gebiet von 4900—5700 Å wurde bei dieser Gelegenheit jedoch das Spektr. von CuF erhalten. Es besteht aus drei Systemen, u. zwar dem B-Syst. bei 5060 Å, dem C-Syst. bei 4920 Å u. dem A-Syst. bei 5690 Å. Das B-Syst. ist eine $v' = v''$-Vibrationsfolge von Banden vom Typ $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$, das C-Syst. eine $v' = v''$-Vibrationsfolge vom Typ $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ u. das A-Syst. ebenfalls vom Typ $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$. Der berechnete Rotationsisotopeneffekt stimmte gut mit dem experimentell gefundenen überein. (Physic. Rev. [2] 64. 259—64. 1/15. 11. 1943. Chicago, Ill., Univ., Ryerson Physical Labor.) Gottfried

E. O. Hulburt, *Die Ausbreitung einer Strahlung in einem streuenden und absorbierenden Mittel.* Es werden nur Sonderfälle der gestreuten Verteilung behandelt u. dafür Gleichungen abgeleitet, welche in einer von der Strahlung getroffenen, in der Horizontalen unendlich ausgedehnten Schicht bestimmter Dicke die Stärken des in bestimmter Tiefe unter der Oberfläche nach oben u. unten gerichteten Strahlungsflusses angeben. Diese Gleichungen finden Anwendung auf die Helligkeit von Wolken u. auf die Farbe u. Helligkeit der Meeresoberfläche. (J. opt. Soc. America **31**. 754—55. Dez. 1941. Washington, Naval Res. Labor.) Metzener

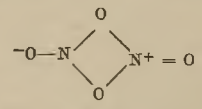
G. Grünberg, *Zur Theorie der Brechung elektromagnetischer Wellen an der Küste.* Ausgehend von der Behandlung der Brechung u. Beugung elektromagnet. Wellen an der Grenzfläche zweier Medien von Sommerfeld stellt Vf. eine Theorie der Ausbreitung für 3 aneinanderstoßende verschied. Medien (Luft, See, Boden) auf. Nach Ableitung der Grundgleichung werden einige spezielle Fälle näher betrachtet, u. zwar die Feldverteilung um eine Insel in Meereshöhe sowie längs einer geraden Küstenlinie, beides unter Annahme vollkommener Leitfähigkeit der See. (Physic. Rev. [2] **63**. 185—89. 1/15. 3. 1943. Moscow, USSR, Academy of Sciences of the USSR.) Wittbrodt

Robert Spurr und Linus Pauling, *Das Verfahren der Elektronenbeugung zur Bestimmung der Struktur von Gasmolekülen.* Nach Darlegung der Elektronenbeugung an Gasmolekülen u. der bei ihrer Unters. zu vermeidenden Störungen wird die Auswertung der Ergebnisse besprochen, die mit dem zweiten von L. O. Brockway gebauten App., der beschrieben wird, erhalten werden u. mehrere Beispiele der Strukturaufklärung mit Fortschritten gegenüber auf Grund älterer Verff. gewonnenen Ergebnissen wiedergegeben. (J. chem. Educat. **18**. 458—65. Okt. 1941. Pasadena, Calif., Inst. of Technology.) Metzener

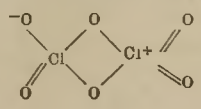
H. C. Longuet-Higgins, *Struktur des Stickstoffperoxydmoleküls.* Das N_2O_4-Mol. ist auf Grund seines Schwingungsspektr. u. seines Entropiewertes hochsymm. u. nicht linear. Die Formel (I) läßt zwar die Schwingungsfrequenzen erklären, man müßte aber annehmen, daß die N–N-Bindung abnorm schwach ist ($1{,}5 \cdot 10^5$ dyn/cm) u. daß trotzdem keine freie Rotation um diese Bindung stattfindet. Außerdem würde diese Formel in Widerspruch stehen zu der empir. gut gestützten Paulingschen Regel, die die Nachbarschaft zweier gleicher Ladungen verbietet. Vf. stellt daher die Formel II zur Diskussion, welche die gleiche Symmetrie u. die gleiche Anzahl von Grundfrequenzen hat wie I. Die niedrige Raman-Frequenz von 283 cm^{-1}, die bisher einer schwachen N–N-Bindung zugeschrieben wurde, wird der Deformation der Winkel des Ringes zugeschrieben. Das Modell ist in Einklang mit der erwähnten Paulingschen Regel, ferner sind andere Bldgg. für viergliedrige Ringe der vorliegenden Art bereits bekannt (Carbonato- u. Sulfatokomplexe). Eine eingehendere Schwingungsanalyse wird angekündigt. Wahrscheinlich besitzt auch Cl_2O_6 eine analoge Struktur (III), das Schwin-



I (4 Resonanzzustände)



II (2 Resonanzzustände)



III

gungsspektr. dieses Mol. ist allerdings noch nicht bekannt. Das rechte Cl-Atom wäre im gleichen Valenzzustand wie im ClO_4^--Ion, das linke wie im ClO_3^--Ion. Das Mol. wäre geometr. analog den dimeren Al-Halogeniden. (Nature [London] **153**. 408—09. 1/4. 1944. Oxford, Balliol Coll.) Reitz

William C. White, *Eine graphische Auswertung von Röntgenbeugungsdaten mit Hilfe von Polarkoordinaten.* Wenn die Symmetrie bei den nach dem Debye-Scherrer-Verf. untersuchten Mineralien nicht hinreichend identifiziert werden kann, gelangt man mitunter mit graph. Methoden, wie den von Hull u. Davey eingeführten, zum Ziel. Aber schon bei kub. Symmetrie ist die Herst. der Diagramme sehr mühsam. Ein einfacheres Verf. ergibt sich bei Anwendung von Polarkoordinaten. Sind a_0 die Gitterkonstanten als Nullachse des Koordinatensyst. u. ϑ der halbe Winkel zwischen einfallendem u. gebeugtem Strahl als Winkelkoordinate verwendet, dann ist $\sin\vartheta = y/a_0$ mit $y = \sqrt{h^2+k^2+l^2}\ n$ gleich dem senkrechten Abstand von der Nullkoordinate. Zeichnet man einen Quadranten des Polarkoordinatensyst. mit den a_0-Werten als Nullachse, zieht durch diese Werte Kreise u. trägt die y-Werte als Parallelen zur Nullachse ein, dann liegen die Schnittpunkte zwischen den den ϑ-Werten entsprechenden Radiusvektoren u. den y-Geraden auf einem Kreis mit der gesuchten Gitterkonstanten. Aus den nicht durch ϑ-Radien geschnittenen y-Geraden läßt sich die Raumgruppe ab-

lesen. Nach dieser Meth. wurde a_0 für NiO zu 4,18 Å gefunden gegenüber dem Literaturwert 4,17 Å. Nur y-Werte mit lauter geraden oder lauter ungeraden Indizes liegen auf demselben Kreis, wodurch sich ein kub. flächenzentriertes Gitter für NiO ergibt. (Amer. Mineralogist 28. 99—102. Febr. 1943. Washington, D. C., National Inst. of Health.) Thilo

A. L. Patterson und **George Tunell**, *Eine Methode zur Summation der Fourier-Reihen bei der Röntgenanalyse von Krystallstrukturen.* Vf. geben eine ausführliche Beschreibung ihrer durch den Gebrauch von Schablonen charakterisierten Methode. (Amer. Mineralogist 27. 655—79. Okt. 1942. Bryn Mawr Coll., Dep. of Physics u. Carnegie Inst. of Washington, Geophysical Labor.) Erben

J. D. H. Donnay, *Die Beziehung des Krystallhabitus zu der Raumgruppe.* An Hand einiger Beispiele werden die Beziehungen zwischen Krystallhabitus u. Raumgruppe besprochen. (Physic. Rev. [2] 64. 314. 1/15. 11. 1943. Wilmington, Del., Hercules Powder Co., Experiment Station.) Gottfried

Harold P. Klug und **Leroy Alexander**, *Die Krystallstruktur von Ammoniumpentachlorzinkat.* $(NH_4)_3ZnCl_5$ krystallisiert rhomb. bipyramidal mit dem goniometr. bestimmten Achsenverhältnis a : b : c = 0,7822 : 1 : 0,6915. Aus Laue- u. Drehkrystallaufnahmen ergaben sich die Elementarkörperdimensionen a = 8,74 Å, b = 9,84 Å, c = 12,61 Å, a : b : c = 0,6930 : 0,7805 : 1. In der Zelle sind 4 Moll. enthalten. Pyroelektrizität wurde nicht festgestellt. Aus dieser Beobachtung u. den beobachteten Auslöschungen ergab sich als Raumgruppe D^{16}_{2h}-Pnma. Die Struktur wurde mittels Fourier-Analyse festgelegt. In dem Gitter liegen 4 Zn in $x^1/_4z$; $\bar{x}^3/_4;\bar{z}$ $^1/_2$—x, $^3/_4$, $^1/_2$+z; $^1/_2$+x, $^1/_4$, $^1/_2$—z mit x = 0,314, z = 0,107; 4 Cl_I in der gleichen Lage mit x = 0,377, z = 0,282, 4 Cl_{II} in der gleichen Lage mit x = 0,034, z = 0,483, 4 Cl_{III} in der gleichen Lage mit x = 0,162, z = —0,299, 8 Cl_{IV} in xyz; $^1/_2$+x, $^1/_2$—y, $^1/_2$—z; x, $^1/_2$+y, z; $\bar{x}v\bar{z}$; $^1/_2$—x, $^1/_2$+y, $^1/_2$+z; x, $^1/_2$—y, z; $^1/_2$—x, y, $^1/_2$+z; $^1/_2$+x, y, $^1/_2$—z mit x = 0,190, y = 0,058, z = 0,064, 4 NH_{4I} in der gleichen Lage wie Zn mit x = 0,424, z = —0,458, 8 NH_{4II} in der gleichen Lage wie Cl_{IV} mit x = 0,412, y = 0,000, z = —0,180. In dem Gitter ist jedes Zn-Atom tetraedr. von je 4 Cl-Atomen umgeben mit dem mittleren Abstand $Zn—Cl$ = 2,25 Å. Die 4 restlichen Cl-Atome haben von den Zn-Atomen Abstände von 4,44 Å u. 4,83 Å u. sind ihrerseits verzerrt oktaedr. von 6 NH_4-Ionen umgeben mit einem mittleren Abstand von $NH_4—Cl$ = 3,41 Å. Die acht NH_{4II}-Ionen sind von 6 Cl-Atomen umgeben, die die Ecken eines verzerrten trigonalen Prismas besetzen mit einem mittleren Abstand $NH_4—Cl$ = 3,44 Å. Die NH_{4I}-Ionen sind von 8 Cl-Atomen umgeben, die ein irreguläres Polygon bilden; der mittlere Abstand $NH_4—Cl$ beträgt 3,32 Å. Ganz allg. kann man die Struktur auffassen als eine Packung von NH_4^+-, $ZnCl_4''$- u. Cl'-Ionen; die Formel kann am besten dargestellt werden durch $(NH_4)_2ZnCl_4 \cdot NH_4Cl$. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1056—64. Juli 1944. Minneapolis, Minn., Univ., Inst. of Technology, School of Chem.) Gottfried

Rose C. L. Mooney, *Röntgenstrukturuntersuchung einer Reihe verwandter Polyhalogenide.* Von den Alkalimetallen bilden nur Ammonium, Rb u. Cs bei Tempp. oberhalb 25° feste, unsolvatisierte Trijodide NH_4J_3, RbJ_3 u. CsJ_3. Diese Trijodide geben beim Stehen Jod ab u. gehen in Monojodide über; ihre Stabilität nimmt mit zunehmender Größe des Kations zu. Röntgenograph. wurde die Konfiguration der J_3-Gruppe bestimmt. Gefunden wurde, daß die J_3-Gruppe linear ist mit dem Abstand J—J = 2,85 Å. Weiter wurden untersucht *Tetramethylammonium-*, *Tetraäthylammonium-*, *Tetrapropylammonium-* u. *Tetrabutylammoniumtrijodid*; $(CH_3)_4NH_4J_3$ krystallisiert rhomb., $(C_2H_5)_4NH_4J_3$ rhomb. pseudotetragonal, $(C_3H_7)_4NH_4J_3$ monoklin u. $(C_4H_9)_4NH_4J_3$ triklin. Trotz dieser verschied. Symmetrie sind die Strukturen unter sich sehr ähnlich: die Kationengruppen besetzen Ebenen, zwischen denen die Trijodidgruppen eingelagert sind. Von den J_3-Gruppen sind nur die Endatome mit den Kationen koordiniert. Ferner wurden untersucht *Tetraphenylarsoniumtrijodid*, *Tetramethylammoniumdichlorjodid* u. *Ammoniumchlorbromjodid*. In den beiden zuletzt genannten Verbb. ist stets das Jod das Zentralatom in der linearen Halogengruppe. Die Unters. von *Kaliumtetrachlorjodid* ergab, daß das zentrale Jodatom 4 koplanare Bindungen besitzt nach den 4 Chloratomen, die die Ecken eines Quadrates besetzen. Die J—Cl-Abstände betragen 2,34 Å. Zum Schluß wird noch kurz auf vorläufige Unterss. an *Tetramethylammonium-* u. *Tetraäthylammoniumpentajodid* hingewiesen. (Physic. Rev. [2] 64. 315. 1/15. 11. 1943. New Orleans, La., Newcomb Coll.) Gottfried

A_2. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

A. von Hippel, **R. J. Maurer** und **G. M. Lee**, *Elektrische Durchschlagfestigkeit von Gläsern und Krystallen als eine Funktion der Temperatur.* Die Durchschlagspannung

steigt bei Einkrystallen, wie z. B. KBr, bei niederer Temp., erreicht bei Raumtemp. ein Maximum, um bei weiterer Steigerung jäh abzufallen. Dies ist möglicherweise auf Störungen im Gitter zurückzuführen. Wenn diese Annahme richtig ist, dürfen Gläser diesen Temperaturgang nicht zeigen. Unterss. an Soda-Kalk-Glas u. geschmolzenem Quarz bestätigen dies. Der im Gegenteil steile Anstieg bei höherer Temp. führt zu Hitzedurchschlag. Der Strom kriecht längere Zeit, u. nach dem Bruch zeigen sich im Mikroskop Schmelzstellen. Beim Einkrystall hingegen springt der Strom plötzlich an, der Krystall zerbricht, ohne daß an den Bruchstellen, die meist nach den Gitterlinien verlaufen, geschmolzene Stellen zu finden sind. Die Annahme, daß es sich um Störungen des Gitters durch freiwerdende Sekundärelektronen handelt, wird durch eine spektroskop. Unters. erhärtet. Im Rot findet sich eine Bande, die alle Kriterien, die erwartet werden, erfüllt. Ihr Maximum liegt bei 1,7, die Berechnung ergibt 1,63 eV. (Electr. Engng. **60**. 22—23. Jan. 1941.) Flaschka

R. J. Maurer, *Die Leitfähigkeit von Gläsern und Krystallen als Funktion der Feldstärke.* Zur Prüfung einer neuen Theorie über den Mechanismus der Elektrolytleitung in festen Stoffen werden Soda-Kalk-Gläser untersucht. Der Leitungsmechanismus sieht vor, daß Natriumionen als Ladungsträger von Nachbarmolekeln Energie aufnehmen u. in eine benachbarte Gleichgewichtslage springen. Bei Anlegen eines Feldes muß die Wahrscheinlichkeit steigen, daß der Sprung in Richtung des Feldes erfolgt. Zwischen Stromdichte, Feldstärke, Temp. u. „Sprungweite" d lassen sich Beziehungen ableiten. Messungen werden an einer Glasprobe von $8{,}2 \cdot 10^{-3}$ cm Dicke mit Feldstärken von maximal $7 \cdot 10^5$ V/cm durchgeführt. Als Elektroden wurden NaCl-Lsgg. verwendet. Die „Sprungweite" wurde größer als erwartet gefunden u. war von der Temp. abhängig. Außerdem wurden Strom-Spannungskurven von Quarzkrystallen (Schnitt längs der c-Achse) u. NaCl mit 1% AgCl als Verunreinigung aufgenommen. Außer bei geringen Feldstärken war die Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment gut. d-Werte von NaCl waren viermal kleiner als erwartet. (Electr. Engng. **60**. 23. Jan. 1941.) Flaschka

Edgar L. Armi, *Elektrische Leitfähigkeit und Rekrystallisation von dünnen, bei niedrigen Temperaturen abgeschiedenen Bleiüberzügen.* Vf. hat die Reihe der Unterss. über die elektr. Leitfähigkeit dünner Metallüberzüge bis zu Tempp. des fl. u. festen Wasserstoffs ausgedehnt u. das Verh. dünner Überzüge von schweren Metallatomen studiert, die bei genügend tiefen Tempp. abgeschieden waren, um therm. Effekte auszuschließen. Dünne Pb-Überzüge wurden durch Verdampfen im Hochvakuum auf Glasplatten abgeschieden, die durch fl. Wasserstoff gekühlt waren. Der Beginn der elektr. Leitfähigkeit wurde bei Filmen mit einer Schichtdicke von 7 Å beobachtet. Beim Altern dieser Überzüge bei verschied. Tempp. zeigte sich das Auftreten zweier Modifikationen von verschied. Verhalten. Es wurde gefunden, daß sie eine „krit." Temp. besitzen, unterhalb welcher der elektr. Widerstand mit der Temp. bis zur Erreichung eines stabilen Wertes absinkt u. oberhalb welcher er rapide mit höheren Tempp. ansteigt. Vf. gibt hierfür mögliche Erklärungen. (Physic. Rev. [2] **63**. 451—54. 1/15. 6. 1943. Pasadena, Calif., Cryogenic Labor., Norman Bridge Labor. of Physics, California Inst. of Technol.) Menzel

Chia-Shan Pao, *Die elektrische Leitfähigkeit hochisolierender Flüssigkeiten.* Unters. über natürliche u. durch γ-Strahlen induzierte Leitfähigkeit hochisolierender Fll. (Isooctan u. fl. Sauerstoff) werden durchgeführt. Die hierzu entwickelten App. werden beschrieben. Die natürliche Leitfähigkeit wächst schneller als die angelegte Feldstärke. Abhängigkeit von der Temp. wird diskutiert. Die gewonnenen Kurven der beiden Leitfähigkeiten sind voneinander stark verschied., so daß die Annahme, die natürliche Leitfähigkeit werde durch irgendwelche Strahlungen bewirkt, nicht zutreffen kann. Die Voraussage, daß der Logarithmus der Stromstärke mit der Quadratwurzel der Feldstärke linear wächst, wurde bestätigt. Jaffés Formel wurde als gültig gefunden. (Physic. Rev. [2] **64**. 60—74. 1/15. 8. 1943. St. Louis, Mo., Washington Univ.) Flaschka

H. J. Plumley, *Elektrische Leitfähigkeit von dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen Feldstärken.* Das Leitvermögen hochgereinigten Heptans bei Feldstärken bis zu 600 000 V/cm wurde zwischen —190 u. 320° gemessen. Elektrodenabstände bis herab zu 0,005 cm. Polarisation trat weder bei unähnlichen Elektroden wie Nickel u. Platin-Iridium noch bei Nickelnadel gegen Nickelplatte auf. Ein starker Abfall der Leitfähigkeit zeigt sich nach der ersten Reinigungsstufe. Die weiteren Reinigungscyclen bleiben ohne Einfluß. Bei kleinen Elektrodenabständen war der Logarithmus der Stromstärke gerade proportional der Quadratwurzel der angelegten Feldstärke. Vf. folgert, daß Ionenemission u. Stoßionisation nicht für die Hochspannungsleitfähigkeit hochisolierender, fl. Dielektrika verantwortlich zu machen sind. Vielmehr sind diese Stoffe

nur als ein Grenzfall der schwachen Elektrolyte zu betrachten. Das Auftreten nachweisbarer Leitfähigkeit bei hohen Feldstärken wird auf die Auflockerung der Wasserstoffbindung durch das angelegte Feld zurückgeführt. (Electr. Engng. 60. 23. Jan. 1941.) Flaschka

Leon H. Fisher, *Scheinbares Versagen des Meek-Kriteriums für Strahlenbildung.* Das Kriterium von Meek für Strahlenbldg. besagt, daß das positive Raumladungsfeld einer Elektronenwolke gleich K mal dem angelegten Feld ist. Es wird festgestellt, daß diese Meth. zur Berechnung des Raumladungsfeldes in einem nicht gleichförmigen Entladungsraum unwirksam ist. Die Ionisierung in diesen divergenten Feldern kann nicht durch Integrierung der Ionisierungsfunktionen für gleichförmige Felder berechnet werden. Bei konstantem Druck wächst die Strom-Spannungskurve zu schnell mit der Spannung. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen läßt sich die Möglichkeit einer physikal. Bedeutung von K wieder herstellen. (Physic. Rev. [2] 64. 187. 1/15. 9. 1943. Univ. of California.) Schöne

W. J. Hamm, *Die Bremsung und Neutralisation von Argon-Ionen in Helium.* Vf. beschreibt eine App. zur direkten Messung der Bremsung von Ar-Ionen beim einfachen Zusammentreffen mit He-Atomen. Ar-Ionen mit Energien von 1000, 800, 600, 400 u. 200 eV wurden bei einem Druck von $1{,}07 \cdot 10^{-3}$ mm Hg durch He-Gas geschossen. Die Resultate sind in Form von Stoßquerschnitten für prozentuale Verzögerungen angegeben. Als Korrekturfaktor wird der Ladungswechsel zwischen Ar-Ionen u. He-Atomen in Betracht gezogen u. so quantitative Stoßquerschnitte für diesen Ladungswechsel erhalten. Die Werte erstrecken sich ungefähr von 3,5—$4{,}5 \cdot 10^{-16}$ qcm pro Mol. für die angewandten Energiestufen im Vgl. mit $28 \cdot 10^{-16}$ qcm für Ar^+-Ionen in Ar u. $63 \cdot 10^{-16}$ qcm für N_2^+-Ionen in N_2. (Physic. Rev. [2] 63. 433—38. 1/15. 6. 1943. St. Louis, Mo., Washington Univ., Dep. of Physics.) Menzel

U. Fano, *Ionisation durch Strahlung.* Verss. ergaben, daß bei Ionisierung durch Strahlung die bei jedem Elementarvorgang absorbierte Energie zwischen 30 u. 35 eV lag. Sie hängt nicht von der Ionisierungsspannung der jeweilig ionisierten Substanz ab. Die Theorie von Bagge (vgl. C. 1937. II. 2494) ergibt diesen Wert genau für die Ionisation von atomarem Wasserstoff. Für andere Substanzen liefert sie jedoch Werte, die von der jeweiligen Ionisationsspannung abhängig sind. Vf. weist darauf hin, daß bei der Energieabsorption neben der Ionisation auch Dipolschwingungen ausgelöst werden. Für H u. He wird in erster Näherung der Einfl. der entstehenden Dipolschwingungen abgeschätzt u. gezeigt, daß trotz der großen Differenz zwischen der Ionisationsspannung der beiden Substanzen ungefähr gleiche Energieabsorption beim Elementarvorgang vorhanden ist. (Physic. Rev. [2] 63. 222. 1/15. 3. 1943. Washington, Carnegie Inst. of Washington.) Wittbrodt

José Maria Vidal Llenas, *Die elektrische Leitfähigkeit der Luft in Barcelona.* An Hand von Messungen, die vom Oktober 1942 bis zum August 1943 im Zentrum u. am Rande Barcelonas durchgeführt wurden, zeigt Vf. die Beziehungen zwischen der elektr. Leitfähigkeit der Luft u. anderen meteorolog. Größen (Feuchtigkeit, Wind usw.), sowie die Abhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit von dem Quotienten der positiven u. negativen Leitfähigkeit. Die Messungen wurden nach der Meth. von Gerdien (Servicio Meteorológico Nacional. Publicación num. 6 de la serie A.) durchgeführt. (An. Física Quím. 40. ([5] 6). 154—66. Febr. 1944. Barcelona, Inst. Alonso de Santa Cruz.) Winiker

J. E. Goldman und **A. W. Lawson,** *Die photoelektrische Leitfähigkeit von Bleichromat.* Die Abhängigkeit der photoelektr. Leitfähigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes, der Zeit u. Feldstärke wird untersucht. Ein Maximum der Leitfähigkeit wird bei blauem Licht gefunden ($5 \cdot 10^{-3}$ Amp/Watt). Je ein weiteres liegt im Roten u. nahen Ultraviolett. Der Befund steht im Widerspruch mit früheren Untersuchungen. Die Differenz wird Unterschieden in Reinheitsgrad u. Behandlung der Probe zugeschrieben. Eine theoret. Behandlung der experimentellen Befunde wird gegeben. (Physic. Rev. [2] 64. 11—18. 1/15. 7. 1943. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) Flaschka

A. H. Weber und **L. M. Friedrich,** *Die Photoleitfähigkeit von aufgedampften Wismutschichten.* Es wurde die Dunkelleitfähigkeit sowie die Photoleitfähigkeit von Wismutschichten untersucht, die im Hochvakuum auf Pyrex aufgedampft worden waren. Die Verss. ergaben, daß die Photoleitfähigkeit einer Schicht von einer krit. Dicke ab verschwand, die von den Bedingungen der Herst. abhing u. die zwischen 11 u. 292 Atomlagen betrug. Schichten, die bei Zimmertemp. u. bei der Temp. der fl. Luft fortlaufend niedergeschlagen wurden, zeigten eine 2- bis 3fache größere Dicke beim Verschwinden der Photoleitfähigkeit als die, die nicht fortlaufend niedergeschlagen worden waren.

Schichten, die bei Zimmertemp. hergestellt worden waren, verloren die Photoleitfähigkeit erst bei einer 8- bis 15fachen Dicke gegenüber denen, die bei der Temp. der fl. Luft niedergeschlagen worden waren. — Die Beobachtungen führen zu dem Schluß, daß diese Schichten eine Fleckenstruktur haben u. daß bei einer Belichtung der Schicht die photoelektr. Emission von Fleck zu Fleck die Leitfähigkeit bewirkt. (Physic. Rev. [2] 63. 217—18. 1/15. 3. 1943. St. Louis Univ.) Wittbrodt

Charles J. Gallagher, *Die Adsorption von Thorium auf Tantal.* Es ist bekannt, daß durch Adsorption von Thorium auf Wolfram oder Molybdän die Austrittsarbeit erniedrigt u. die Emissionsfähigkeit erhöht wird. Bei der Adsorption von Thorium auf Tantal konnte ein ähnliches Verh. festgestellt werden. Auf ein gut entgastes Tantalband wurde von thoriertem Wolfram her Thorium aufgedampft u. dann die therm. Emission bei 1390 °K in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit untersucht. Die Austrittsarbeit verminderte sich von 4,07 auf 2,52 Volt, u. die Emissionsfähigkeit stieg auf das 3fache. Das Band wurde dann auf 1550 °K erhitzt u. die Emissionsfähigkeit der thorierten u. der nicht behandelten Seite miteinander verglichen. Die Emission der thorierten nahm ab, während die der nicht thorierten zunahm, bis nach ca. 2 Stdn. beide Seiten gleiche Emission zeigten. Hieraus muß geschlossen werden, daß sich das Thorium um die scharfe Kante des Tantalbandes ausgebreitet hat u. gleichmäßig über die emittierende Oberfläche verteilt ist. (Physic. Rev. [2] 63. 217. 1/15. 3. 1943. Univ. of Notre Dame.) Wittbrodt

Charles J. Gallagher, *Adsorption von Thorium auf Tantal.* (Vgl. vorst. Ref.). Thorium wurde auf einen gut entgasten Tantalmetallstreifen aufgedampft u. die therm. Elektronenemission bei 1390° K als eine Zeitfunktion der Verdampfung studiert. Das Austrittspotential des Streifens wechselte von 4,07 Volt auf 2,52 Volt, während A, die Emissionskonstante, um den Faktor 30 abnahm (Richardsonsche Gleichung). Der Streifen wurde dann auf 1550° K gehalten u. die Emission von beiden Seiten getrennt untersucht. Die Emission der aktivierten Seite nahm ab, während die der reinen Seite zunahm. Nach etwa 20 Stdn. erreichten beide denselben Endwert. Das zeigt, daß das adsorbierte Thorium rund um den Rand des Streifens gewandert war u. sich gleichförmig über die emittierende Oberfläche verteilt hatte. (Physic. Rev. [2] 65. 46—50. 1/15. 1. 1944. Notre Dame, Ind., Univ. of Notre Dame, Dep. of Physics.) Schöne

H. C. Rentschler und **D. E. Henry,** *Die Erniedrigung der photoelektrischen Austrittsarbeit durch Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff bei Zirkonium, Titan und Thorium.* Zirkon- u. Titandraht wurde, nachdem die Oberfläche durch therm. Abbau einer Jodverb. bes. rein dargestellt werden konnte, in reinem Sauerstoff, Stickstoff u. Wasserstoff geglüht. Im Metall wurden beträchtliche Mengen der Gase gelöst. Die Austrittsarbeit wurde durch Best. der Wellenlänge, bei der gerade noch Elektronen austreten, ermittelt. Es zeigte sich, daß die Austrittsarbeit niedriger u. die Ausbeute konstanter als die von reinen Metallen war. Thorium reagierte mit den Gasen weniger stark, jedoch hat die Veränderung der photoelektr. Ausbeute einen ähnlichen Charakter wie bei Zirkon u. Titan. (Physic. Rev. [2] 63. 217. 1/15. 3. 1943. Westinghouse Lamp Div.) Wittbrodt

Mehmet Ögder, *Die Wirkung von Wasserdampf, Gasen und Vakuum auf den Krystallphotoeffekt in Halbleiterkrystallen.* Es wird der Einfl. von Wasserdampf u. Hochvakuum auf den Krystallphotoeffekt untersucht. Verwendet werden Prustit, Ag_3AsS_3, Pyrargyrit, Ag_3SbS_3, u. Cuprit, Cu_2O. Festgestellt wird, daß das Vorhandensein von Wasserdampf bei allen Krystallen eine Erhöhung von Photospannung u. Strom bewirkt, was durch Adsorption von Moll. der Dipolfl. u. Ausbildung einer Dipolschicht an der Krystalloberfläche erklärt wird. Da die Leitfähigkeit dieser Schicht kleiner als die Leitfähigkeit der reinen Krystalloberfläche ist, steigen Photospannung u. Strom an. Im Hochvakuum (ca. 10 mmHg) gehen Photospannung u. Strom bei Cupritkrystallen durch ein Minimum u. bleiben dann konstant. An Prustit u. Pyrargyrit wird eine beträchtliche Änderung beider Werte ohne Minimum beobachtet. Das Ansteigen der Photospannung u. des Stromes im Vakuum wird dadurch erklärt, daß die adsorbierte Dipolschicht an der Oberfläche kleiner wird, wodurch die Oberflächenleitfähigkeit anwächst. Sie nimmt dann durch das Verschwinden von Sauerstoff ab. Unter Berücksichtigung der Meßergebnisse von Brauer (Ann. Physik 25. [1936.] 609; C. 1936. II. 434) u. Dubar (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 201. [1935.] 883; C. 1936. I. 2045) über Oberflächenleitfähigkeit an natürlichen u. künstlichen Krystallen wird die Richtigkeit des Krystallschemas von Dember (Istanbul Üniv. fen Fak. Mecmuasi [Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul], Ser. A 3. [1937.] 50) bewiesen. (Istanbul Üniv. fen Fak. Mecmuasi [Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul], Ser. A 8. 23—38. Jan. 1943. Istanbul, Univ., Inst. für Experimentalphysik.) Lehmann

J. Baltá Elías und J. García Santesmases, *Beitrag zum Studium der Eigenschaften einiger Halbleiter.* I. Mitt. *Carborund und SnS_2.* Vff. geben einen Überblick über die Begriffe „metall. Körper", „Isolatoren" u. „Halbleiter" vom Standpunkt der Quantentheorie aus. Anschließend werden die bei Unters. der einseitigen Leitfähigkeit von Carborund u. SnS_2 erhaltenen Meßkurven diskutiert. (An. Física Quím. 40. ([5] 6) 133—53. Febr. 1944. Inst. Alonso de Santa Cruz, Sección de Electricitad de Madrid y Barcelona.) Winiker

V. C. G. Trew, *Diamagnetische Ionensusceptibilität und diamagnetische Korrekturkonstanten.* Nach verschied. Methoden wurden die diamagnet. Susceptibilitäten für die folgenden Ionen berechnet: F', Cl', Br', J', Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+, NO_3', ClO_3', BrO_3', JO_3', ClO_4', BrO_4', CN', CNO', CNS', SO_4'' u. CO_3''. Die Beziehungen zwischen den theoret. u. den experimentellen Ionensusceptibilitäten für Ionen verwandter Reihen wurden graph. untersucht; es zeigte sich, daß die theoret. Werte substantiell der gleichen allg. Form wie die experimentellen folgen, daß aber die Beziehung nicht linear ist. Diskutiert werden die Abweichungen zwischen den theoret. u. experimentellen Werten, wobei graph. gezeigt werden kann, daß, entgegengesetzt zu der allg. Auffassung, diese Abweichung ganz systemat. ist. Für die Halogen- u. Alkaliionen wurde die Beziehung zwischen den experimentellen Werten für das gleiche Atom in homöopolarer u. heteropolarer Bindung untersucht; hierbei konnte nachgewiesen werden, daß der Bindungseffekt für die homöopolare Bindung nicht konstant ist, sondern in einer regelmäßigen Weise ansteigt mit Zunahme der effektiven Atomzahl des Ions. (Trans. Faraday Soc. 37. 476—92. Sept. 1941. Cambridge, Univ., Physical Chemistry Labor., Bedford Coll.) Gottfried

Felix Ehrenhaft, *Zerlegung von Verbindungen durch Magnete (Magnetolyse).* Durch einen echten chem. Prozeß wird die Gasmenge zwischen „Magnetroden" u. „Magnetolyten" (z. B. angesäuertes W.) bei Anlegen eines Magnetfeldes vermehrt. Das entstehende Gas erweist sich als ein Gemisch von Sauerstoff u. Wasserstoff. Damit ist der magnet. Parallelfall zur Zerlegung von W. durch Elektrolyse gegeben. (Physic. Rev. [2] 63. 216. 1/15. 3. 1943.) Flaschka

Felix Ehrenhaft, *Weitere Tatsachen über den magnetischen Strom.* (Vgl. vorst. Ref.). Drei Tatsachen können beim Magnetismus, ebenso wie bei dem elektr. Strom beobachtet werden: Existenz von magnet. Ionen, die Zers. von W. durch einen Magnet (Magnetolyse) u. das Zirkulieren einer einzelnen elektrostat. Ladung um den konstanten magnet. Strom. Im Mikroskop kann man bei der Magnetolyse beobachten, daß sowohl Gasblasen wie feste Teilchen sich in Kreisen um die Achse des Magneten gleichzeitig in entgegengesetzten Richtungen bewegen. Jedes von ihnen bewegt sich in entgegengesetzter Richtung bei Umkehrung des magnet. Feldes. Genau wie das lineare Integral der magnet. Kraft die Intensität des elektr. Stromes definiert, definiert das lineare Integral der elektr. Kraft die Intensität des magnet. Stroms. Die elektrodynam. Gleichungen müssen in dem Sinne eine Erweiterung erfahren, daß sie gleichzeitig auch den Term des magnet. Stroms enthalten. (Physic. Rev. [2] 64. 43. 1/15. 7. 1943. New York City.) Gottfried

R. H. Stokes, *Thermodynamische Untersuchung 2-wertiger Metallhalogenide in wässeriger Lösung.* XI. Mitt. *Die osmotischen und Aktivitätskoeffizienten von Zinkjodid bei 25°.* Nach dem in früheren Unterss. benutzten experimentellen Verf. werden isopiest. Dampfdruckmessungen im Vgl. mit KCl an ZnJ_2-Lsgg. bei 25° ausgeführt. Die für die Dampfdrucke u. Aktivitätskoeffizienten gewonnenen Werte stimmen gut mit den Messungen der EK. an Konzentrationsketten von Bates (vgl. C. 1939. II. 2894) überein, unterscheiden sich aber erheblich von denen, die Egan u. Partington (vgl. J. chem. Soc. [London] 1943. 157; C. 1943. II. 1350) angegeben haben. Bis zur Ionenstärke 1 lassen sich die Aktivitätskoeffizienten innerhalb der experimentellen Fehlergrenze durch die erweiterte Debye-Hückelsche Gleichung wiedergeben. Der Vgl. mit dem Verlauf der Aktivitätskoeffizienten der Jodide anderer 2-wertiger Metalle zeigt, daß die Bldg. komplexer Ionen erst in Lsgg., die konzentrierter als einmol. sind, einen nennenswerten Einfl. auszuüben beginnt, u. daß bis zu Konzz. von 0,5 mol. die Werte für ZnJ_2 fast mit denjenigen für MgJ_2 zusammenfallen. (Trans. Faraday Soc. 41. 12—17. Jan. 1945. Neuseeland, Auckland, Univ. Coll.) Hentschel

A_3. Thermodynamik. Thermochemie.

G. Zerkowitz, *Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik für Zustandsänderungen und Menge des arbeitsleistenden Stoffes unter besonderer Berücksichtigung der Dampfmaschinen.* Diskussionsbemerkung von **I. H. Keenan,** zur gleichnamigen Veröffent-

lichung des Vf. (vgl. J. appl. Mechan. Trans. A. S. M. E. 66, A. 108). (J. appl. Mechan. 11. 191. Sept. 1944.) Hentschel

H. D. Baker, *Der Joule-Effekt in Luft.* Nach einer Besprechung der bisher angewandten Methoden zur Best. des Joule-Effektes in Luft wird eine neu entwickelte App. beschrieben, mit der man eine Wiedergabegenauigkeit von ca. 0,1% erreicht. Die Versuchsergebnisse sind graph. u. tabellar. zusammengestellt. (Physic. Rev. [2] 64. 302—11. 1/15. 11. 1943. Madison, Wis., Univ., Dep. of Physics.) Gottfried

A. Lawrence Waddams, *Wärmeleitung in körnigem Material.* Die theoret. Erforschung der Wärmeleitfähigkeit von körnigem Material ist noch wenig entwickelt, während die prakt. empir. Ausführung von entsprechenden Messungen sehr vielseitig ausgebaut ist. Theoret. mangelt es noch an einer Ableitung der Wärmeleitfähigkeit eines Gemisches aus festen Partikeln u. einem Gas aus den Wärmeleitfähigkeiten der einzelnen Komponenten u. an der Erklärung der Tatsache, daß die Wärmeleitung eines solchen Gemisches mit sinkendem Gasdruck abnimmt, während die eines Gases unabhängig von seinem Druck ist. Die prakt. Meßverff. beruhen fast alle auf dem von Smoluchowski (Bull. int. Acad. Sci. Cracov., Ser. A, 1910. 129) eingeführten Prinzip, das körnige Material in den Zwischenraum zwischen 2 Cylinder von verschied. Querschnitt einzufüllen, den einen davon zu erwärmen u. die Temp. des anderen durch Hg-Thermometer oder Thermoelemente zu messen. Da die Wärmeleitung hierbei nicht streng radial erfolgt, wurde der innere Cylinder von Kannuluik u. Martin (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 141. [1933.] 144) durch einen elektr. erwärmten Ag-Draht ersetzt. Ein etwas anderes Prinzip, nämlich parallele Metallplatten mit dem körnigen Material als Zwischenlage, wurde von Griffith (D. S. I. R.-Food Investigation 1929, Special Report no. 35) angewandt. Die Meßergebnisse sind jedoch je nach der Lage der Platten, ob waagrecht oder senkrecht, ob die wärmere Platte oben oder unten liegt, usw. etwas verschieden. Als Gesamtergebnis zahlreicher Messungen nach verschied. Verff. zeigte sich, daß die Wärmeleitfähigkeiten von körnigem Material ganz unabhängig von der Natur desselben alle in derselben Größenordnung liegen u. denen von porösem Material wie Kork, Asbest u. Glaswolle sehr nahe kommen. (Chem. and Ind. 1944. 206—10. 3/6.) Kalix

Louis F. Ehrke und **Charles M. Slack**, *Über die Wärmeleitfähigkeit von metallischen Kontakten.* Die Wärmeleitfähigkeit zwischen zwei glatten metall. Oberflächen, die in einem Vakuum in Kontakt sind, ist zuweilen für Thermoschalter in kälteerzeugenden App. von Wichtigkeit. Es wurden die Eigg. von Gold-, Silber- u. Kupferkontakten im Vakuum bei Raumtemp. u. bei der Temp. des fl. Stickstoffs bis zu einem Kontaktdruck von 3 kg/qcm untersucht. Mit wachsendem Kontaktdruck nahm die Wärmeleitfähigkeit zu, linear war das Verhältnis nur für Kupfer. Bei Raumtemp. zeigten Gold u. Silber eine bessere Leitfähigkeit als Kupfer, während bei der Temp. des fl. Stickstoffs die Reihenfolge Silber, Gold, Kupfer war. Da die Kontaktleitfähigkeit beim Silber am geringsten von der Temp. beeinflußt wird, erweist sich dieses als bestes Kontaktmaterial für tiefe Temperaturen. (Bull. Amer. physic. Soc. 14. 19. 8/2. 1939. Massachusetts Inst. of Technology.) Menzel

D. B. Langmuir und **L. Malter**, *Spezifische Wärme, Sublimationswärme und Dampfdruckkonstanten von Tantal.* Die spezif. Wärme des Tantals wird zwischen 1650 u. 2800° absol. durch die Formel $Cp = 0{,}0264 + 8{,}5 \cdot 10^{-6} T°$absol. cal/g wiedergegeben. Diese Werte mit denen aus Messungen bei niedereren Tempp. werden zur Berechnung der Sublimationswärme am absol. Nullpunkt u. der Dampfdruckkonstante herangezogen. Die erhaltenen Werte sind 185,100 cal/Mol u. 2,46. Für die Berechnung wurde eine Debye-Temp. von 250°absol. angenommen. Sie ergab sich als Mittelwert aus Berechnungen aus dem F. u. Kompressibilitätseigenschaften. Zwischen 2200° absol. u. dem F. gehorcht der Dampfdruck der Gleichung $\log P = 6{,}978 - 39{,}780/T$. (Bull. Amer. physic. Soc. 14. 35. 12/4. 1939. RCA Mfg. Co., Inc.) Flaschka

Peter G. Bergmann, *Die Bildung von Kondensationskernen in unterkühlten Phasen.* Vf. weist auf die Tatsache hin, daß die Bldg. von Kondensationskernen im Innern einer unterkühlten Phase bei Unterschreitung einer „krit." Größe zugunsten der Auflösung der Kerne zurücktritt. Es wird eine Gleichung aufgestellt, welche die Anzahl der wachsenden Kondensationszentren als Funktion der Zeit angibt. (Physic. Rev. [2] 63. 456. 1/15. 6. 1943. Lehigh Univ.) Menzel

R. W. Batchelor und **A. G. Foster**, *Der Gefrierpunkt adsorbierter Flüssigkeiten.* Dioxan wird an Eisenoxyd mit einem Porenradius von ca. 100 Å adsorbiert u. eine Dampfdruck-Temp.-Kurve aufgenommen. Aus ihr ersieht man, daß der F. des adsorbierten Dioxans um 6° tiefer liegt als der des normalen. W. an Silicagel (mit einem Porenradius von ca. 11 Å) adsorbiert, ist bei —65° noch flüssig. Unter Anwendung der

Clausius-Clapayron u. der Thomson-Gibbsschen Gleichung wird eine theoret. Ableitung der Gefrierpunkserniedrigung gegeben. (Trans. Faraday Soc. 40. 300—05. Juli/Aug. 1944. London, King's Coll. u. Gillingham, Kent, Medway Technical Coll.) Flaschka

W. J. C. Orr, *Die freien Energien der Lösungen von einfachen und polymeren Molekülen.* Auf Grund des bei Fowler u. Guggenheim definierten statist. Modells einer Lsg. werden, unter Erweiterung der Formeln für Lsgg. von 2- oder 3fach polymeren Moll. in 1fach mol. Lösungsm., die entsprechenden Formeln für die freie Energie, die Mischungswärme u. Entropie bei der Lsg. von n-fach polymeren Moll. in 1fach mol. Lösungsm. berechnet. Die bei niedrigen Konzz. errechneten Ergebnisse werden mit den Versuchsergebnissen von Gummi-Benzin-Lsgg. verglichen. Es zeigen sich bei äußerst geringer Konz. $v_r = 0$—0,03 verhältnismäßig große Abweichungen (bis zu 50%), die bei $v_r = 0{,}08$—0,20 kleiner werden (innerhalb 10%) u. sogar innerhalb dieser Werte zu einer Überschneidung der berechneten u. gefundenen Kurven führen. (Trans. Faraday Soc. 40. 320—32. Juli/Aug. 1944. Welwyn Garden City, Herts, British Rubber Producers' Res. Assoc.) Schwarzhans

F. D. Miles, H. Niblock und D. Smith, *Die Bildungswärme von Oleum.* Die differentiale Mischungswärme von fl. SO_3 u. rauchender Schwefelsäure wird auf zwei Arten gemessen: durch Messung der Verdampfungswärme des SO_3 aus Oleum u. Mischen von fl. SO_3 mit Oleum. Die nach der zweiten Meth. erhaltenen Werte zeigen starke Abhängigkeit vom Trocknungsgrad des SO_3. Die Differenz kann bei ungenügender Trocknung bis zu 400 cal/Mol steigen. Die Lösungswärme von SO_3 in 100%ig. Schwefelsäure wurde zu 4270 cal/Mol bestimmt. Aus einem Knick in der Kurve der differentialen Lösungswärme bei 45% SO_3-Geh. des Oleums wird auf die Bldg. einer Verb. $H_2S_2O_7$ geschlossen (vgl. Miles, Niblock u. Wilson, Trans. Faraday Soc. 36. [1940.] 345; C. 1941. I. 17). 66%ig. Oleum kann mit SO_3 ohne Temp.-Änderung gemischt werden. Die Reaktionswärme beim Mischen von fl. SO_3 u. W. ergab sich zu 20 000 cal/Mol. Aus den experimentellen Daten werden die integralen Wärmen berechnet. Die spezif. Wärme von Oleum wird bestimmt. Meßgeräte u. Versuchsmethodik werden beschrieben. Die in Tabellen niedergelegten Meßresultate werden den Werten früherer Autoren gegenübergestellt. (Trans. Faraday Soc. 40. 281—95. Juli/Aug. 1944. Ardeer., The Nobel Laborr.) Flaschka

A_4. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

V. R. Damerell und A. Urbanic, *Untersuchung des kolloiden Systems von in Xylol dispergiertem Kohlenstoff.* Durch längeres Verrühren von feinteiligen Kohleproben mit verschied. innerer Oberflächenausbldg., wie sie durch Best. der Adsorption von He u. N_2 bei tiefen Tempp. ermittelt wurde, in Xylol bei Zimmertemp. u. nach Zugabe geeigneter Stabilisatoren lassen sich mehr oder weniger konz. u. beständige Kohle-Xylolsole herstellen. Deren koll. Eigg. werden durch Aufnahme von Sedimentationskurven, Zählung der Teilchen im Spaltultramikroskop u. Best. der kataphoret. Wanderungsrichtung näher gekennzeichnet. Als Stabilisatoren wird eine größere Zahl oberflächenakt. Stoffe geprüft u. dabei festgestellt, daß Konzz. über 0,001 mol. (bei 0,5 g Kohle auf 500 ccm Xylol) keinen weiteren dispergierenden Einfl. ausüben. Die besten Stabilisatoren sind neben Lecithin Cu-Oleat, Co-Naphthenat u. das Na-Salz der Dioctylsulfobernsteinsäure (Aerosol OT) mit in ihrer Reihenfolge abnehmender Wirksamkeit. Diese Stoffe werden auch von der Kohle in erheblichem Ausmaß adsorbiert, wogegen bei unwirksamen Stabilisatoren, wie Ölsäure, keine Adsorption erfolgt; ihre Wrkg. hängt außerdem, wie an besonderen Verss. an mit Wasserdampf gesätt. Kohle, in üblicher Weise sowie bes. gründlich getrockneten Ausgangsstoffen hervorgeht, vom W.-Geh. des koll. Syst. ab u. wird mit ausgiebiger Trocknung günstiger. Es lassen sich so tiefschwarze u. undurchsichtige Organosole mit negativ geladenen Teilchen $\leq 0{,}4\ \mu$ erhalten. Flockung dieser Sole erfolgt bei Zugabe von A. oder W. durch längeres Erwärmen auf 80° u. auch im elektr. Feld, während eine Abkühlung auf —5° nicht zur Koagulation führt. (J. physic. Chem. 48. 125—33. Mai 1944. Cleveland, O., Western Reserve Univ.) Hentschel

Vivian Richard Damerell und Raymond Mattson, *Der Einfluß oberflächenaktiver Stoffe auf Suspensionen von Calciumcarbonat in Xylol.* (Vgl. vorst. Ref.) In analoger Weise wie die Kohle-Xylolsole lassen sich auch Xylolsole von trockenem $CaCO_3$ herstellen. Auch bei ihnen erfolgt die nähere koll.-chem. Unters. auf Grund der gravimetr. aufgenommenen Sedimentationskurven, der ultramkr. ausgezählten Teilchenwerte u. der Wanderungsrichtung im elektr. Feld. Als wirksamste Stabilisatoren erwiesen sich hier die Zn-, Ba- u. Na-Salze der Dioctylsulfobernsteinsäure, das Na-Salz der Dihexylsulfobernsteinsäure, Lecithin u. Mg-Oleat. Die damit erhaltenen $CaCO_3$-Sole sind milchig-weiße, opalisierende Fll. u. können durch Zugabe von W., 95%ig. A. oder Ae.

geflockt werden; auch Erwärmen führt zur teilweisen Koagulation, nicht aber Abkühlung auf 0°. Mit Ausnahme der lecithinhaltigen Sole mit teils positiv, teils negativ geladenen Teilchen zeigen die Teilchen in den übrigen Solen eine positive Ladung bei der Kataphorese. (J. physic. Chem. 48. 134—41. Mai 1944. Cleveland, O., Western Reserve Univ.) Hentschel

Douglas R. Hudson, *Thixotropie in Silberamalgamen.* Die Silberamalgame sind bis zu 8% Silber noch flüssig. Zwischen 8 u. 20% sind sie bei der Bldg. plast. u. erhärten später. Dieser Vorgang ist durch Druck allein reversibel. Über 20% sind sie beachtlich fest. Das Maximum an Silbergeh., das durch Vertreiben der fl. Phase unter Druck erreicht wird, betrug in zwei Bestimmungen 27,43% u. 27,72%. Die feste M., welche das 20%ig. Amalgam bildet, wird durch Kneten vollkommen flüssig. Dieser Prozeß ist ein bemerkenswerter Fall von Thixotropie. Das Erhärten ist durch einen Abfall der D. um 1—1½% nach einigen Tagen gekennzeichnet. (Physic. Rev. [2] 65. 247—48. 1/15. 4. 1944. Edinburgh, Watt Coll.) Schöne

A. P. Brady und **Sydney Ross,** *Messung der Schaumbeständigkeit.* Es wird eine App. zur Messung der Schaumbeständigkeit bei verschied. Tempp. beschrieben, in der der Schaum mittels einer Glasfritte durch Blasen erzeugt wird. Die stat. Schaumeinheiten $L_l = \frac{1}{l_0}\int_0^{l_0} t\,dl$; $L_g = \frac{1}{g_0}\int_0^{g_0} t\,dg$; $L_f = \frac{1}{f_0}\int_0^{f_0} t\,df = \frac{1}{f_0}\int_0^{T} f\,dt$, wobei g u. l die Volumina von Gas u. Fl. zur Zeit t, g_0 u. l_0 die ursprünglichen Volumina, $f = l + g$ das Gesamtvol. zur Zeit t u. T die Zeit für den gesamten Zusammenbruch des Schaums bedeutet, lassen sich auf verschied. Materialtypen u. sehr verschied. Schaummessungsmethoden anwenden. Zur Unters. gelangten verschied. Paraffinölsorten. Auf Grund der experimentellen Daten werden die Faktoren, die L_f, L_l u. L_g beeinflussen, durch mathemat. Ausdrücke wiedergegeben. Der Wert L_g kann in Form einer Funktion angegeben werden, die die stat. Schaumbeständigkeit einer Fl. ausdrückt. Für Schaummarten gleichen Charakters ist diese Funktion unabhängig von der Temp., der Viscosität, der Menge der verwendeten Flüssigkeitsprobe, von der Erzeugungsmeth. des Schaumes und von den Dimensionen der Apparatur. Die Beziehung zwischen dynam. u. stat. Schaummessungsmethoden wird aufgezeigt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1348—56. Aug. 1944. Stanford Univ., California.) Schöne

George Jura und **William D. Harkins,** *Oberflächen fester Körper.* XI. Mitt. *Bestimmung der Abnahme (II) der freien Oberflächenenergie eines festen Körpers durch einen adsorbierten Film.* (X. vgl. Harkins, J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 919.) Um die Erniedrigung (*II*) der freien Oberflächenenergie eines festen Körpers durch Adsorption eines Films zu bestimmen, benötigt man experimentelle Werte für den Dampfdruck u. die Menge des adsorbierten Dampfes bei konstanter Temperatur. Es wird eine Meth. beschrieben, die es erlaubt, den Druck bis zu 0,002 mm Hg zu bestimmen. Den Wert (*II*) erhält man durch graph. Integrierung der Adsorptionsgleichung von Gibbs. Die Erniedrigung (*II*) von TiO_2 (Anatas) durch N_2 bei —195,6°, W. bei 25,0° u. n-Butan bei 0,0° wird als Funktion des relativen Druckes der adsorbierten Dämpfe angegeben. Diese (*II*)-Werte dienen als Grundlage zur Berechnung weiterer fundamentaler Größen, wie die Adhäsionsarbeit zwischen einer Fl. u. einem festen Körper, der Ausbreitungskoeff. der Fl. auf dem reinen Körper u. die freie Austrittsenergie. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1356—62. Aug. 1944. Univ. of Chicago and Universal Oil Products Co.) Schöne

William D. Harkins und **George Jura,** *Oberflächen fester Körper.* XII. Mitt. *Eine absolute Methode zur Bestimmung der Begrenzungsfläche eines fein aufgeteilten krystallinen festen Körpers.* (XI. vgl. vorst. Ref.) Es wird eine absol. Meth. zur Best. der Begrenzungsfläche eines festen Körpers entwickelt, die mit einem Film im Gleichgewicht mit dem Dampf einer Fl. bei Sättigungsdruck bedeckt ist. Die Begrenzungsfläche Σ' ist durch die Beziehung $\Sigma' = 4{,}185 \cdot 10^7 \cdot H_{E(S_eL)}/h_L$ gegeben, wobei $H_{E(S_eL)}$ die Austrittswärme vom Krystallpulver in $cal \cdot g^{-1}$ u. h_L die Gesamtenergie der Flüssigkeitsoberfläche ist. Diese Gleichung gilt nur, wenn der Berührungswinkel null ist. Die Begrenzungsflächen zweier verschied. Proben von TiO_2 wurden zu 13,8 u. 8,9 qm/g^{-1} gefunden, in Übereinstimmung mit der Theorie von Brunauer, Emmett u. Teller, nach der sich für die Adsorption von N_2 die Werte 13,9 u. 9,6 qm/g^{-1} ergeben. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1362—66. Aug. 1944. Univ. of Chicago u. Universal Oil Products Co.) Schöne

William D. Harkins und **George Jura,** *Oberflächen fester Körper.* XIII. Mitt. *Eine Dampfadsorptionsmethode zur Bestimmung der Begrenzungsfläche eines festen Körpers*

ohne die Annahme einer molekularen Begrenzungsfläche, und der Begrenzungsfläche, die mit Stickstoff und anderen Molekülen besetzt ist. (XII. vgl. vorst. Ref.) Es wird eine äußerst einfache Meth. zur Berechnung der Begrenzungsfläche eines festen Körpers aus der Adsorptionsisotherme entwickelt. Diese besteht in einer graph. Darst. von log p (oder besser log p/p_0) gegen den reziproken Wert des Quadrates des adsorbierten Vol. ($1/v^2$). Allg. erhält man für einen kondensierten Film über ein beachtliches Intervall eine gerade Linie. Die Begrenzungsfläche (Σ) des festen Körpers wird durch die Gleichung: $\Sigma = ks^{1/2}$ gegeben, wobei s die Neigung der geraden Linie u. k eine Konstante ist für einen gegebenen adsorbierten Dampf bei gegebener Temperatur. Werte für k sind: N_2 bei —195,8° 4,06; W. bei 25° 3,83; n-Butan bei 0° 13,6 u. n-Heptan bei 25° 16,9. Nach dieser Meth. werden folgende Werte für die Begrenzungsflächen in qm/g^{-1} erhalten, die mit denen anderer Autoren gut übereinstimmen: Anatas (TiO_2) I: 13,8; $TiO_2 + Al_2O_3$: 9,6; $ZrSiO_4$: 2,9; TiO_2II: 8,7; $BaSO_4$: 2,4 u. Kieselerde: 3,2. Die App. für die Best. einer Adsorptionsisotherme wird beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1366—73. Aug. 1944. Univ. of Chicago u. Universal Oil Products Co.) Schöne

William Fox, *Gleichgewichtsbeziehungen zwischen flüssigen Grenzflächen: Das System Methylenjodid-Wasser-Luft.* Für ein gegenseitig gesätt. Dreiphasen-Flüssigkeitssyst., das an einer gemeinsamen Ecke zusammenstößt, werden Methoden angegeben, um die Gleichgewichtswinkel durch jede der drei fl. Phasen direkt zu bestimmen. Die allg. Gültigkeit der Beziehungen

$$0 = \sigma_{1,2} + \sigma_{1,3}\cos\Theta_e + \sigma_{2,3}\cos\Phi_e \quad (1)$$
$$0 = \sigma_{1,3}\sin\Theta_e - \sigma_{2,3}\sin\Phi = \sigma_{1,3}\sin\beta_e - \sigma_{1,2}\sin\Phi_e = \sigma_{2,3}\sin\beta_e - \sigma_{1,2}\sin\Theta_e \quad (2)$$

(σ = Spannung, die am Rande jeder Grenzfläche auftritt, Θ_e, Φ_e, β_e = Gleichgewichtswinkel durch die einzelnen Phasen) wird in ihrer Anwendung auf das Syst. Methylenjodid–W.–Luft gezeigt. Die durch direkte Messungen erhaltenen Werte für die Winkel waren $\Theta_e = 137{,}6 \pm 0{,}9°$, $\Phi_e = 75{,}9 \pm 1{,}2°$ u. $\beta_e = 146{,}2 \pm 1{,}7°$ (Summe der Mittelwerte 359,7°). Aus Gleichung (2) errechnen sich die Werte für σ, die zum Vgl. in einer Tabelle mit den gefundenen Werten anderer Forscher, die durch Capillarmessungen erhalten wurden, eingetragen sind u. vom Vf. diskutiert werden:

	$\frac{\sigma_{2,3}}{\sigma_{1,3}}$	$\frac{\sigma_{1,2}}{\sigma_{1,3}}$	$\frac{\sigma_{1,2}}{\sigma_{2,3}}$	Temp. °C
W. Fox	0.695	0.573	0.825	20 25 28
Carter u. Jones	.728	.565	.775	25
Harkins	.697	.635	.908	20
Harkins u. Feldman	—	.672	.960	20
Jasper	.692	.628	.909	28,3

(J. Amer. chem. Soc. 67. 700—03. Mai 1945. New York.) Menzel

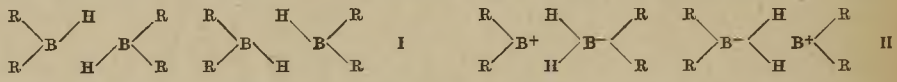
S. Q. Duntley, *Die Rolle der Absorption in trüben Medien.* Meßergebnisse an Öl in W.- u. W. in Öl-Emulsionen mit konstanter Zahl der absorbierenden, im Öl gelösten Moll. im Vol. zur Best. der Absorptions- u. Streuungskoeffizienten. (J. opt. Soc. America 31. 755. Dez. 1941. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) Metzener

B. Anorganische Chemie.

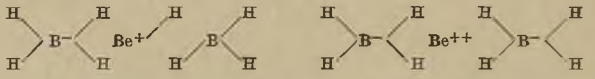
Isidor Greenwald, *Anomale Effekte bei der Titration der Phosphorsäure mit Calciumhydroxyd.* Die Titration einer Phosphorsäurelsg. mit einer Calciumhydroxydlsg. führt zu anomalen Resultaten, indem nach Zugabe von etwas mehr als einem Äquivalent $(CaOH)_2$ ein weiteres $Ca(OH)_2$ den p_H-Wert erniedrigt. Nach mehrtägigem Schütteln kann dieser Effekt ausgeschaltet werden. Vf. gibt folgende Erklärung: Nach Zufügen des ersten Äquivalentes von $Ca(OH)_2$ enthält die Lsg. Ca^{++}-, H_2PO_4'- u. HPO_4''-Ionen u. auch etwas undissoziiertes $CaHPO_4$. Letzteres kann bei Zugabe von $Ca(OH)_2$ wie eine Säure reagieren u. eine Fällung von $Ca(OH)\cdot CaPO_4$ geben, eventuell auch mit einer Adsorption oder einem Einschluß von $Ca(OH)_2$. Die Fortnahme von $CaHPO_4$ erniedrigt aber den p_H-Wert. Wenn ein Krystallkeim von $Ca_3(PO_4)_2$ oder einer verwandten Verb. gegenwärtig ist, wird sich das Fällungsprod. beim Stehen langsam

in diese umwandeln, wobei die Fl. alkalischer wird. Ist aber ein derartiger Krystall nicht vorhanden, so kann die metastabile Form unbegrenzt weiterbestehen. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1305—06. Aug. 1944. New York Univ., Coll. of Med.) Schöne

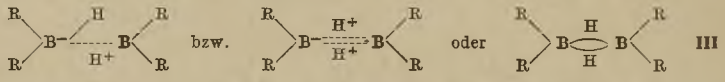
Kenneth S. Pitzer, *Moleküle mit Elektronenlücken.* I. Mitt. *Die Grundlagen der Borwasserstoffstrukturen.* Vf. entwickelt eine Theorie für die Struktur der Borwasserstoffe, die mit der früher von Dilthey (Z. angew. Chem. **34.** [1921.] 596) u. Core (Chem. and Ind. **5.** [1927.] 642) vorgeschlagenen u. von Nekrasow (J. Gen. Chem. [URSS] 10. [1940.] 1021. 1156; C. **1941.** I. 344), Syrkin u. Dyatkina (Acta Physicochim. [URSS] **14.** [1941.] 547; Compt. rend. acad. sci. [URSS] **35.** [1942.] 180) sowie Longuet-Higgins u. Bell (J. chem. Soc. [London] **1943.** 250) erneut zur Diskussion gestellten Struktur in Übereinstimmung steht. Diese Struktur stellt zwei der H-Atome von B_2H_6 zwischen die beiden Boratome, eines über- u. eines unterhalb der Ebene des Restmol., wodurch eine viergliedrige Ringbindung oder -brücke gebildet wird. Um aber die gesamte Borwasserstoffchemie in ein zusammenhängendes Bild zu bringen, sind nach Vf. mehrere zusätzliche Grundlagen erforderlich. Zunächst macht Vf. geltend, daß diese Ringbindung nicht im Widerspruch steht mit den im wesentlichen von Wiberg (C. **1937.** I. 807) vorgeschlagenen Strukturen, die gewisse Rkk. der Borwasserstoffe erklären, nur daß die von ihm entwickelten Strukturen spezifischer sind u. sich in manchem von den Wibergschen unterscheiden. Als erste Grundlage wird für die Theorie eine neue Bindungsart in diesen Moll. vorgeschlagen. Diese Bindung kann sich zwischen durch ein Elektronenpaar verbundenen Gruppen der allg. Formel R_nMH ausbilden, wo n + 1 kleiner als die Zahl der Valenzschalenbahnen des Atoms M ist. So sind in $(CH_3)_2BH$ oder BH_3 alle Atome durch Elektronenpaare verbunden, aber das Boratom besitzt noch eine unbesetzte Bahn, wo noch ein H-Atom herantreten kann. Es ist zur Bldg. dieser Bindung also ein H-Atom u. eine unbesetzte Bahn in jeder Gruppe erforderlich. Indem zwei solche Gruppen so zusammentreten, daß das H-Atom der einen Gruppe in die Nähe der freien Bahn der anderen kommt, kann sich die Resonanz I einstellen. Auch ionisierte Formen sind möglich (II), die bes. dann



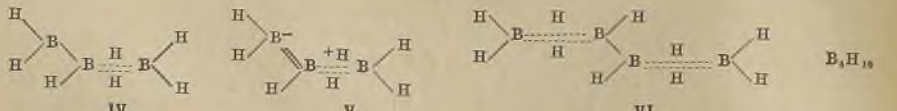
wichtig sein werden, wenn ein Zentralatom elektronegativer ist als das andere, so beim $Be(BH_4)_2$:



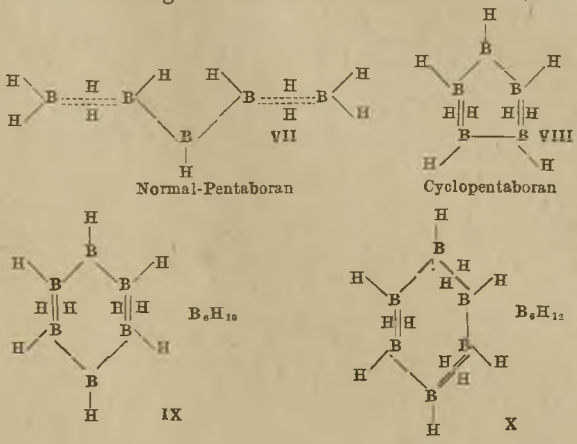
Bei den in Frage kommenden Abständen ist auch direkte Bindung zwischen den beiden Zentralatomen möglich (III), wobei das zuletzt angeführte Schema



anzeigen soll, daß die Elektronenwolke einer n. Doppelbindung sich senkrecht zu der Ebene der Substituenten einstellt. So ist die Elektronendichte (wahrscheinlich), angedeutet durch III, nicht sehr unterschiedlich von jener bei Resonanz der verschiedenartigen Formen von I u. II. Zahlreiche Strukturen, einschließlich Einelektronenbindungen können so aufgestellt werden. Diese neue Bindungsart wird als *protonisierte Doppelbindung* (protonated double bond) bezeichnet. Verschied. Eigg., die von einer solchen Bindung zu erwarten sind, werden angeführt, z. B. ist die freie Drehbarkeit wie bei einer Doppelbindung aufgehoben, durch starke Basen können die an der Doppelbindung angelagerten Protonen entfernt werden. Die weitere wesentliche Grundlage der neuen Theorie ist die Wechselwrkg. protonisierter Doppelbindungen mit benachbarten ungesätt. Gruppen. So ergibt die Vereinigung von B_2H_4 mit BH_3 die Struktur IV. Hier besitzt das erste Boratom eine freie Bahn, u. es ist zu erwarten, daß die Doppelbindung konjugiert ist oder resoniert (V). Da aber die Beständigkeit von B_3H_7 nicht groß genug ist, um als stabiles Mol. zu existieren, wird sich ein weiteres BH_3



anlagern, um Tetraboran zu bilden (VI). Wenn auch noch das Boratom mit der unbesetzten Bahn den beiden protonisierten Doppelbindungen benachbart ist, ist es nicht nur zu beiden konjugiert, sondern Wechselbeziehungen sind zwischen den beiden Doppelbindungen noch möglich. Jetzt ist diese Bahn so besetzt, daß Bindung mit einem weiteren BH_3, um eine protonisierte Doppelbindung an dieser Stelle zu bilden, nicht stattfinden kann. So entstehen als stabile Moll. B_5H_9 (VIII) u. B_5H_{11} (VII). Für die beiden Hexborane, B_6H_{10} u. B_6H_{12} ergeben sich die Strukturen IX u. X. Diese Grundbegriffe, zusammen mit der erwarteten Regel, daß Ringe mit weniger als fünf Boratomen unbeständig sind, enthalten das Wesentliche der Theorie. Die dargelegte Theorie ist mit den quantenmechan. Grundlagen der Elektronenstruktur vereinbar. Sie gibt stabile Strukturen für alle definiert identifizierten Borwasserstoffe u. erklärt die Abwesenheit von anderen in der hinreichend experimentell erforschten Reihe. Alle beobachteten physikal. Eigg. stimmen sehr befriedigend mit den auf der Theorie basierenden Eigg. überein. In Betracht wurden Elektronenbeugungsbilder, Röntgenstrukturen, Raman-, Infrarot- u. UV-Spektren, sowie spezif. Wärme gezogen. Die Elektronenbeugungsbilder von B_5H_9 wurden für die aufgestellte Struktur berechnet u. ein möglicher Schwingungszustand für B_2H_6 dargelegt. In einer folgenden Arbeit sollen die verschied. chem. Rkk. der Borwasserstoffe betrachtet werden, um weitere Beweise zu liefern. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1126—32. Juli 1945. Berkeley, Calif.) Menzel



J. S. McGrath, G. G. Stack und **P. A. McCusker**, *Die Reaktion des Borfluorids mit Wasser. I. Mitt. Darstellung und einige Eigenschaften des reinen Borfluoriddihydrats.* $BF_3 \cdot 2\,H_2O$ wird durch Einleiten eines Mol BF_3 in 2 Mol eisgekühltes W. hergestellt. Die Gefrierpunkte einiger sorgfältig hergestellter Flüssigkeitsproben werden zu 5,9 bis 6,1° bestimmt (4,5—5° bei Meerwein u. Pannwitz, J. prakt. Chem. **141**. [1934]. 123). Die klare nicht viscose Fl. greift Glas nicht an u. verändert sich nicht nach einjährigem Stehen bei Raumtemperatur. Der Gefrierpunkt hat in der Nähe der Verb. $BF_3 \cdot 2\,H_2O$ ein Maximum, 0,2% W. im Überschuß erniedrigt ihn um 0,1° u. verringert seine Schärfe, Zugabe von BF_3 zeigt einen ähnlichen Effekt. Bei Drucken unterhalb 10 mm läßt sich eine vollständige Dest. über ein Temp.-Intervall von 1—2° durchführen. Einzelne Fraktionen zeigen aber ein allmähliches Abfallen der D., u. die ersten Fraktionen sind viscoser als das Ausgangsmaterial. Bei einem Druck von 25 mm lassen sich 2 konstant sd. Anteile bei 85° u. bei 93—95° gewinnen. Das 85°-Prod. ist sogar bei Atmosphärendruck unzers. destillierbar u. hat die physikal. Eigg. der Dihydroxyfluoborsäure $H_3BO_2F_2$. Die höher sd. Fraktion besteht aus einer Mischung verschied. Verbb., die sich bei wiederholter Dest. nicht trennen lassen. Analyse: B 9,7%, F 58,4%. Die Reaktionsgleichung für die Zers. bei der Dest., die dem beobachteten Anteil von 27 Gew.% $H_3BO_2F_2$ u. den Analysenbefunden entspricht, wäre zu formulieren: $3\,(BF_3 \cdot 2\,H_2O) \rightarrow H_3BO_2F_2 + HF \cdot 2\,BF_3 \cdot 4\,H_2O$. Auf Grund kryoskop. Messungen in Dioxanlsgg. kann eine Dissoziation von $BF_3 \cdot 2\,H_2O$ nachgewiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1263—64. Aug. 1944. Univ. of Notre Dame, Indiana.) Schöne

K. J. Murata, *Strukturbau von Silicaten, die mit Säure gelatinieren.* Verf. gibt eine Zusammenstellung u. Klassifikation der Silicatmineralien, die auf Grund ihres strukturellen Aufbaues unter Einw. von Säure gelatinieren, sofern sie überhaupt angreifbar sind. Es gelatinieren: 1. Mineralien, die Silicatradikale von geringem Mol.-Gew. enthalten, namentlich Orthosilicate, Pyrosilicate u. vielleicht Silicate, die Ringstrukturen mit 3 Si-Atomen enthalten; 2. Mineralien mit großem unendlichem Silicium-Sauerstoff-Netzwerk, das aber leicht in einzelne Gruppen von geringerem Mol.-Gew. zerfällt. a) Disilicate mit nicht unerheblicher Menge von 3-wertigem Fe in den Silicium-Sauerstoff-Ebenen, b) Mineralien des SiO_2-Typs mit 3-dimensionalem Netzwerk, das Al im Ver-

hältnis von mindestens 2 Al : 3 Si enthält. Mineralien, die bei der Behandlung mit Säure unlösl. Kieselsäure abscheiden anstatt zu gelatinieren, sind charakterisiert durch Silicium-Sauerstoff-Strukturen großer Ausdehnung, die unter der Säureeinw. nicht in kleine Einheiten zerfallen. Dieses sind SiO_3-Ketten, Si_4O_{11}-Doppelketten, Si_2O_5-Schichten, die keine größeren Mengen von Fe^{III} an Stelle von Si haben, u. 3-dimensionale Gerüste mit Al weniger als im Verhältnis 2 Al : 3 Si. — Einer ausführlichen Beschreibung der einzelnen Strukturgruppen, der die Einteilung nach Berman zugrunde liegt, schließt Vf. noch eine kurze Besprechung der Ausnahmefälle an. (Amer. Mineralogist 28. 545—62. Nov./Dez. 1943. Washington, D. C., U. S. Geological Survey.) Erben

U. R. Evans, *Das Verhalten von Metallen in Salpetersäure.* Die Korrosionsreaktion von Metall u. Salpetersäure wird in eine anod. ($M—2\,e = M^{\cdot\cdot}$) u. eine kathod. Rk. getrennt. Die Red. von HNO_3 zu HNO_2 ist autokatalyt., u. es wird angenommen, daß sie in den folgenden drei Stufen fortschreitet: $HNO_3 + H^{\cdot} + e = NO_2 + H_2O$ (1), $NO_2 + H^{\cdot} + e = HNO_2$ (2), $HNO_2 + H^{\cdot} + e = NO + H_2O$ (3); u. in Ionenform: $NO_3' + 2\,H^{\cdot} + e = NO_2 + H_2O$ (1a), $NO_2 + e = NO_2'$ (2a), $NO_2' + 2\,H^{\cdot} + e = NO + H_2O$ (3a). Die HNO_2, die nach (2) entsteht, kann leicht NO_2 in doppelter Menge durch Wechselwrkg. mit HNO_3 zurückbilden: $HNO_2 + HNO_3 = 2\,NO_2 + H_2O$ (4). Das Verh. von Metall in Salpetersäure wird durch die beiden folgenden speziellen Annahmen erklärt: 1. Es sind solche Gleichungen am wahrscheinlichsten, die die geringste Anzahl verschied. Moll. enthalten, das heißt die Gleichungen (2a) u. (4) sind am geeignetsten, glatt zu verlaufen. Dies führt zu der Ansicht, daß der Angriff auf relativ edle Metalle wie Kupfer autokatalyt. sein wird, da die beiden Gleichungen einen Kreislauf bilden, bei dem die Konz. von HNO_2 jedesmal verdoppelt wird. Durch Rühren wird die an der Metalloberfläche gebildete HNO_2 fortgeführt u. die Rk. verzögert. Bei Zugabe von Harnstoff wird die HNO_2 zerstört u. der Angriff auf das Metall unterbunden. Autokatalyse tritt nicht bei Metallen wie Zink auf, die wasserstoffreiche Prodd. liefern; 2. Oxyde vom Typ M_2O_3 werden weit weniger schnell aufgelöst als solche vom Typ MO. Hierdurch wird erklärt, warum Eisen, obwohl es heftig durch verd. Salpetersäure angegriffen wird, bei konz. Säure passiv bleibt. Ein Aufhören der Passivität ist nicht mit einer direkten Auflsg. von Fe_2O_3 verbunden, sondern mit einer Red. zu dem sich schnell lösenden zweiwertigen Zustand. Durch geeignete anod. Behandlung kann die abbauende Umwandlung verhindert werden, wie es experimentell gezeigt werden kann. Ebenfalls läßt sich erklären, daß genügend verd. HNO_3, die heftig mit Eisen reagiert, nur eine langsame Einw. auf Aluminium zeigt, weil zweiwertige Verbb. des M nicht beständig sind. Chrom, das nur unbeständige zweiwertige Verbb. bildet, wirkt entsprechend, wenn es im Eisen enthalten ist. (Trans. Faraday Soc. 40. 120—30. März/April 1944.) Schöne

Haldun Terem, *Studie über die Oxydation des Berylliums.* Durch Experiment wird bewiesen, daß das gepulverte Beryllium beim Erhitzen auf definierte Tempp. nicht dem Oxydationsgesetz von Valensi (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202. [1936.] 309; C. 1936. I. 2891) gehorcht. Feuchtigkeit muß bei diesen Verss. ausgeschlossen werden, da diese die Oxydation intensiv beschleunigt. Bei linear ansteigenden Tempp. folgt die Oxydation einer Parabel. Die Oxydationsschwelle wurde bei feinem Pulver bei etwa 500° beobachtet. Es wurde die größere Beständigkeit der Ni/Be-Legierung mit etwa 2% Be gegenüber der entsprechenden Cu-Legierung festgestellt. (Istanbul Üniv. fen Fak. Mecmuasi [Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul], Ser. A 8. 9—22. Jan. 1943. Istanbul, Univ., Inst. de Chimie Industrielle.) Lehmann

Haldun Terem, *Über das System Berylliumoxyd/Wasser.* Es wird durch Fällung mit Ammoniak aus den Chloriden, Sulfaten u. Nitraten des Berylliums das Hydroxyd dargestellt. Bei der Entwässerung wird festgestellt, daß die W.-Abgabe zwischen 220 u. 280° beginnt. Die Existenz eines einzigen Berylliumhydroxydes wird bestätigt, für das die Formel BeO, H_2O vorgeschlagen wird. Selbst beim Erhitzen auf höhere Tempp. bleibt eine gewisse Menge Feuchtigkeit zurück. Die Hygroskopizität nimmt mit steigender Erhitzungstemp. ab. Es wird gezeigt, daß die bas. Eigg. des Baryllium-hydroxydes stärker ausgeprägt sind als die des Aluminiumhydroxydes. (Istanbul Üniv. fen Fak. Mecmuasi [Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul], Ser. A 8. 99—111. April 1943. Istanbul, Univ., Inst. de Chimie Industrielle.) Lehmann

Sardar Mohammad und Surendar Nath Bedi, *Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Permanganate.* II. Mitt. *Kalium-, Ammonium- und Bariumpermanganate.* Beim Versetzen einer $KMnO_4$-Lsg. mit H_2S-W. erhält man einen dunkelbraunen Nd., der wechselnde Mengen K_2O, MnO u. MnO_2 enthält. Nach Filtration findet man im Filtrat-

Dithionat, Sulfat u. fallweise auch Thiosulfat. Je nach zugesetzter H_2S-Menge sind 3 Reaktionsstufen zu unterscheiden. — Wird zu einer $KMnO_4$-Lsg. solange H_2S-W. zugefügt, bis gerade Entfärbung der Lsg. eintritt, bekommt man einen Nd. der Zus. $2\,K_2O \cdot 7\,MnO \cdot 4\,MnO_2$ (Entfärbungsstufe). Die Lsg. enthält Dithionat u. dann Thiosulfat, wenn der Umschlagspunkt überschritten wird. Bei weiterem Versetzen mit H_2S-W. wird die Lsg. alkal., u. im Nd. nimmt der Geh. an MnO zu, der des Kalis u. MnO_2 ab, wobei jedoch das K_2O–MnO_2-Verhältnis konstant bleibt. Die Zus. des Prod. entspricht etwa $K_2O \cdot 5\,MnO \cdot 2\,MnO_2$. Das Filtrat enthält Dithionat u. Thiosulfat u. reagiert wegen Hydrolyse des K_2S alkalisch. — In dritter Stufe erhält man bei weiterem Zusatz von H_2S-W. immer dunkler werdende Ndd. mit steigendem MnO- u. MnS-Gehalt. Das K_2O–MnO_2-Verhältnis bleibt auch hier konstant 1 : 2. Das Filtrat enthält Polysulfid u. Sulfat, ist durch koll. Schwefel getrübt u. reagiert alkal. (Polysulfidstufe). — Aus der Konstanz des K_2O–MnO_2-Verhältnisses in allen Stufen wird auf eine einheitliche Verb. der beiden Bestandteile als erstes Reduktionsprod. von Permanganat geschlossen. Ähnlich verhält sich eine $Ba(MnO_4)_2$-Lsg. gegen H_2S-Wasser. Das Verhältnis $BaO : MnO_2$ des Nd. bleibt ebenfalls 1 : 2. Bei Anwendung von $(NH_4)MnO_4$ erhält man ein $(NH_4)_2O$–MnO_2-Verhältnis 1 : 1. Dies fand schon früher Biltz u. bezeichnete diese Prodd. als Manganite ($[NH_4]_2MnO_3$). Wegen der schwachen Säureeigg. der Manganigen Säure neigen die Salze zur Bldg. von Polymanganiten. Die Prodd. $K_2O \cdot 2\,MnO_2$ u. $BaO \cdot 2\,MnO_2$ können demnach als Polymanganite ($K_2Mn_2O_5$ bzw. $BaMn_2O_5$) angesehen werden. (J. Indian chem. Soc. **21**. 55—60. Febr. 1944. Lahore, Punjab Univ., Government Coll., Dep. of Chemistry.) Korkisch

Henri Guiter, *Herstellung von Bleimolybdat auf feuchtem Wege in Medien veränderlicher p_H.* Nach Verss. des Vf. hängt die chem. Zus. von feucht gefälltem Pb-Molybdat ab von dem p_H der Reaktionslösung. Oberhalb p_H 5,2 enthält der Nd. stets überschüssiges $Pb(OH)_2$, bei p_H ca. 12,0 fällt überhaupt nur $Pb(OH)_2$. Bei p_H 1,0 in Ggw. von Nitrat, bzw. p_H 4,3 in Ggw. von Acetat fällt n. Pb-Molybdat der Zus. $MoO_3 \cdot PbO$, bei p_H 1,0 bis 0,2 (Nitrat) bzw. p_H 4,3—3,9 (Acetat) fällt ein weißer, schwerer Nd. der Zus $7\,MoO_3 \cdot 6\,PbO$, bei p_H 0,2—0,5 (Nitrat) bzw. 3,9—3,0 (Acetat) fällt ein hellgelber Nd. $4\,MoO_3 \cdot 3\,PbO$, in stark salpetersaurer Lsg. (p_H —0,5 bis —0,9) fällt ziemlich lösl. $3\,MoO_3 \cdot 2\,PbO$, bei p_H —1,0 entsteht kein Nd. mehr. — Im Original werden die möglichen Konstitutionsformeln der verschied. Pb-Molybdate diskutiert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **10**. 431—33. Sept./Okt. 1943.) Grimme

J. E. Ricci und **L. Doppelt,** *Das System Natriummolybdat-Natriumnitrat-Wasser und Teil des Systems Natriummolybdat-Molybdänoxyd-Wasser bei 25°.* Unters. des Syst. Na_2MoO_4-$NaNO_3$-H_2O bei 25° ergab, daß bei dieser Temp. die Salze weder feste Lsgg. noch Doppelsalze bilden u. daß das Natriummolybdat als Dihydrat auftritt. Die Löslichkeit des $Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$ bei 25° beträgt 39,42%, die D. der Lsg. 1,430. — Von dem Syst. Na_2MoO_4-MoO_3-H_2O wurde bei 25° nur ein Teil untersucht, u. zwar das Gebiet hoher Konzz. von Na_2MoO_4 zwischen 47,40 u. 29,92%. Als feste Phase tritt wahrscheinlich nur $Na_2Mo_2O_7 \cdot 6\,H_2O$ auf; nur bei geringen Konzz. von MoO_3 tritt daneben noch $Na_2MoO_4 \cdot 2\,H_2O$ in Erscheinung. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1985—87. Nov. 1944. New York, Univ., Dep. of Chem.) Gottfried

C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Williams Postel und **H. M. Lufkin,** *Zusätzliche Angaben über die Delesse-Rosiwal-Methode.* Die modalen Bestimmungen der Mineralzus. in Gesteinsdünnschliffen nach der Delesse-Rosiwal-Meth. sollen nicht bis zu einer Genauigkeit von 1% berechnet werden, wenn die untersuchte Gesteinsausbldg. nicht gleichförmig ist oder die modale Zus. nicht mit der chem. Zus. einer bestimmten Probe in Verb. gebracht werden kann. Wenn man weiß, daß Gesteinsbldgg. eine regionale Schwankung in der Mineralzus. aufweisen, dann soll man die modalen Bestimmungen mit einer Genauigkeit durchführen, die innerhalb der größten bekannten Schwankung für eine einzelne Mineralkomponente liegt. Eine statist. Analyse zeigt, daß modale Analysen bis zu 10% genau erhalten werden können, wenn 6 „Traversen" in einer Länge von 15 mm gezogen werden können, vorausgesetzt, daß der Dünnschliff eine Zus. hat, die der der gesamten Probe entspricht. (Amer. Mineralogist **27**. 335—43. Mai 1942. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania.) Rösing

John B. Mertie jr., *Nomogramme von optischen Winkel-Formeln.* Zur Lösung verschied. gut bekannter petrograph. Formeln, die man zur Messung opt. Achsenwinkel anwendet, werden Nomogramme gebracht. Sind 3 Werte von den 4 Variablen α, β, γ u. V bekannt, so wird zur Lösung der vierten „a gride type nomogram" gegeben. Ein

ähnliches Diagramm wird dargestellt, um die Beziehungen zwischen den Variablen α, β, γ u. E zu zeigen. Weitere Nomogramme dienen zur Lösung der Gleichungen $\sin E = \sin V$ u. $D = K \sin E$ (Mallardsche Formel). Die Herstellungsmeth. dieser Diagramme sowie ihre Anwendung werden erläutert. Ferner werden die bei der Beobachtung u. Berechnung auftretenden Fehlerquellen in Betracht gezogen. (Amer. Mineralogist 27. 538—51. Aug. 1942. Washington, D. C., U. S. Geological Survey.) Rösing

R. B. Ferguson und **M. A. Peacock**, *Messung der drei Hauptbrechungsindices in Glimmermineralien auf dem Universaldrehtisch.* Verfahrensvorschrift. (Amer. Mineralogist 28. 563—70. Nov./Dez. 1943. Toronto, Canada, Univ. of Toronto.) Erben

F. E. Wright, *In der Mineralogie angewandte Methoden und Instrumente.* Vf. führt einige der von den Mineralogen angewandten Methoden u. Instrumente zur Best. der physikal., krystallograph. u. chem. Eigg. von Mineralien an. Der im wesentlichen geschichtliche Überblick beginnt mit den Auswrkgg. der Erfindung des Teleskopes durch Galilei im Jahre 1609 auf dem Gebiete der Mineralogie. Steno, Rome de l'Isle u. Hauy sind als bahnbrechende Forscher erwähnt. Bes. hervorgehoben sind die Methoden der Winkelmessung u. der Krystallprojektion, ferner des petrograph. Mikroskops (Brechungsindices, Doppelbrechung) u. der Krystallstruktur, während auf die Meth. der Elektronenbeugung u. auf das Elektronenmikroskop nicht näher eingegangen wird. (Amer. Mineralogist 27. 145—54. März 1942. Washington, D. C., Geophysical Labor.) Rösing

Gordon C. Mathisrud, *Magnetische Trennungen in der Petrographie.* Saubere magnet. Trennungen sind aus verschied. Gründen ungewöhnlich. Einmal ziehen die meisten Trennungsmagneten größere Körner stärker an als kleinere. Offensichtlich ist ein Größenunterschied von 0,03 mm schon ausreichend, um Störungen hervorzurufen. Zweitens werden die verschied. Glieder einzelner isomorpher Serien von starken Magneten verschied. angezogen, so z. B. die Reihen von Mg–Fe-Verbb., wobei die Fe-reicheren Glieder viel stärker angezogen werden, als man annehmen möchte. Der Einfl. der Korngröße kann wahrscheinlich red. oder ausgeschaltet werden. Dagegen kann man schwerlich erwarten, daß zonar gebaute Krystalle, die in der Zus. einen bestimmten Spielraum aufweisen, sauber von anderen Mineralien zu trennen sind. Experimentiert wurde einmal mit Turmalin, ferner mit Epidot, Olivin, Serpentin, Pyroxen, Amphibol u. Titanit. (Amer. Mineralogist 27. 629—37. Sept. 1942. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota.) Rösing

Horace J. Fraser und **R. von Huene**, *Trockenes Polieren opaker Mineralien.* Vff. bringen neue u. z. T. verbesserte Methoden zur Herst. von Anschliffen. (Amer. Mineralogist. 27. 261—80. April 1942. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) Rösing

J. D. H. Donnay, *Regeln für die konventionelle Aufstellung von Krystallen.* Vf. gibt eine Reihe von Regeln für die konventionelle Aufstellung u. Orientierung von Krystallen unter Berücksichtigung der morpholog. u. strukturellen systemat. Vorschriften. (Amer. Mineralogist 28. 313—28. Mai 1943. Quebec, Canada, Univ. Laval.) Erben

C. Frondel, **W. H. Newhouse** und **R. F. Jarrell**, *Räumliche Anordnung von Spurenelementen in Einkrystallen.* Vf. behandelt den Mechanismus u. die geometr. Folgen des Krystallwachstums. Durch spektrograph. Unterss. wird gezeigt, daß die Spurenelemente in Einkrystallen von Bleiglanz u. Kalkspat nicht gleichmäßig im Wirtkrystall verteilt sind, sondern gewöhnlich in Zonen größerer u. geringerer Konz. vorkommen. Diese Konzentrationsbezirke stehen in Beziehung zu den Wachstumsflächen des Wirtkrystalls u. zerfallen in zwei Typen: A. Pyramidenförmige Gebiete oder Flächenörter, die ganz bestimmten Flächen des Krystalls zugeordnet sind. Die Konzentrationsunterschiede sind bedingt durch die ungleichen Adsorptionskapazitäten der verschied. Formen auf dem wachsenden Krystall für die in Frage kommenden Elemente. B. Aufeinanderfolgende Zonen, die parallel zu äußeren Wachstumsoberflächen liegen, ohne Auswahl in Hinblick auf die verschied. Krystallflächen. Zonares Wachstum kann zwei Gründe haben: Eine period. Veränderung der Menge der von dem Wirtkrystall in einem abgeschlossenen Syst. aufgenommenen Spurenelemente unter der Einw. der verschied. Eigg. der einzelnen Wachstumsflächen, oder fortschreitende Veränderung in der Zus. der Lsg., aus der sich der Krystall ausscheidet, oder äußere Faktoren. Die spektrograph. Unterss. von Bleiglanz ergaben, daß Ag u. Si in den oktaedr. Flächenörtern angereichert sind. Andere Spurenelemente — Cu, Fe, Al, Cr, Ba, Sr, Ca u. Mg — zeigen deutliche Mengenschwankungen innerhalb der Bleiglanzeinzelkrystalle, aber anscheinend ohne Beziehung zur Morphologie. Ätzen von zerschnittenen u. polierten Einkrystallen macht eine innere Struktur deutlich. Die dunkel geätzten, relativ widerstandsfähigen Wachstumszonen u. Flächenörter wurden spektrograph. als relativ reich

an Ag erkannt. Ähnliche Ergebnisse brachten spektrograph. Unterss. an Kalkspatkrystallen. Bemerkenswerte Schwankungen der Zus. wurden zwischen aufeinanderfolgenden Wachstumszonen in habitus-invarianten Krystallen u. zwischen überwachsenen Krystallen mit verschied. Habitus gefunden. Keine besondere Beziehung konnte jedoch zwischen der Morphologie oder der Farbe der Krystalle u. irgendwelchen der hier behandelten Spurenelemente gefunden werden. (Amer. Mineralogist **27**. 726—45. Nov. 1942. Cambridge, Mass., Harvard Univ. u. Massachusetts Inst. of Technology.)
Erben

Louis Moyd, *Nachweis der Sulfid-Silicat-Unmischbarkeit in der Gap Nickel Mine, Pennsylvania.* Vf. glaubt, in dem Material der Gap Nickel Mine, Pennsylvania, den Nachw. für die Unmischbarkeit der Sulfid-Silicatschmelzen durch die gerundeten MM. von Amphibol in der Sulfid-Matrix erbringen zu können. Die Lagerstätte ist kurz beschrieben. (Amer. Mineralogist **27**. 389—93. Mai 1942. Ontario, Canada, Bancroft.)
Rösing

F. J. Pettijohn, *Dauerhaftigkeit von Schwermineralien und geologisches Alter.* Die Auswertung zahlreicher Veröffentlichungen läßt ein deutliches Anwachsen des Reichtums an Schwermineralien in sandigen Sedimenten mit abnehmendem Alter erkennen. Dies ist zurückzuführen auf a) ein progressives Anwachsen der Schwermineralien innerhalb der Gesteinskomplexe, von denen die Sedimente herstammen, b) das Verschwinden weniger stabiler Mineralien in den älteren Ablagerungen. Letzteres gibt die beste Erklärung. Sie deckt sich mit der „Stabilitätsserie" von Goldich. Vf. untersuchte 25 der gewöhnlichsten Bestandteile von Sedimenten. Zirkon u. Turmalin zeigen meist keinen Wechsel in der Häufigkeit des Vork. mit abnehmendem Alter, Granat u. Biotit ein schwaches Anwachsen, während der Geh. an Epidot, Hornblende, Magnetit, Ilmenit, Staurolith, Sphen u. Feldspat bis zur Ggw. stark zunimmt. Andalusit, Sillimanit u. Zoisit fehlen in den älteren Ablagerungen. Sie treten erst später auf u. nehmen an Häufigkeit bis zur Ggw. zu. Olivin kommt nur in pleistozänen u. rezenten Ablagerungen vor. „Negative" Häufigkeit weist Anatas auf, desgleichen Rutil u. vermutlich auch Muskowit. (J. Geology **49**. 610—25. Aug./Sept. 1941. Chicago, Univ.)
Rösing

M. J. Buerger, *Die Elementarzelle und Raumgruppe von Auripigment.* Vf. untersuchte einen Auripigmentkrystall mit Hilfe der Weissenberg-Methode. Der monokline Charakter des Krystalls wurde durch die Röntgenunters. bestätigt. Die Dimensionen der red. Zelle sind: $a = 11{,}47$ Å, $b = 9{,}57$ Å, $c = 4{,}24$ Å, $\beta = 90^0\,27'$. Die Zelle enthält 4 Formeleinheiten As_2S_3. Ihre Achsen haben die gleiche Orientierung wie die von Mohs, Stvanović, Palache u. Modell angenommenen morpholog. Achsen, jedoch sind die Längen verschieden. Die Matrix für die Achsentransformation Mohs-Buerger ist: $\begin{Vmatrix} 200 \\ 010 \\ 002/3 \end{Vmatrix}$ Die Raumgruppe für diese Zelle ist $P_{2_1/n}$ (C_{2h}^5). (Amer. Mineralogist **27**. 301—04. April 1942. Massachusetts Inst. of Technology.)
Erben

Charles Palache und **Harry Berman,** *Boulangerit.* Vff. bringen ausführlich krystallograph., ferner röntgenograph. u. chem. Angaben über Boulangerit von der Rocker Gulch Placer Claim nahe Deerlodge, Montana, von Gold Hunter Mine Mullan, Idaho, u. von Stevens County, Washington. — Boulangerit ($Pb_{40}Sb_{32}S_{88}$) ist monoklin-prismat., 2/m, pseudo-orthorhombisch. $a_0 = 21{,}14$ Å, $b_0 = 23{,}46$ Å, $c_0 = 8{,}07$ Å, $\beta = 100^0\,48'$. Der von Gonyer analysierte Boulangerit von Stevens County stimmt überein mit den Ergebnissen von L. V. Shannon u. L. G. Berry. (Amer. Mineralogist **27**. 552—62. Aug. 1942. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)
Rösing

Newton W. Buerger, *Beweis für die Existenz des Minerals Digenit (Cu_9S_5) mit Hilfe von Röntgenstrahlen.* Um die festen Phasen des Syst. Cu_2S–CuS zu erforschen, wurde eine Anzahl Proben präpariert. Die Analyse der Pulveraufnahmen ergab außer den beiden Endgliedern Cu_2S (Kupferglanz) u. CuS (Covellin) ein Mineral von ca. 13 Gew.-% CuS u. 87 Gew.-% Cu_2S. Molare Zus.: 80% Cu_2S, 20% CuS. Formel: Cu_9S_5 ($4\,Cu_2S \cdot CuS$). Vf. nimmt auf Grund der hier gewonnenen Resultate an, daß der oft mit dem weißen orthorhomb. Kupferglanz vorkommende sogenannte blaue u. kub. Kupferglanz nichts weiter ist als Digenit, u. schlägt deshalb vor, die Bezeichnung „Digenit" wieder einzuführen. (Amer. Mineralogist **27**. 712—16. Okt. 1942. Kingston, Ontario, Queen's Univ.)
Rösing

M. A. Peacock, *Über Joseit, Grünlingit, Oruetit.* Joseit, Bi_4TeS_2, aus der Gletscherschlucht (Glacier Gulch) nahe bei Smithers, British Columbia, ist rhomboedr. mit $\alpha = 18^0\,08'$; $a_0 : c_0 = 1 : 9{,}361$. Flächen: (111) (0003); (100) ($10\bar{1}1$), (432) ($11\bar{2}9$) ungewiß. Raumgruppe: $D^5_{3d} = R\,\bar{3}\,m$; $a_{rh} = 13{,}45$ Å, $\alpha = 18^0\,08'$ (hexagonale Werte:

$a_0 = 4{,}24$ Å $\pm$ 0,01 Å, $c_0 = 39{,}69$ Å $\pm$ 0,006 Å). Spaltbarkeit: (111) vollkommen u. leicht, gibt biegsame Blättchen. Spezif. Gew. = 8,10. Bleiweiß, schwach anisotrop, von Tetradymit im Anschliff nicht zu unterscheiden. Die Mikroanalyse von V. B. Meen ergab: Bi = 82,7%, Te = 12,0%, S = 6,0%, Se = —, = 100,7%, die Formel lautet demnach Bi_4TeS_2. Die Röntgenaufnahmen ergaben eine 21-schichtige Struktur analog zu der 15-schichtigen von Tetradymit. Die Pulveraufnahmen stimmen mit denen von Grünlingit (spezif. Gew. = 8,15) von Cumberland u. Oruetit (spezif. Gew. = 8,11) von Spanien (Serranía de Ronda, Malaga) überein. Eine Probe von Joseit von Brasilien mit dem spezif. Gew. = 8,03 hat ein gleiches Gitter mit einer etwas kleineren Zelle, eine andere, ebenfalls von Brasilien, mit dem spezif. Gew. = 8,3 hat eine größere Zelle ($a_{rh} = 13{,}81$ Å, $\alpha = 18^0\,02'$; $a_0 = 4{,}33$ Å, $c_0 = 40{,}75$ Å). Joseit mit dem spezif. Gew. = 8,2 von Vernon, British Columbia, hat eine größere Zelle ($a_{rh} = 14{,}26$ Å, $\alpha = 17^0\,47^1/_2'$; $a_0 = 4{,}41$ Å, $c_0 = 42{,}09$ Å). Diese Daten stimmen mit den von Garrido u. Feo (Bull. Soc. franc. Minéral. 61. [1938.] 196; C. 1939. I. 2377) gefundenen überein. (Bi + Te + Se + S) = 7 Atome ergeben eine allg. Strukturformel für Joseit, einschließlich Grünlingit u. Oruetit: $Bi_{4+x}(Te, Se, S)_{3-x}$ mit $x = 0$ —0,3. Die Variationsmöglichkeit von x gibt die Erklärung für den Unterschied in den Zelldimensionen. Es krystallisieren sich aus dieser Formel 2 Typen heraus: 1. $Bi_{4+x}Te_{1-x}S_2$; 2. $Bi_{4-x}(Te, Se)_{2-x}S$. (Univ. Toronto Stud., geol. Ser. Nr. 46. 83—105. 1941. Toronto, Canada, Univ.) Rösing

C. E. Miehener und M. A. Peacock, *Parkerit ($Ni_3Bi_2S_2$) von Sudbury, Ontaria: Eine neue Definition.* Der nur als Körner u. Spaltstücke vorkommende Parkerit ist rhomb. bipyramidal mit der wahrscheinlichen Raumgruppe $Pmn\,2—C^1_{2\,v}$. $a = 4{,}02$ Å, $b = 5{,}52$ Å, $c = 5{,}72$ Å, $a : b : c = 0{,}7283 : 1 : 1{,}0362$. Tafelig nach (001) u. gestreift oder gestrichelt parallel [110] infolge lamellarer Verzwilligung nach (111). Spaltbarkeit nach (001) vollkommen. Bruch uneben. Spröde. Härte = 3 (B +). Spezif. Gew. = 8,4 (gemessen), = 8,50 (errechnet). Auf frischen Flächen ist die Farbe hellbronze, der Glanz metall., auf getrübten Flächen dunkler u. matt. Der Strich ist schwarz, glänzend. Opak. Nicht magnetisch. Guter Leiter der Elektrizität. Chem. Zus.: $Ni_3Bi_2S_2$. Analyse: Ni = 26,8%; Bi = 63,6%; S = 9,2%; Pb = Spur; zusammen 99,6%. In konz. HNO_3 lösl., in HCl unlöslich. Spektrograph. sind Ni u. Bi, ferner Spuren von Cu u. Sn erkennbar. In poliertem Anschliff hellcremefarben, bemerkenswerter Pleochroismus, kräftige Anisotropie u. Zwillingslamellierung. Ätzrkk.: HCl, KCN, KOH negativ, HNO_3 u. $FeCl_3$ sofort schwärzend, $HgCl_2$ schillernde Färbung. Parkerit kommt als seltener Bestandteil mit Bleiglanz, gediegenem Wismut, Wismutglanz, Tetradymit, Hessit, Cubanit, Sperrylith u. a. in kleinen Streifen u. Adern in den äußersten Partien eines Erzkörpers im Sudburydistrikt vor. Eine Identität des Parkerits von Sudbury mit dem Originalvork. von Südafrika (Scholz, Trans. geol. Soc. South Africa 39. [1936.] 81) scheint auf Grund der Röntgenaufnahmen sicher zu sein. (Amer. Mineralogist 28. 343—55. Juni 1943. Copper Cliff, Ontario, The International Nickel Co. of Canada, Ltd., u. Toronto, Canada, Univ. of Toronto.) Rösing

F. Gordon Smith, *Unterschied in den Eigenschaften von Pyrit.* 37 Pyritkrystalle mit großem Habitusbereich, verschied. Fundorten u. verschiedenartigem Vork. weisen folgende Unterschiede auf: Chem. Zus., $FeS_{1,94}$ bis $FeS_{2,01}$ (10 Analysen); spezif. Gew., 5,000—5,025 (10 Krystalle); opt. Anisotropie, keine bis starke; spezif. Widerstand bei 20° in bekannten u. zufälligen Richtungen, 0,014—256 Ohm/ccm; Temp.-Koeff. des Widerstandes, —214 durch 0 bis +26,5; thermoelektr. Potential gegen Cu, stark negativ, durch 0 bis stark positiv, oft verschied. in den verschied. Teilen eines Krystalls. An einem Krystall ist die „Lineagestruktur" mit Streifung parallel zur Würfeldiagonalen gut zu sehen. Die Unterschiede lassen sich hauptsächlich durch 2 Variablen erklären: Einmal durch Schwefelmangel (Fe-Atome gelangen in S-Positionen, damit nehmen metall. Charakter u. Leitfähigkeit zu), zweitens durch die Lineagestruktur, die Unterbrechungen der Krystallstruktur u. Red. der Leitfähigkeit bedingt. Es gibt Anzeichen dafür, daß opt. anisotroper Pyrit unter 135° durch regelmäßige Anordnung von Fe-Atomen in S-Positionen gebildet wird. (Amer. Mineralogist 27. 1—19. Jan. 1942. Toronto, Canada, Univ. of Toronto.) Rösing

Charles Palache, *Beiträge zur Mineralogie von Sterling Hill: Morphologie von Graphit, Arsenopyrit, Pyrit und gediegenem Arsen.* In einem krystallinen Kalkstein von Sterling Hill, New Jersey, fanden sich unregelmäßige Imprägnationen von Graphit, gediegenem Arsen, Realgar, Pyrit, Arsenopyrit, Diopsid u. einige Nadeln von Stibnit oder einem Bleiantimonsulfosalz, die sich mit verd. Salzsäure herauspräparieren ließen u. gut begrenzte Krystalle lieferten. Der Graphit zeigte eine große Anzahl gut entwickelter Flächen: c (0001), m (1010), d (1018), e (1015), t (1014), r (1013), o (1512), w (2023), x (4045),

p (10$\bar{1}$1)$_1$ y (2021), π (1126), (1123), (1122), (2243), (11$\bar{2}$1). Er ist dihexagonal-bipyramidal 6/m 2/m 2/m· a : c = 1 : 2,7522; p_0 = 3,1780; c = 2,7522; $p_0 : r_0$ = 3,1780 : 1. Eine Bestätigung dieser Ergebnisse bildete ein Einzelkrystall von Ticonderoga, New York. Als Zwillingsfläche wurde hauptsächlich (11$\bar{2}$1) festgestellt. Am Arsenopyrit wurden vorwiegend folgende Flächen beobachtet: (Vf. folgt der Aufstellung von Buerger, 1936) m (110), q (210), e (012), n (101), ferner (610), (430), (111), (113), (416) u. (212); gediegenes Arsen: c (0001), e (10$\bar{1}$4), f (20$\bar{2}$1) u. p (01$\bar{1}$2). (Amer. Mineralogist 26. 709—17. Dez. 1941. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) Rösing

M. A. Peacock und **A. S. Dadson**, *Über Rammelsbergit und Pararammelsbergit: Verschiedene Formen von Nickeldiarsenid.* Rammelsbergit von Eisleben u. Schneeberg ist im Handstück zinnweiß mit kleinen Spaltflächen, feinkörnig, faserig bis blätterig. Isolierte Krystalle oder meßbare Flächen fehlen. Im Anschliff ist er neben Nickel-, Eisen- u. Kobaltarseniden weißer. Typ. sind gerade gelegene Blättchen in wahlloser bis strahliger Anordnung. Die Anisotropie ist stark. Fast alle Körner zeigen Zwillingsbildung. H = E. Ätzrkk.: HNO_3, aufbrausend u. schnell dunkelbraun oder schwarz anlaufend; $FeCl_3$, schnell dunkelbraun anlaufend, Hervortreten der Struktur; $HgCl_2$, gibt dunkelbraune bis schillernde Flecken, die sich nicht abreiben lassen; HCl, KCN, KOH, negativ. In mit W.-Dampf gesätt. Luft tritt nach 12 Stdn. vollständige Ätzung ein, nach einer Woche ist eine weiße oder grüne Ausblühung zu erkennen. Spezif. Gew. (Schneeberg) = 7,23 (gemessen); (Eisleben) = 6,97 (gemessen), = 7,05 (errechnet). Spaltbarkeit nach (110); Zwillingsbldg. nach (110) Weissenberg-Aufnahmen ergeben für a_0 = 3,53 Å ± 0,01 Å, b_0 = 4,78 Å ± 0,01 Å, c_0 = 5,78 Å ± 0,01 Å; Raumgruppe: D^{12}_{2} = Pmnn. $a_0 : b_0 : c_0$ = 0,738 : 1 : 1,209; $p_0 : q_0 : r_0$ = 1,637 : 1,209 : 1. Die Gitterkonstanten sind denen von Markasit sehr ähnlich. Das Zellvol. beträgt 97,53 Å^3. Die Formel lautet: 2 [$NiAs_2$]. Ni = 28,14%, As = 71,86% mit geringen Gehh. an Co, Fe, Cu, Sb, Bi u. S. Co scheint Ni zu vertreten. Die anderen Elemente sind einem Geh. an Löllingit u. gediegenem Wismut zuzuschreiben. Die Eigg. von Pararammelsbergit sind folgende: Orthorhomb. oder pseudoorthorhomb., D^{11}_{2h} = Pbma oder C^5_{2v} = Pb2 a. $a_0 : b_0 : c_0$ = 0,988 : 1 : 1,963. Habitus tafelig nach (001). Flächen: c (001), d (104), e (304), p (113), q (112). a_0 = 5,74 Å ± 0,01 Å, b_0 = 5,81 Å ± 0,01 Å, c_0 = 11,405 Å ± 0,03 Å. Formel: Ni_8As_{16} = 8 [$NiAs_2$]. Ni = 28,1%, As = 71,9%. Spaltbarkeit nach (001) vollkommen u. leicht. H = E. Spezif. Gew. = 7,12 (gemessen), 7,24 (errechnet). Im Handstück ist Pararammelsbergit zinnweiß, massiv, zum Teil sehr fein krystallisiert, im Anschliff weiß, stark anisotrop, aber nicht so stark wie Rammelsbergit. Ätzverh.: HNO_3, aufbrausend u. schnell braun bis schwarz anlaufend; $FeCl_3$, schnell hell- bis dunkelbraun anlaufend, Hervortreten der Struktur; $HgCl_2$, gibt langsam einen braunen bis schillernden Fleck, der sich nicht abreiben läßt; HCl, KCN, KOH, negativ; in mit W.-Dampf gesätt. Luft nach 4 Stdn. wahrnehmbare Ätzung, nach 12 Stdn. ist die Oberfläche stark geätzt, nach einer Woche hat sich eine weiße u. grüne Ausblühung gebildet. Pararammelsbergit zers. sich in feuchter Luft schneller als Rammelsbergit. Rammelsbergit hat eine niedrigere Bildungstemp. als Pararammelsbergit u. ist daher die stabilere Modifikation. Außer über den Rammelsbergit von Eisleben u. Schneeberg sind noch weitere erzmkr. Angaben über Pararammelsbergit von der Moose Horn Mine, Gowganda, der Hudson Bay Mine, Cobalt, u. der Keeley Mine, Süd Lorrain, gegeben. Rammelsbergit u. Pararammelsbergit sind die einzigen bisher bekannten natürlichen Modifikationen von Nickeldiarsenid. (Amer. Mineralogist 25. 561—77. Sept. 1940. Toronto, Univ. u. Toronto, Ontario, Ventures Ltd.) Rösing

L. G. Berry und **D. A. Moddle**, *Untersuchungen über Sulfosalz-Mineralien.* V. Mitt. *Meneghinit von Ontario und Toskana.* Die Ergebnisse mkr. u. röntgenograph. Unterss. an Meneghinit verschied. canad. Vorkk. stimmen mit dem der Bottino Mine, Toskana überein. Im Anschliff ist der Meneghinit bleiweiß u. stark anisotrop, hellbraun, braun bis blaugrau. Ätzverh.: HNO_3, schnelle Rk.; HCl, schwach bräunlich anlaufend, teilweise negativ; KCN, $FeCl_3$, KOH, $HgCl_2$, negativ. Die mikrochem. Cu-Rk. ist positiv. H = B^+ (etwas härter als Bleiglanz). a_0 = 11,36 Å ± 0,02 Å, b_0 = 24,04 Å ± 0,04 Å, c_0 = 8,26 Å ± 0,03 Å. V_0 = 2256 Å^3. Raumgruppe: D^{16}_{2h} = Pbnm (für die Pseudozelle a_0, b_0, c_0/2). a : b : c = 0,4726 : 1 : 0,3436. Die Formel lautet: Cu_2S· 26 PbS·7 Sb_2S_3. Aberrante morpholog. Formen führen Vff. auf 2 Überstrukturen zurück, die in rationalem Verhältnis zum gewöhnlichen Gitter stehen. (Univ. Toronto Stud., geol. Ser., Nr. 46. 5/17. 1941. Toronto, Res. Enterprises Ltd. u. Ontario, Dep. of Mines.) Rösing

M. A. Peacock, *Untersuchungen über Sulfosalz-Mineralien.* VI. Mitt. *Aikinit.* (V. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund von Pulver- u. Weissenberg-Aufnahmen gehört Aikinit (es handelt sich hier um Proben von Beresowsk im Ural) zur Raumgruppe D^{16}_{2h} = Pnam oder C^9_{2v} = Pna2. a_0 = 11,30 Å, b_0 = 11,64 Å, c_0 = 4,00 Å; der Zellinhalt beträgt

4 [$CuPbBiS_3$]. Eine fremde Linie (I = 1, d = 2,36) ist wohl auf einen geringen Goldgeh. zurückzuführen. $\Theta = 30°$; $a_0 : b_0 : c_0 = 0{,}9708 : 1 : 0{,}3436$. Cu = 11,04%, Pb = 35,98%, Bi = 36,28%, S=16,70%. Spezif. Gew. (gemessen) = 7,08, (errechnet) = 7,22. Aikinit ist nicht isotyp mit Bournonit u. Seligmannit. Zum Wismutglanz besteht eine große Ähnlichkeit: $a_0 = 11{,}13$ Å, $b_0 = 11{,}27$ Å, $c_0 = 3{,}97$ Å; Zellinhalt 4 [Bi_2S_3]. — Das von Anderson (Econ. Geol. 35. [1940.] 520; C. 1941. I. 25) als Aikinit angegebene Mineral vom Lava Creek Distrikt, Idaho, scheint Schapbachit ($Ag_2S \cdot PbS \cdot Bi_2S_3$) zu sein. (Univ. Toronto Stud., geol. Ser., Nr. 47. 63—69. 1942. Toronto, Univ.) Rösing

E. W. Nuffield, *Untersuchungen über Sulfosalz-Mineralien.* IX. Mitt. *Lengenbachit.* (Vgl. vorst. Ref.) Lengenbachit ist monoklin. Eine Pseudozelle mit $a' = 34{,}83$ Å, $b' = 5{,}745$ Å, $c' = 18{,}36$ Å, $\beta = 94°19'$ enthält $Pb_{36}Ag_7Cu_5As_{24}S_{78}$ oder $6[6PbS \cdot (Ag, Cu)_2S \cdot 2As_2S_3]$, mit Ag : Cu = 7 : 5. Eine kleinere Pseudozelle hat $a'' = a'/6$, die richtige Zelle dagegen $b = 2b'$, während c u. a Vielfache von c' u. a' sein können. $a' : b' : c' = 6{,}061 0 : 1 : 3{,}1958$. Spaltbarkeit nach (001) vollkommen; Zwillingsbldg. nach (100) u. (601). Die blattförmigen Krystalle lassen folgende Formen erkennen: (100), (001), (101), (201), (301) u. (401). (Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. IV [3] 38. 59—64. 1944.) Rösing

E. W. Nuffield, *Untersuchungen über Sulfosalz-Mineralien,* X. Mitt. *Andorit, Ramdohrit, Fizelyit.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Andorit, $2PbS \cdot Ag_2S \cdot 3Sb_2S_3$, ist orthorhomb., D^5_{2h} = Pmma. a=12,98 Å, b=19,15 Å, c/12=4,26 Å; Z=2; a : b : c=0,6778 : 1 : 0,4449. Die Elementarzelle abc enthält 24 [$2PbS \cdot Ag_2S \cdot 3Sb_2S_3$]. Ramdohrit ist orthorhomb., D^5_{2h} = Pbmm, $3PbS \cdot Ag_2S \cdot 3Sb_2S_3$. a = 12,99 Å, b = 19,21 Å, c = 25,75 Å, c' = c/6 = 4,29 Å. Fizelyit, $5PbS \cdot Ag_2S \cdot 4Sb_2S_3$, ist ebenfalls orthorhomb., D^{18}_{2h} = Pnmm. a = 13,14 Å, b = 19,23 Å, c = 8,72 Å, c' = c/2 = 4,36 Å. Für Ramdohrit u. Fizelyit sind für den Zellinhalt keine rationalen Werte zu erhalten. Außer der strukturellen Ähnlichkeit zwischen den drei Mineralien bestehen sowohl im Anschliff als auch im spezif. Gew. wesentliche Übereinstimmungen, so daß Vf. Ramdohrit u. Fizelyit als Varietäten von Andorit betrachtet. (Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. IV [3] 39. 41—50. 1945.) Rösing

R. Sandegren, *Jahresübersicht über die geologische Literatur Schwedens 1943.* (Geol. Fören. Stockholm Förh. 66. 777—806. Nov./Dez. 1944.) Gottfried

Hans Lundberg, *Neue Wege in der Erderforschung.* Es werden Methoden besprochen, die zur Auffindung wichtiger Mineralien führen. Neben der elektromagnet. Meth. haben die geobotan. (Anhäufung der entsprechenden Metalle in Pflanzen) u. die radioakt. Meth. zu guten Erfolgen geführt. Man ist in der Lage anzugeben, wo der reichste Teil eines Erzkörpers lagert, u. darüber hinaus vorherzusagen, um welche Metalle es sich handelt. Große Gebiete lassen sich in relativ kurzer Zeit durchforschen, u. das Vorhandensein von *Mo, W, Ni, Co, Sn, Mn, V, Hg, Zn, Pb, Au, Ag* u. *Pt* kann direkt festgestellt werden. (Min. J. 213. 164—65. 12/4. 1941.) Schöne

J. S. DeLury, *Bildung von Magma durch Reibungswärme.* Vf. entwickelt eine neue Theorie über die Entstehung von Magma innerhalb der festen Erdrinde, das heißt in Tiefen bis zu ca. 700 km durch Reibungswärme, die entsteht durch die Reibung sich bewegender größerer Schollenkomplexe aneinander. (Amer. J. Sci. 242. 113—29. März 1944. Winnipeg, Canada, Univ., Dep. of Geology.) Gottfried

W. C. Fritz und **James Fitzgerald jr.,** *Nord-Süd-Querschnitt von Pecos County durch Ector County, Texas, nach Roosevelt County, Neu-Mexiko.* Geolog. Charakterisierung des obigen Gebietes. (Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists 24. 15—28. Jan. 1940. Midland, Tex., Skelly Oil Co.) Gottfried

E. Hazen Woods, *Süd-Nord-Querschnitt von Pecos County durch Winkler County, Texas, nach Roosevelt County, Neu-Mexiko.* Überblick über die Geologie des obigen Gebietes. Einige Anhydrit- u. Salzvorkk. werden erwähnt. (Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists 24. 29—36. Jan. 1940. Midland, Tex., Sinclair Prairie Oil Co.) Gottfried

Robert I. Dickey, *Geologischer Querschnitt von Fisher County durch Andrews County, Texas, nach Eddy County, Neu-Mexiko.* Geolog. Überblick. (Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists 24. 37—51. Jan. 1940. Midland, Tex., Stanolind Oil and Gas Co.) Gottfried

Lincoln R. Page und **John Emery Adams,** *Stratigraphie des östlichen Midland Bassins, Texas.* Geolog. u. zum Teil petrograph. Übersicht über das obige Gebiet. (Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists 24. 52—64. Jan. 1940. Boulder, Col. u. Midland, Tex., Univ., Dep. of Geology u. Standard Oil Co. Texas.) Gottfried

M. G. Cheney, *Geologie von Nordzentraltexas.* Ausführliche geolog. Übersicht über das obige Gebiet. (Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists 24. 65—118. Jan. 1940.) Gottfried

Elliot H. Powers, *Das Sand-Hills-Gebiet, Crane County, Texas.* Geolog. Überblick mit besonderer Berücksichtigung der Öl- u. Gasproduktion. (Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists **24**. 119—33. Jan. 1940. Midland, Tex., Sulf Oil Co.) Gottfried

Philip B. King, *Ältere Gesteine des Van Horn-Gebietes, Texas.* Geolog. Überblick. (Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists **24**. 143—56. Jan. 1940. Washington, U. S., Dep. of Interior, Geological Survey.) Gottfried

Edwin T. McKnight, *Geologie des Gebietes zwischen den Flüssen Green und Colorado, Grand und San Juan Counties, Utah.* Zusammenfassender geolog. Überblick über das obige Gebiet. (U. S. Dep. Interior, geol. Surv. Bull. 908. 1—147. 1940.) Gottfried

B. M. Shaub, *Ein ungewöhnlicher unsymmetrisch gebänderter Spaltungsgang.* Es wird ein ungewöhnlicher unsymm. gebänderter Spaltungsgang vom Schacht Rosenhof bei Clausthal genau beschrieben u. illustriert. Weder homogene verd. oder konz. noch koll. Lsgg., weder Vorgänge von Vertretungen noch Wiederaufreißen u. abermaliges Füllen bieten eine log. Erklärung für diese einzigartige Bänderung. Es sind vielmehr unmischbare Lösungspaare als Ergebnis der Fraktionierung einer älteren konz. Mineralsg. entstanden, bevor eine tekton. Beanspruchung des Gesteins eintrat. — Eine Fraktionierung in 2 unmischbare Lsgg. ist wohl erst durch eine Temp.-Verminderung beim Eindringen in die Spaltungsgänge erfolgt. Als die Lsgg. in den Gängen zum Stillstand gekommen waren, lagerte sich die schwerere Quarz-Bleiglanzlsg. auf dem Boden der Gänge, darüber die Quarz-Sideritlsg. ab. Zunächst krystallisierten der Quarz der Quarz-Sideritlsg. über dem Siderit, dann der Quarz der Quarz-Bleiglanzlsg. zwischen Bleiglanz u. Siderit u. erst zum Schluß Siderit u. Bleiglanz aus. Ein Beispiel zeigt deutlich, daß der Siderit infolge ausreichender Übersättigung bereits auszukrystallisieren begann, bevor Quarz vollständig auskryst. war. Während der Dauer der Krystallisation fand keine Fließbewegung der Lsgg. statt. (Amer. Mineralogist **27**. 507—16. Juli 1942. Northampton, Mass., Smith Coll.) Rösing

T. T. Quirke und **H. E. Kremers,** *Pegmatitkrystallisation.* Vff. analysieren die geolog., physikal. u. chem. Bedingungen, die zur Ausfällung u. zum Wachstum pegmatit. Mineralien führen. Das Wachsen u. das Vorhandensein großer Mineralien ist folgendem zuzuschreiben: 1. Einem fortwährend u./oder wiederholt sich erneuerndem Zustrom magmat. Mutterlaugen; 2. einer gleichmäßig sinkenden Temperatur; 3. einer Beschränkung des Zuflusses der Mutterlaugen in bestimmte Durchgänge, die in gewöhnlichem Falle für lange Zeit tätig sind; 4. einer fortschreitenden Komplexität u. chem. Beweglichkeit von Lösungen; 5. der Ggw. akt. Lösungs- u. Flußmittel für Silicate; 6. Bedingungen, die Veränderungen in der Fließgeschwindigkeit entlang dem Durchgang verursachen, sowohl von Ort zu Ort als auch von Zeit zu Zeit; 7. anderen Bedingungen, die selektive Auflsg. u. Fällung, neues Wachsen u. Verdrängung fördern; 8. der Beständigkeit gewisser Mineralien über ihre erwarteten Stabilitätsbedingungen hinaus; 9. dem Anwachsen in der Stabilität gewisser Krystalle, wenn sie eine beträchtliche Größe erlangt haben. (Amer. Mineralogist **28**. 571—80. Nov./Dez. 1943. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) Rösing

Robert W. Webb, *Zwei Andalusit-Pegmatite von Riverside County, California.* Es werden zwei neue Pegmatitvorkk., lokal reich an Andalusit, in Riverside County, California, u. zwar am Coahuila Mountain in der Nähe der San Jacinto Mountains u. in einem isolierten Berg nahe Winchester untersucht, in denen neben Andalusit noch Korund, Mikroklin u. Quarz gefunden werden. Im Coahuilagebiet kommen 2 genet. voneinander getrennte Pegmatite vor, deren mineralog. u. geolog. Verhältnisse genau beschrieben werden. Es wird der Beweis für 2 Generationen von Pegmatiten in diesem Gebiet erbracht. Andalusit kommt nur in einer der beiden Pegmatitgruppen vor. Die regionalgeolog. Stellung des Winchestergebietes, ferner die geolog. Verhältnisse der Pegmatite, der in den Pegmatiten vorhandene Andalusit u. Korund werden eingehend erörtert. Die beiden beschriebenen Andalusitpegmatite sind der Thermometamorphose von ursprünglich aluminiumführenden Sedimenten zuzuschreiben; u. zwar der eine infolge thermometamorpher Differentiation in eine Serie von Metasedimenten als eine pegmatit. Linse in hochmetamorphen Gesteinen, u. der andere infolge hydrothermaler Metamorphose von regionalmetamorphen Sedimenten als Xenolithe in einem einfachen Pegmatit. (Amer. Mineralogist **28**. 581—93. Nov./Dez. 1943. Los Angeles, Calif., Univ.) Rösing

William T. Pecora, *Nephelinsyenitpegmatite vom Rocky Boy Stock in den Bearpaw Mountains, Montana.* Es wurden zahlreiche ungewöhnliche Nephelinsyenitpegmatite in dem aus tert. Alkaligesteinen bestehenden Rocky Boy Stock in den Bearpaw Mountains, Montana, gefunden. 2 Teilanalysen von Sanidin, Vollanalysen von Kalium-

Nephelin, Lamprophyllit u. faserigem Ägirin sowie ihre physikal. Eigg. sind dargestellt. Ferner sind die ebenfalls noch in den Pegmatiten vorkommenden Mineralien beschrieben: Sodalith, Biotit (Lepidomelan), Melanit, Titanit, Eudialit, Katapleit, Albit, Brookit, Zirkon, Stilpnomelan u. Elpidit (?). Seltene Mineralien sind Quarz, Bleiglanz, Pyrit, Calcit u. Ankerit. Das Ergebnis einer Analyse eines K–Ba-reichen Nephelinsyenits ist angeführt. Die Verteilung u. Verwendung der seltenen Kompenenten bei der Bldg. der Mineralien in den Pegmatiten wird diskutiert. Das pegmatit. Magma hatte wahrscheinlich einen geringen Geh. an flüchtigen, dagegen eine hohe Konz. an seltenen Bestandteilen (Ti, Zr, Sr), ferner eine hohe Anfangstemperatur. Die Auskrystallisation erfolgte wohl schnell in geringer Tiefe. Diese Pegmatite sind der erste Ausdruck der Differentiationsgeschichte der Nephelinsyenite. (Amer. Mineralogist 27. 397—424. Juni 1942. Washington, D. C., Geological Survey.) Rösing

G. E. Goodspeed, *Kugelgestein vom Buffalo Hump, Idaho.* Das Kugelgestein vom Buffalo Hump, Idaho, weist folgende Merkmale auf: 1. Einige Kugeln kommen in Schichten wahrscheinlich sedimentären Ursprungs vor; 2. diese Kugeln sind nicht schiefrig; 3. eine sek. Schieferung in dem Schiefer um diese Kugeln herum ist wahrnehmbar; 4. viele Kugeln haben Kerne aus Schiefer oder aus rekryst. Schiefer; 5. Verdrängungsverwachsungen u. Relikte sind in den Kugeln allg. verbreitet; 6. einige Kugeln zeigen ganz charakterist. krystalloblast. Kontakte mit körniger Grundmasse u. anderen Kugeln; 7. für metamorphe Gesteine bezeichnende Mineralien begleiten die Kugelgesteine; 8. kleine „vuglike" Hohlräume sind in einigen Kugeln wahrnehmbar; 9. es kommen Kugeln vor in der Nachbarschaft von Stellen der Feldspatisierung; 10. es sind verschied. Entwicklungsstufen von Gruppen von Feldspatporphyroblasten bis zu voll ausgebildeten Kugeln vorhanden. Vf. kommt auf Grund dieser Feststellungen zu der Auffassung, daß die Kugeln in den Schiefern entstanden sind als das Ergebnis eines metasomat. Vorganges von Quarz-Feldspat-reichen Lsgg., die lokale Bruchzonen durchwandert haben. Das konkretionäre Wachsen der Kugeln würde demnach die maf. Bestandteile des Schiefers absorbiert u. diese entweder in den Kernen der ovoidalen MM. oder an ihrer Peripherie konz. haben. Die sek. Schieferung wurde wahrscheinlich durch das Wachsen des radialfaserigen Aggregats veranlaßt. Das Kugelgestein dieser Lokalität ist eher ein Beispiel für metamorphe als für magmat. Differentiation. (Amer. Mineralogist 27. 37—47. Jan. 1942. Seattle, Wash., Univ. of Washington.) Rösing

Michael W. Feniak, *Korngrößen und -formen verschiedener Mineralien in magmatischen Gesteinen.* Die Korngrößen werden in Dünnschliffen unter dem Mikroskop mit Hilfe eines Mikrometerokulars in 2 Dimensionen gemessen, u. zwar an einer Serie von 200 Gesteinen mit 40 000—50 000 Messungen. Als Beispiel werden die Korngrößen von Quarz, Orthoklas, Plagioklas, Biotit, Magnetit, Titanit, Apatit, Orthit u. Zirkon in einem Biotit-Granit vom Ascutney Mountain, Vermont, angegeben. Die größten, kleinsten u. durchschnittlichen Korngrößen werden zusammengefaßt. — Die Gesteine werden eingeteilt in saure, intermediäre u. basische. Die durchschnittlichen Korngrößen verschied. Mineralien in den 3 Gesteinsgruppen sind angegeben, u. zwar von Plagioklas, Mikroklin, Orthoklas, Mikroperthit, Quarz, Hornblenden, Augit, Biotit, Olivin, Nephelin, Orthit, Titanit, Fluorit, Apatit, Zirkon, Magnetit, Muskovit u. Pyrit. Für diesen Zweck unwichtige Mineralien sind ausgelassen. Vf. kommt zu dem Schluß: 1. Die durchschnittliche Korngröße für ein Mineral ist in verschied. granitähnlichen Magmagesteinen verschieden; 2. jedes Mineral in einer Serie von einigen hundert granitähnlichen Magmagesteinen zeigt eine durchschnittliche Korngröße, die stark verschied. von der durchschnittlichen Korngröße anderer Mineralien in derselben Gesteinsserie ist; 3. verschied. Mineralien in Dünnschliffen granitähnlicher Magmagesteine unterscheiden sich in der durchschnittlichen Form so gut wie in der durchschnittlichen Fläche; 4. die charakterist. Haupt- u. Übergemengteile sind auffallend größer als die gewöhnlichen akzessor. Mineralien. Dies mag andeuten, daß dieser Unterschied der Tiefe oder dem Materialmangel im Stammagma zuzuscheiben ist. (Amer. Mineralogist 29. 415—21. Nov./Dez. 1944. Ottawa, Ontario, Geological Survey.) Rösing

Mark C. Malamphy, *Geophysikalisch-geologische Untersuchung des Gebietes von São Pedro, Brasilien.* Bericht über die magnet. u. gravimetr. Messungen in dem oben angegebenen Gebiet. Die Ergebnisse werden mit den geolog. Beobachtungen verglichen. Die von den Geologen als sek. Dome angesprochenen MM. wurden als Lakkolithe von Eruptivgesteinen erkannt. Aus den Versuchsergebnissen u. den Beobachtungen der Geologen kann geschlossen werden, daß wenig Wahrscheinlichkeit besteht, Petroleum in nennenswerten Mengen zu finden. (Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 138. 110—33. 1940.) Gottfried

P. Rodhain, *Die Quelle von Saint-Boïs.* Überblick über die geolog. Verhältnisse im Bereich der obigen Quelle. Es handelt sich bei dieser Quelle um ein Gips, Erdöl u. Erdalkalisulfide enthaltendes Wasser. Die Menge Erdöl pro Tag beträgt etwa 2 Liter. (Annales Mines [13] **18.** 193—203. 1941.) Gottfried

D. S. Rawson und **J. E. Moore,** *Die salzhaltigen Seen von Saskatchewan.* Ausführlicher Bericht über die physikal., chem. u. biolog. Unterss. an den zahlreichen Seen des oben angegebenen Gebietes. Zahlreiche graph. Darstellungen u. Tabellen. (Canad. J. Res., Sect. D **22.** 141—201. Dez. 1944. Saskatoon, Saskatchewan, Univ., Dep. of. Biology.) Gottfried

Rudolf K. Bernhard, *Geophysikalisches Studium der Bodendynamik.* Es wird eine Prüfmeth. zur Erforschung des geolog. Aufbaues des Bodens beschrieben. Diese beruht auf der Anwendung künstlich erzeugter Schwingungen, die durch Zentrifugalkräfte exzentr. gelagerter MM. hervorgerufen werden, u. Messung der durch diese Schwingungen verursachten Gegenwrkgg. des Bodens u. der Bodenschichten. Die prakt. Ergebnisse dieser geophysikal. Meth., die mehrere Jahre lang mit Erfolg angewandt worden ist, werden wiedergegeben. (Amer. Inst. min. metallurg. Engr., techn. Publ. Nr. **834.** 19 Seiten. Jan. 1938.) Menzel

D. Organische Chemie.

D_1. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

William G. Young, Stanley J. Cristol und **Fred T. Weiss,** *Untersuchungen über die Stereoisomerie von ungesättigten Verbindungen.* VI. Mitt. *Die Zusammensetzung von Divinylglykol aus Acrolein. Das System Meso-dl-Diäthylglykol.* (IV. vgl. C. **1940.** I. 2931.) Bei der Darst. von *Divinylglykol,* CH_2:CH·CH(OH)·CH(OH)·CH:CH_2, aus Acrolein nach Young, Levanas u. Jasaitis (J. Amer. chem. Soc. **58.** [1936.] 2274; C. **1937.** I. 2762) wurden die *dl-* u. *Mesoform* zu gleichen Teilen erhalten, im Gegensatz zu den Befunden von Kuhn u. Rebel (Ber. dtsch. chem. Ges. **60.** [1927.] 1565). — Die therm. Analyse des Syst. *Meso-* u. *dl-Diäthylglykol* ergab die Zus. des Eutektikums zu 21,5% Meso- u. 78,5% dl-Diäthylglykol. Das durch Hydrierung des obigen rohen Divinylglykols erhaltene Gemisch der beiden Diäthylglykole zeigte 52% Meso- u. 48% dl-Form. (J. Amer. chem. Soc. **65.** 1245—46. Juni 1943. Los Angeles, Univ. of Calif.) Behrle

Grégoire Chiurdoglu, *Über die Bestimmung der cis-trans-Isomerie der 1.2-Dialkylcyclopentane mit Hilfe ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten.* In früheren Arbeiten (Chiurdoglu, Bull. Soc. chim. Belgique **47.** [1938.] 363; C. **1939.** II. 73 u. früher) wurden einige stereoisomere 1.2-Dialkylcyclopentane beschrieben, u. zwar die Dimethyl-, Methyläthyl-, Methylpropyl- u. Diäthylderivv.; Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Best. der räumlichen Konfiguration der Isomeren durch Vgl. ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten mit denen der stereoisomeren 1.3-Dimethylcyclohexane u. der Dekaline, bei denen die Zuordnung von cis- u. trans-Form bereits vorliegt. Bei den vorliegenden Cyclopentanderivv. ist sowohl die Bromierungs- als auch die Oxydationsgeschwindigkeit u. die Isomerisierungsgeschwindigkeit in Ggw. von $AlCl_3$ der höhersd. Isomeren größer als die der niedriger siedenden. Hieraus wird geschlossen, daß entgegen der Aussage der Auwers-Skitaschen Regel die höher sd. die trans-Isomeren sind. Auch das 1.3-Dimethylcyclohexan steht im Widerspruch zu der genannten Regel; die Unterschiede in der D. u. im Brechungsindex können also nicht zur Konfigurationsentscheidung herangezogen werden. — Bei der Bromierung werden die Geschwindigkeiten verglichen, bei denen die gleiche Menge Brom durch die beiden Isomeren verbraucht wird. Die Geschwindigkeitsverhältnisse v_{trans}/v_{cis} variieren je nach der Temp., der Konz. u. der Art der Substituenten zwischen 13,6 u. 2,3. Da die Reaktionsordnung nicht untersucht wird, lassen sich Geschwindigkeitskonstanten nicht angeben. — Die Oxydation wird in heterogener Phase bei 35 u. 50° mit saurer u. mit alkal. wss. $KMnO_4$-Lsg. durchgeführt; die Geschwindigkeitsverhältnisse $v_{tr.}/v_{c.}$ variieren zwischen 2,7 u. 4,4 in saurem Medium u. zwischen 3,5 u. 8,6 in alkal. Medium. — Die Isomerisierung mit $AlCl_3$ wird mit Hilfe der Raman-Spektren untersucht. — Die im folgenden angegebenen physikal. Daten der isomeren 1-Methyl-2-äthylcyclopentane wurden bisher noch nicht veröffentlicht:

	Kp.	F.	$D.^{20}_4$	$n_{H\alpha}$	$n_{H\beta}$	$n_{H\gamma}$
cis-Form . . .	121,30° ± 0,02°	—150°	0,7691	1,4199	1,4273	1,4315
trans-Form . .	128,25° ± 0,02°	—108,8°	0,7851	1,4271	1,4345	1,4487

	Viscositäten η 15°	η 30°	krit. Lösungstemp. in Anilin
cis-Form	0,00648	0,00538	52,0°
trans-Form	0,00764	0,00636	46,1°

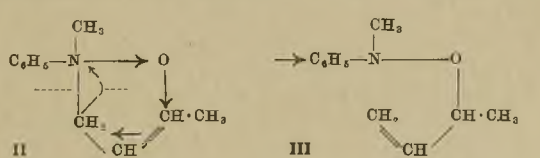
(Bull. Soc. chim. Belgique 53. 45—54. März 1944. Brüssel, Klinik Antoine Depage, Labor.) Reitz

J. L. Shereshefsky und **A. A. Wall**, *Reine und gemischte Einfachlagen von Maleinsäure- und Fumarsäuredilaurylester.* Untersucht wurde das Verh. von Filmen von Maleinsäure- u. Fumarsäuredilaurylester sowie von Filmen von Gemischen beider Ester. Gefunden wurde, daß Fumarsäuredilaurylester instabile Filme bildet, die bei niedrigen Drucken zerfallen. Unterhalb Raumtemp. waren die Einfachlagen vom Kondensationstyp u. zerfielen bei großen Oberflächen u. Oberflächendrucken von einigen Zehnteln einer Dyne. Bei 25° waren die Filme vom fl. gedehnten Typ u. besaßen eine Oberfläche von 87 Å² pro Mol. bei einer Kompression von Null. Bei dieser Temp. zerfiel der Film bei ca. 3 Dynen pro cm. — Maleinsäuredilaurylester bildet stabile Filme vom fl. gedehnten Typ, der sich bei tiefen Tempp. in den fl. Kondensationstyp umwandelte. Im gedehnten Zustand zerfielen die Einfachlagen bei ca. 21 Dynen pro cm, während im kondensierten Zustand die Filme Drucken von 32 Dynen pro cm widerstanden. Die mol. Oberflächen zeigten ein leichtes Anwachsen mit der Temp.; sie betrugen 75 Å² bei 29° u. 69 Å² bei 4°. Im kondensierten Zustand scheinen die Oberflächen bei einer Kompression von Null unabhängig von der Temp. zu sein; der konstante Wert liegt bei 41 Å². Aus diesen Beobachtungen ist ersichtlich, daß das trans-Isomere dazu neigt, weniger stabile Einfachlagen vom Kondensationstyp, das cis-Isomere bei mäßigen Tempp. stabile Einfachlagen vom gedehnten Typ zu bilden. Da die vertikalen Komponenten dieser Filme in bezug auf die Anzahl der C-Atome in der Kette ident. sind u. ebenfalls in bezug auf die zwischen ihnen auftretenden van der Waalsschen Anziehungskräfte, muß der Unterschied in den Eigg. der Filme in der Natur der Endgruppen liegen. Da ferner beide Endgruppen eine Doppelbindung enthalten, muß der Unterschied von der stereochem. Konfiguration abhängig sein. Es folgt hieraus, daß die Endgruppen des cis-Typs, die aus geometr. Betrachtungen mit hohen Dipolmomenten behaftet sind, einen Einfl. in der Richtung der Expansion ausüben. Dies führt zu der Auffassung, daß die zwischen den Endgruppendipolen auftretenden Kräfte abstoßenden Charakter besitzen. — Filme von Gemischen beider Ester sind bei 25° vom fl. gedehnten Typ u. kondensieren sich bei verschied. Drucken zu einem teilweise kondensierten fl. Typ. Die Kondensation beginnt bei höheren Drucken als der Gleichgewichtsdruck u. weist somit auf Metastabilität hin. Die mol. Oberflächen in gedehntem Zustand sind sehr viel größer als die berechneten Werte, die im kondensierten Zustand zeigen Kontraktion u. weichen radikal voneinander ab. — Diskutiert wird noch die Beziehung zwischen Stabilität u. Oberflächenpotential der Filme. Schließlich wird auf die Anwendbarkeit des Raoultschen Gesetzes für die gemischten Einfachlagen hingewiesen. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1072—76. Juli 1944. Washington, D. C., Howard Univ., Chem. Labor.) Gottfried

S. S. Kistler, *Das thermoplastische Verhalten linearer und dreidimensionaler Polymerer.* Es wird gezeigt, daß die thermoplast. Eigg. der Linearpolymeren in engem Zusammenhang mit dem Charakter der Seitengruppen stehen u. daß die Zugfestigkeit der dreidimensionalen Polymeren hauptsächlich von den Nebenvalenzkräften u. nur wenig vom Grad der Vernetzung abhängt. Die Vernetzung beeinflußt die Dehnung u. die plast. Deformation. In Anlehnung an Eyring (J. chem. Physics. 4. [1936.] 283; C. 1938. I. 1090) wird der Fließvorgang der Thermoplaste berechnet, wobei sich ein Nicht-Newtonsches Verh. ergibt. Bei einer Reihe verschied. untersuchter Polymeren wird die Aktivierungsenergie u. das „viscous volume" ermittelt. Die dabei festgestellten Abweichungen können teilweise den physikal. Eigg. der betreffenden Kunststoffe zugeordnet werden. Es wird eine Erklärung dafür gegeben, daß Kautschuk nur in Ggw. von Sauerstoff durch Walzen abgebaut wird. (J. appl. Physics 11. 769—78. Dez. 1940.) Broser

Roger F. Kleinschmidt und **Arthur C. Cope**, *Umlagerung von Allylgruppen in Dyadensystemen. Aminoxyde.* Für die Umlagerung von Aminoxyden wie die von Meisenheimer (Ber. dtsch. chem. Ges. 52. [1919.] 1667) beschriebene u. hier nachgearbeitete von *Allylmethylanilinoxyd*, CH_2: $CH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_6H_5)$: O, zu *O-Allyl-N-methyl-N-phenylhydroxylamin*, CH_2: $CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ (I), $Kp._{11}$ 94—95°, n_D^{25} = 1,5204, $D.^{25}_4$ = 0,9785, durch Erhitzen mit wss. NaOH, wird jetzt für den Fall des *Crotylmethylanilinoxyds* (II) u. dessen Umlagerung zu *O-Methylvinylcarbinyl-N-methyl-N-phenylhydroxylamin* (III) der durch Anordnung der Formeln gekennzeichnete intramol. cycl. Mechanismus angegeben, der von dem der Claisen-Umlagerung nur insoweit

abweicht, als Dyaden- von Triadensystemen verschieden sind. — Nitrierung von I mit HNO_3 (D. = 1,51) u. Eisessig liefert *O-Allyl-N-methyl-N-[2.4-dinitrophenyl]-hydroxylamin*, $C_{10}H_{11}O_5N_3$, gelbe Nadeln aus CCl_4 u. Pentan, F. 76,5—77,5°, das auch durch Methylieren von *O-Allyl-N-[2.4-dinitrophenyl]-hydroxylamin*, $C_9H_9O_5N_3$, dargestellt durch Kochen von 2.4-Dinitro-1-chlorbenzol mit O-Allylhydroxylamin (siehe unten) u. K-Acetat in A. (3 Stdn.), orangefarbene Nadeln aus CCl_4 u. Pentan, F. 87—88°, mit Diazomethan in Ae. + Aceton gewonnen wurde. — *O-Allyloxyurethan*, $C_6H_{11}O_3N$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot O \cdot C_3H_5$ (IV), $Kp._{12,5}$ 108°, $n_D^{25} = 1{,}4425$, $D.^{25}_4 = 1{,}0526$, entsteht bei 2std. Kochen des K-Salzes von Oxyurethan mit Allylbromid in alkohol. KOH neben *O.N-Diallyloxyurethan*, $C_9H_{15}O_3N$, $Kp._{11}$ 93°, $n_D^{25} = 1{,}4438$, $D.^{25}_4 = 0{,}9853$. — *O-Allylhydroxylamin*, C_3H_7ON (V), bei 1std. Kochen von IV mit wss. KOH, Kp. 98—99°, $n_D^{25} = 1{,}4300$, $D.^{25}_4 = 0{,}9074$; *Hydrochlorid*, C_3H_8ONCl, Krystalle aus A. u. Ae., F. 171—171,5°. — *O-Allyl-N-[α-naphthylcarbaminyl]-hydroxylamin*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$ = $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot C_3H_5$, aus V u. α-Naphthylisocyanat, Krystalle aus Chlf. u. Pentan, F. 124—125,5°. — *N-Phenyloxyurethan*, aus N-Phenylhydroxylamin, $ClCO_2 \cdot C_2H_5$, $NaHCO_3$ u. Na_2SO_4 in Ae., F. 45,5—47°; gibt bei 4std. Erhitzen mit Allylbromid u. K_2CO_3 in Aceton *O-Allyl-N-phenyloxyurethan*, $C_{12}H_{15}O_3N$, blaßgelbe Fl., $Kp._{1,3}$ 112°, $n_D^{25} = 1{,}5128$, $D.^{25}_4 = 1{,}0797$. — *O-Allyl-N-methyloxyurethan*, $C_7H_{13}ON$, aus IV u. Methylsulfat in 10%ig. NaOH bei 80—90°, $Kp._{19-21}$ 88—89,5°, $n_D^{25} = 1{,}4303$, $D.^{25}_4 = 0{,}9965$. — *N-Allyl-N-methyl-2.4-dinitroanilin*, $C_{10}H_{11}O_4N_3$, aus 2.4-Dinitro-1-chlorbenzol mit Allylmethylamin u. K-Acetat in sd. A., blaßgelbe Nadeln aus CCl_4 u. Pentan, F. 61 bis 62°. — *Benzylmethylanilinoxyd* (VI), aus Benzylmethylanilin u. Perbenzoesäure in Methylenchlorid bei 0—5°; *Pikrat*, Krystalle aus A., F. 130—131° Zers. — *O-Benzyl-N-methyl-N-phenylhydroxylamin*, $C_{14}H_{15}ON$, durch Erwärmen des Hydrochlorids von VI mit 10%ig. NaOH auf 80—90°, $Kp._{0,01}$ 89—90°, $n_D^{25} = 1{,}5693$, $D.^{25}_4 = 1{,}5031$; gibt beim Kochen mit 10%ig. HCl Benzaldehyd, Methylanilin u. *N-Methyl-4-chloranilin*, während mit H_2 (+ Pd-Kohle) in A. Benzylalkohol u. Methylanilin entstehen. — *Cinnamylmethylanilin*, $C_{16}H_{17}N$, aus Cinnamylchlorid, Methylanilin u. Na_2CO_3 in sd. Bzl., $Kp._{0,33}$ 153°, $n_D^{25} = 1{,}6231$; *Pikrat*, $C_{22}H_{20}O_7N_4$, Krystalle aus verd. A., F. 127 bis 128° Zers. — *Cinnamylmethylanilinoxyd*, *Pikrat*, $C_{22}H_{20}O_8N_4$, gelbe Nadeln aus Methylenchlorid u. Pentan, F. 109—110,5° Zers. — *Crotylmethylanilin*, $C_{11}H_{15}N$ (VII), beim Kochen von Methylanilin mit Crotylchlorid, $Kp._{14}$ 119°, $n_D^{25} = 1{,}5503$, $D.^{25}_4 = 0{,}9461$; *Pikrat*, $C_{17}H_{18}O_7N_4$, Krystalle aus $CH_3 \cdot OH$, F. 80—82°. VII gibt mit H_2 (+ Pd-Kohle) in A. Methylanilin; bei Nitrosierung, alkal. Hydrolyse des Reaktionsprod. u. Hydrierung des ungesätt. aliphat. Amins in Ggw. von Pd-Kohle entstand *Butylmethylamin*, *Hydrochlorid*, F. 172 bis 174°. — *Crotylmethylanilinoxyd* (II), aus VII, *Pikrat*, Krystalle aus $CH_3 \cdot OH$, F. 93,5—94°. — *O-Methylvinylcarbinyl-N-methyl-N-phenylhydroxylamin*, $C_{11}H_{15}ON$ (III), $Kp._{16}$ 98—99°, $n_D^{25} = 1{,}5117$, $D.^{25}_4 = 0{,}9607$; gibt mit H_2 (+ Pd-Kohle) in Ae. *O-sek.-Butyl-N-methyl-N-phenylhydroxylamin*, $C_{11}H_{17}ON$, $Kp._{11,5}$ 99—99,5°, $n_D^{25} = 1{,}4991$, $D.^{25}_4 = 0{,}9447$; wird von sd. 10%ig. HCl in sek.-Butylalkohol, Methylanilin u. N-Methyl-4-chloranilin gespalten. (J. Amer. chem. Soc. 66, 1929—33. Nov. 1944. New York, Columbia Univ.) Behrle



Ralph Mozingo, Claude Spencer und **Karl Folkers**, *Hydrierung mittels Raneynickelkatalysator ohne gasförmigen Wasserstoff*. Durch Raney-Ni (I) wird auch in Abwesenheit von H, außer dem in diesem Katalysator enthaltenen H, die Hydrogenolyse von S-haltigen Verbb. bewirkt (Mozingo, Wolf, Harris u. Folkers, C. 1945. I. 1238). Es zeigte sich, daß unter den Bedingungen dieser Rk. auch C: C-, CO-, NO_2-, ·N: N- u. Azoxy-Bindungen red. werden. So gibt z. B. *Nitrobenzol* mit I in A. bei 78° (3 Stdn.) *N-Äthylanilin*, also 100° unterhalb der gewöhnlich für die Alkylierung von Aminen durch A. benötigten Temperatur. Bei 2std. Erhitzen von *Benzaldehyd* wie *Benzylalkohol* mit viel I in A. auf 78° entsteht *Toluol*. Weiterhin wurden beim Kochen mit I in A. erhalten aus *Cyclopentanon Cyclopentanol*, identifiziert als *3.5-Dinitrobenzoat*, $C_{12}H_{12}O_6N_2$, Krystalle aus A., F. 115—116°, u. *p-Nitrobenzoat*, $C_{12}H_{13}O_4N$, F. 61—62°; aus *Hydrazobenzol* oder *Azoxybenzol N-Äthylanilin*, *Hydrochlorid*, $C_8H_{12}NCl$, F. 173 bis 175°; aus *Acetessigsäureäthylester β-Oxybuttersäureäthylester*; aus *Benzalaceton 4-Phenyl-2-butanol*, Kp. 234°; *Phenylurethan*, Krystalle aus PAe., F. 114—115°; aus *Aceton Isopropylalkohol*; aus *Eugenol Dihydroeugenol*, *p-Nitrobenzoat*, $C_{17}H_{17}O_5N$, F. 73 bis 74°; u. aus *Cholesterin* in unvollständiger Rk. Krystalle vom F. 117—121°. (J. Amer. chem. Soc. 66, 1859—60. Nov. 1944. Rahway, N. J., Merck & Co.) Behrle

Elmer J. Badin und **Eugene Pacsu**, *Mechanismus der katalytischen Hydrierung und Dehydrierung von Aldehyden und Alkoholen.* Bei der Unters. der katalyt. Hydrierung u. Dehydrierung von je einem opt.-akt. Alkohol u. Aldehyd ergab sich an (—)-*2-Methylbutanol-1* (I) u. (+)-*2-Methylbutanal-1* (II) in der fl. u. Dampfphase an Ni-Katalysatoren bei 128—250°, daß bei niedrigen Tempp. opt.-akt. Prodd. (II wie auch I) entstanden, während mit steigenden höheren Tempp. zunehmende Mengen an racemisierten Prodd. gebildet wurden. Reiner II racemisierte sich beim Überleiten über Ni in Abwesenheit von H außer dem auf der Katalysatoroberfläche vorhandenen mit solcher Geschwindigkeit, daß selbst bei 190° bei einer Geschwindigkeit von 1,1 g je Min. über die Ni-Oberfläche fast vollständige Racemisierung eintrat. Die Menge an opt.-akt. II wurde durch Messung des Drehungsvermögens des 2.4-Dinitrophenylhydrazons bestimmt. — Der Mechanismus dieser Umsetzungen wird eingehend dargelegt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1963—68. Nov. 1944. Princeton, N. J., Princeton Univ.) Behrle

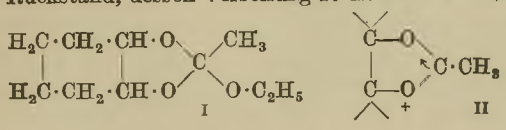
H. J. Lucas, W. T. Stewart und **D. Pressman**, *Die Hydratation von ungesättigten Verbindungen.* XII. Mitt. *Die Hydratationsgeschwindigkeit von β.β-Dimethylacrolein und sein Gleichgewicht mit β-Oxyisovaleraldehyd.* (XI. vgl. Pressman u. Lucas, C. 1945. I. 1228.) Da *β.β-Dimethylacrolein* (I) infolge seiner starken Polymerisationstendenz unbeständig ist, wurde *β.β-Dimethylacroleindiäthylacetal*, das schon durch sehr verd. H_2SO_4 raschestens hydroliysiert wird, als Ausgangsmaterial genommen. — Die Geschwindigkeit der Hydratation von I zu *β-Oxyisovaleraldehyd* (II) (u. also auch der Dehydratation von II zu I) ist in verd. HNO_3 1. Ordnung im Bezug auf den Aldehyd u. den Säurekatalysator. Die Rk. kommt zum Gleichgewicht. In 1n-Säure ist die Hydratation 25% bei 35°, 28% bei 25° u. 32% bei 20°. Die Lage des Gleichgewichts wird durch Änderung der Säurekonz. nicht merklich beeinflußt. — Die Hydratationswärme von I, ΔH, ist —3,2 kcal, die Aktivierungswärme der Hydratation, $\Delta H^{\ddagger}_{1}$, ist 19,1 kcal u. die Aktivierungswärme der Wasserabspaltung aus II, $\Delta H^{\ddagger}_{-1}$, ist 22,4 kcal/Mol. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1818 bis 21. Nov. 1944. Pasadena 4, Calif., Inst. of Technol.) Behrle

Paul D. Bartlett, Francis E. Condon und **Abraham Schneider**, *Austausch von Halogen und Wasserstoff zwischen organischen Haliden und Isoparaffinen in Gegenwart von Aluminiumhaliden.* In Ggw. des in aliphat. KW-stoffen lösl. $AlBr_3$ (weniger gut des in Paraffinen unlösl. $AlCl_3$) tritt ein H-Austausch zwischen tert. oder sek. Alkylhaliden u. Isoparaffinen ein. In einem App., in dem Lsgg. von $AlBr_3$ in *Isopentan* (I) mit Lsgg. von *tert.-Butylchlorid* (II) aufeinander einwirkten, wobei die Rk. sofort durch einen schnellen Strom von W., der das $AlBr_3$ inaktivierte, unterbrochen werden konnte, ließ sich feststellen, daß schon in der kürzesten meßbaren Zeit (ca. 0,001 Sek.) I u. II + $AlBr_3$ in *Isobutan* (III), *tert.-Amylbromid* (IV) u. $AlCl_3$ umgesetzt wurden. Bei längerer Einwirkungsdauer isomerisiert sich IV teilweise zu *2-Brom-3-methylbutan* (V), u. es erscheinen zahlreiche für katalyt. Tieftemp.-Paraffinalkylierungen typ. Produkte. V bildet sich zu ca. 20% beim Aufbewahren von IV mit $AlBr_3$. — Aus I wird mit *Isopropylchlorid* + $AlBr_3$ ebenfalls IV erhalten. — *2.3-Dimethylbutan* gab mit II + $AlCl_3$ *3-Chlor-2.3-dimethylbutan* neben anderen Produkten. — *2.2.3-Trimethylbutan* (*Triptan*) ergab mit II + $AlCl_3$ *3-Chlor-2.2.3-trimethylbutan*, F. 133°, das auch aus Pentamethyläthanol u. Acetylchlorid dargestellt wurde. — *4-Chlor-2.2.4-trimethylpentan* (*Diisobutylenhydrochlorid*), $Kp._{40}$ 62,8°, n_D^{24} = 1,4286, liefert jedoch mit I + $AlCl_3$ geringe Mengen *2.2.4-Trimethylpentan* u. *tert.-Amylchlorid* sowie ein Gemisch von Nonylchloriden. — *Methylcyclohexan* (VI) u. II + $AlCl_3$ ergaben in 30% Ausbeute *1-Chlor-1-methylcyclohexan*, das u. a. als *5-[1-Methylcyclohexyl]-2-furoesäure* vom F. 112—113° (Reichstein u. Eberhardt, Helv. chim. Acta 18. [1935.] 721; C. 1935. II. 2814, geben F. 110° an) charakterisiert wurde; es ließ sich bei der Chlorierung von VI mit Cl_2 + $AlCl_3$ nicht so rein erhalten. — Behandlung von *Dekalin* mit II + $AlCl_3$ führte zu einem Gemisch von 1- u. 9-Chlordekalinen u. vielleicht noch weiteren Isomeren. — Der Mechanismus des H-Austauschs wird eingehend erörtert. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1531—39. Sept. 1944. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) Behrle

H. A. C. McKay, *Kinetik einiger Austauschreaktionen vom Typus RJ + J*⁻ ⇌ RJ* + J⁻ in alkoholischer Lösung.* (Über vorläufige Verss. vgl. Nature [London] 139. [1937.] 283; C. 1939. II. 3114.) — Die Rk. vom Typus RJ + J*⁻ ⇌ RJ* + J⁻, worin R einen Alkylrest u. J* das Radiojod ^{128}J bedeutet, wird in alkohol. Lsg. untersucht. Da die Halbwertzeit von ^{128}J nur 25 Min. beträgt, mußte das zur Verwendung gelangende radioakt. NaJ rasch hergestellt werden, was gelang durch Aktivierung eines kleinen Krystalls J in 200—300 ccm C_2H_5J in einem Paraffinblock während mindestens einer Stde., Red. des J mit wss. SO_2, Abtrennung des C_2H_5J, Vermischen der das ^{128}J enthaltenden wss. Schicht mit Methylenchlorid, Freisetzen des J mit konz. HNO_3, Verdampfen des

das J enthaltenden Methylenchlorids in Ggw. von A. bis fast zur Trockene, Versetzen des kleinen Vol. A. mit einer bekannten Menge wss. NaJ u. kurzes Kochen, wobei Austausch stattfindet. Die wss. Lsg. von $Na^{128}J$ wird zu bekanntem Vol. aufgefüllt u. bei Ausführung der Rk. in bekanntem Vol. u. bekannter Konz. dem mit A. versetzten Alkyljodid in einem Thermostaten zugegeben. In mehreren Intervallen wurden Proben herausgenommen, zur guten Abtrennung des Alkyljodids dem W. NaJ, SO_2 u. $MgCl_2$ zugefügt u. mit einem speziell für kleine Flüssigkeitsmengen adaptierten (Rev. sci. Instruments **12**. [1941.] 103; C. **1941**. II. 780) Geiger-Müller-Zähler auf Radioaktivität geprüft. Die Austauschrkk. erwiesen sich als bimolekular. Die Abhängigkeit der bimol. Geschwindigkeitskonstante von den Konzz. der Reaktionsteilnehmer wurde bei 30° an C_2H_5J bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstanten u. ihre Temperaturkoeffizienten wurden ermittelt u. aus letzteren die Aktivierungsenergie berechnet, die für prim. Jodide 19 kcal u. für sek. Jodide 20,5 kcal betrug. Die absol. Geschwindigkeiten fielen von *Methyljodid*, das sehr rasch reagiert, über *Äthyljodid* (untersucht von 20—50°), *Propyljodid* (35—55°) zu *Butyljodid* (30—60,5°) u. steigen wieder zu *n-Amyljodid* (40—60,5°). Verzweigung der Kette verringert die Geschwindigkeit beträchtlich: gemessen sind *Isopropyljodid* von 45—70°, *Isobutyljodid* von 40—70° u. *Isoamyljodid* bei 50°. Weiterhin wurden untersucht *sek.-Butyljodid* von 45—70°, *tert.-Butyljodid* bei 40° u. *Methylenjodid* bei 60°. (J. Amer. chem. Soc. **65**. 702—06. April 1943. London, England, Admiralität.) Behrle

S. Winstein und **R. E. Buckles**, *Die Rolle von benachbarten Gruppen in Austauschreaktionen.* VI. Mitt. *Cyclohexenäthylorthoacetat.* (V. vgl. Winstein, Hess u. Buckles, C. **1945**. I. 143.) Das in der V. Mitt. angenommene Auftreten von *cis-Cyclohexenäthylorthoacetat* (*cis*-I) als Zwischenprod. bei der Umwandlung von *trans-2-Acetoxycyclohexyl-p-toluolsulfonat*, Krystalle aus verd. Methanol, F. 80,5°, in das Monoacetat wird durch die jetzt beschriebenen Verss. gestützt, ebenso auch die Vorstellung, daß das Ion II bei derartigen Solvolysen intermediär auftritt. Bestimmte säurekatalysierte Rkk. von cis-I verlaufen weitgehend über das Ion II; die Natur u. Konfiguration der Prodd. einiger Rkk. von cis-I in Eisessig als Lösungsm. sind die auf dieser Basis erwarteten. — *trans-2-Äthoxycyclohexanol*, durch 4std. Kochen von Cyclohexenoxyd mit 99,95%ig. A. u. einigen Tropfen konz. H_2SO_4, $Kp._{15}$ 86,0—86,5°, $n_D^{25} = 1{,}4537$; gibt mit Acetanhydrid + H_2SO_4 *trans-1-Acetoxy-2-äthoxycyclohexan* (*trans-2-Äthoxycyclohexylacetat*), $Kp._{10}$ 91—92°, $n_D^{25} = 1{,}4403$, $D.^{25}_4 = 0{,}9883$. — *cis-Cyclohexenäthylorthoacetat* (*cis*-I), durch Erhitzen von äquimol. Mengen cis-1.2-Cyclohexandiol (III) mit Äthylorthoacetat unter Zugabe einiger Krystalle p-Toluolsulfonsäure, $Kp._{10}$ 92—93°, $n_D^{25} = 1{,}4489$, $D.^{25}_4 = 1{,}0273$, wie trans-II nicht merklich lösl. in W. u. wss. Alkalien, aber sofort in verd. wss. Säuren; Hydrolyse der Lsg. in wss.-alkohol. HCl mit NaOH liefert in 90—95% Ausbeute III, F. 98°. Ebenso erfolgte die Darst. von *trans*-I, $Kp._{10}$ 95—96°, $n_D^{25} = 1{,}4498$, $n_D^{25} = 1{,}0244$; Hydrolyse lieferte *trans-1.2-Cyclohexandiol* (IV), F. 104°. — Mittels der Änderung der Mischbarkeitstemp. von Lsgg. von cis-I u. W. in 99,95%ig. A. gegen ein bestimmtes Paraffinöl ließ sich ermitteln, daß sich cis-I bei Zimmertemp. in A. auf Zufügen von etwas Eisessig mit einer Halbwertzeit von etwa 25 Min. hydrolysiert; in Ggw. von $NaOC_2H_5$ tritt keine Rk. ein, während ein sehr kleiner Krystall von p-Toluolsulfonsäure in weniger als 2 Min. vollständige Hydrolyse zu III bewirkte. Bei 40std. Erhitzen von cis-I in absol. A. in Ggw. von Eisessig auf den Kp. von A. tritt keine Rk. ein. — In guter Ausbeute (51%) wird cis-I erhalten bei der Solvolyse von trans-2-Acetoxycyclohexyl-p-toluolsulfonat mit $NaOC_2H_5$ in bes. trockenem Alkohol. — Beim Behandeln von cis-I mit W. in A. bei Ggw. eines sauren Katalysators erhält man ein Gemisch von 95,5 Mol-% des *Monoacetats von* III u. 4,5 Mol-% III (vgl. V. Mitteilung). cis-I gelöst in etwas W. enthaltendem Eisessig, liefert bei Zimmertemp. in kurzer Zeit ein Prod., das 92 Mol-% Monoacetat u. 8 Mol-% III enthält. Erhitzen von cis-I in einer Lsg. von p-Toluolsulfonsäure u. Acetanhydrid in Eisessig führt zu einem Prod., das zu III verseifbar ist. Behandeln von cis-I mit einer essigsauren Lsg. von Acetanhydrid u. K-Acetat ergibt jedoch ein Rohprod., dessen Verseifung reines IV liefert, auch beim Erhitzen ohne Zusatz von K-Acetat erhält man bei der Verseifung hauptsächlich das trans-Glykol. Die direkte Rk. von cis-I mit 99—100%ig. Acetanhydrid durch 3std. Erhitzen auf 130° ergab auffallenderweise 43% *trans-1.2-Cyclohexandioldiacetat* u. einen Rückstand, dessen Verseifung IV lieferte. Bei dieser Rk. muß also Waldensche Umkehrung eingetreten sein. 6tägiges Aufbewahren von cis-I mit Acetanhydrid ergab 47% cis-I zurück neben einem undestillierbaren Rückstand, bei dessen Verseifung



I II

vorwiegend III erhalten wurde. — Behandeln von cis-I bei Zimmertemp. mit einer essigsauren Lsg. von Acetanhydrid, LiCl u. HCl führte in fast quantitativer Ausbeute zu 68 Mol-% *trans-2-Chlor-1-acetoxycyclohexan* u. 32 Mol-% *cis-1.2-Diacetoxycyclohexan*. (J. Amer. chem. Soc. **65**, 613—18. April 1943. Los Angeles, Univ. of Calif.) Behrle

Kenneth L. Senior, Richard R. Hetrick und **John G. Miller**, *Messung der Geschwindigkeit der Reaktion von Kaliumjodid mit organischen Chloriden in verdünnter Acetonlösung.* In Fortsetzung von Unterss. von Skolnik, Day u. Miller (C. **1945**. I. 775) wurde festgestellt, daß das Titrationsverf. von Andrews in seiner Anwendung auf die Messung der Geschwindigkeit der Rk. von *Benzylchlorid* mit KJ in Aceton bei Ggw. größerer Mengen Aceton unsicher wird, u. es werden Vorschläge zur Behebung dieses Übelstandes gemacht. Man kann aber auch gut die Andrews-Titration durch eine potentiometr. Titration ersetzen, wobei der Endpunkt der Titration durch den scharfen Potentialanstieg bestimmt wird, der bei Beendigung der Rk. $KJO_3 + 2KJ + 6HCl \rightarrow 3JCl + 3KCl + 3H_2O$ auftritt. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1987—88. Nov. 1944. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) Behrle

J. R. Velasco, *Beitrag zum Studium der Reaktionsgeschwindigkeit in homologen Reihen.* III. Mitt. *Hydrolyse der Anhydride von Essig-, Propion- und Buttersäure.* (II. vgl. An. Física Quím. **39**. ([5] 5.) [1943.] 460.) Zur Nachprüfung der Ergebnisse von Riv ett u. Sidgwick (Trans. Journ. Chem. Soc. **97**. [1910.] 732) bediente der Vf. sich einer vereinfachten Methode. Das Anhydrid wird in W. hydrolysiert, u. von Zeit zu Zeit entnommene Proben werden in W. von 2° gelöst. Die niedrige Temp. verhindert eine weitere Hydrolyse, so daß die Best. der bereits gebildeten Säure mit Na_2CO_3 erfolgen kann. Unter Berücksichtigung der Verschiedenheit der Bestimmungsmethoden befinden sich die Versuchsergebnisse in hinreichender Übereinstimmung mit denen von Rivett u. Sidgwick. Beim Fortschreiten von einem Glied der homologen Reihe zum nächsthöheren vermindert sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante jeweils um nahezu die Hälfte. Das H^+-Ion katalysiert diese Hydrolysen nicht.

Versuchsergebnisse: Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beträgt im homogenen Medium bei 18° für Essigsäure $11{,}0 \cdot 10^{-2}$ ($9{,}8 \cdot 10^{-2}$ bei 14°), für Propionsäure $5{,}5 \cdot 10^{-2}$, für Buttersäure $2{,}8 \cdot 10^{-2}$. Im heterogenen Medium (Bzl.) wurden für Essigsäure $7{,}33 \cdot 10^{-2}$ (bei 15°) u. $7{,}3 \cdot 10^{-2}$ (bei 75°) gemessen. (An. Física Quím. **40**. ([5] 6.) 54—60. Jan. 1944. Sevilla, Sección de Química de la Universidad, Instituto „Alonso Barba“.) Winiker

J. M. González Barredo und **S. Senent**, *Eine neue Methode zum Studium der Reaktionsgeschwindigkeiten.* Die Meth. beruht auf der selbsttätigen Registrierung einer physikochem. Eig. der jeweils betrachteten Rk., die in definierter Beziehung zur Konz. steht. Als Beispiel wird die photometr. Unters. der Rk. des $KMnO_4$ mit $C_2H_2O_4$ angeführt. Apparative u. rechner. Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen. (An. Física Quím. ([5] 6.) **40**. 21—40. Jan. 1944. Göttingen, Univ., Inst. für Physiologie u. Inst. für physikal. Chemie.) Winiker

J. M. González Barredo und **S. Senent**, *Kinetische Untersuchung der Reaktion des Kaliumpermanganats mit Oxalsäure.* Mit Hilfe ihrer neuen Meth. (vgl. vorst. Ref.) konnten Vff. nachweisen, daß auch in stark schwefelsaurem Medium, entgegen der Ansicht anderer Forscher (vgl. Skrabal, Z. anorg. allg. Chem. **42**. [1904.] 1, u. Launer, J. Amer. chem. Soc. **54**. [1932.] 2597) die Rk. des $KMnO_4$ mit Oxalsäure monomol. ist. Der in nicht schwefelsaurem Medium auftretende Bruch zur Bezeichnung des Reaktionsgrades kann mit Hilfe der Theorie von Bradley u. Praagh (J. chem. Soc. [London] **1938**. 1624; C. **1939**. I. 882) unter Berücksichtigung der von Cartledge u. Ericks (J. Amer. chem. Soc. **58**. [1936.] 2065; C. **1937**. I. 556) dargestellten Komplexverbb. gedeutet werden. (An. Física Quím. **40**. ([5] 6.) 184—205. Febr. 1944. Göttingen, Univ., Inst. für Physiologie u. Inst. für physikal. Chemie.) Winiker

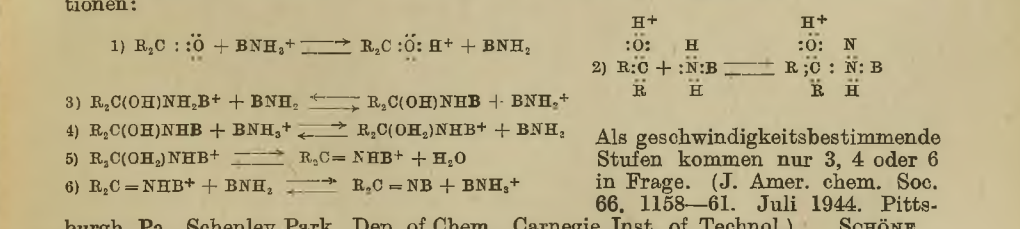
J. D. H. Homan, *Kinetische Untersuchung über die Hydrolyse von tert.-Butylestern einfacher aliphatischer Dicarbonsäuren.* I. Mitt. Die Tatsache, daß Ingolds (J. chem. Soc. [London] **1931**. 2176) Berechnung des Verhältnisses K_1/K_2 der Verseifung der Methyl- u. Äthylester aliphat. Dicarbonsäuren ohne Berücksichtigung einer Leitung elektr. Effekte durch die aliphat. Kette hinreichende Werte ergibt, sowie die Tatsache, daß K_1/K_2 bei Methyl- u. Äthylestern gleich groß gefunden wurde, führen zu dem Schluß, daß die induktiven Effekte der dissoziierten u. der veresterten Carbonylgruppe gleich groß sind u. daß die Estergruppen „elektronenanziehend“ wirken. Die Einführung der „elektronenabweisenden“ tert.-Butylgruppe müßte somit K_1/K_2 stark beeinflussen. Daher sollten die tert.-Butylester der ersten 5 symm. aliphat. Dicarbonsäuren untersucht u. mit den Ingoldschen Werten für die Methyl- u. Äthylester verglichen werden. Wegen der zu geringen Löslichkeit in W. mußten die Messungen in Dioxan-W.-Gemischen

ausgeführt werden. Der Salzeffekt bei den Estersalzen wurde durch Best. von K bei verschied. Werten der Ionenstärke μ u. Extrapolation auf $\mu = 0$ eliminiert. Vorverss. an den K-Salzen der tert.-Butylester der fünf Säuren (*Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-* u. *Adipinsäure*) ergaben, daß $K_{2\,Wasser}/K_{2\,Wasser + Dioxan}$ von Fall zu Fall wechselt. An *tert.-Butylacetat* u. *Äthylpivalat* wurde gezeigt, daß die K_2-Dioxangehalt-Kurven keine Knicke u. Wendepunkte aufweisen u. daß daher aus Messungen an Dioxan-W.-Gemischen auf K_{Wasser} extrapoliert werden kann. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 63. 181—88. 26/10. 1943. Groningen, Univ.) Hackenthal

J. D. H. Homan, *Kinetische Untersuchung über die Hydrolyse von tert.-Butylestern einfacher aliphatischer Dicarbonsäuren.* II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. der folgenden Verbb. erfolgte nach Backer u. Homan (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58. [1939.] 1048; C. 1940. I. 196). *Mono-tert.-butyloxalat,* $C_6H_{10}O_4$, erstarrt glasig bei starker Kühlung. Die Verb. ist sehr unbeständig u. zers. sich bei Zimmertemp. in Oxalsäure u. Bis-tert.-butyloxalat. Beim Erhitzen auf 60° entstehen CO_2 u. Isobutylen. — *Mono-tert.-butylmalonat,* $C_7H_{12}O_4$, F. 19—20°. Leichtlösl. in W., $n_D^{25} = 1{,}4242$. Zers. sich oberhalb 100° in CO_2 u. Isobutylen. — *Mono-tert.-butylsuccinat,* $C_8H_{14}O_4$, F. 51,5—52°, $Kp._{1,5}$ 92°. Etwas lösl. in Wasser. Zers. sich oberhalb 150° in Bernsteinsäure u. Isobutylen. — *Mono-tert.-butylglutarat,* $C_9H_{16}O_4$, $Kp._2$ 105°, F. 17°, $n_D^{25} = 1{,}4320$. Zers. sich bei 145° in Glutarsäure u. Isobutylen. — *Mono-tert.-butyladipat,* $C_{10}H_{18}O_4$, $Kp._{1,5}$ 116°, F. 10°, $n_D^{25} = 1{,}4343$. Zers. sich bei 150° in Adipinsäure u. Isobutylen. *K-Salz,* $C_{10}H_{17}O_4K$. — Die nebenstehenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden bei 25° gemessen. Alkal. Verseifungskonstanten der Bis-tert.-butylester bzw. der Mono-tert.-butylesterkaliumsalze. Saure Hydrolysenkonstanten von Mono- bzw. Di-tert.-butylsuccinat: $K_1 = 0{,}00470$; $K_2 = 0{,}00273$; $K_1/K_2 = 1{,}73$. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 63. 189—203. 26/10. 1943. Groningen, Univ.) Hackenthal

Ester	K_1	K_2	K_1/K_2
Oxalat . . .	1300	0,286	4550
Malonat . .	0,717	0,00647	111
Succinat . .	0,0810	0,0184	4,40
Glutarat . .	0,111	0,0252	4,40
Adipat . . .	0,0690	0,0203	3,40

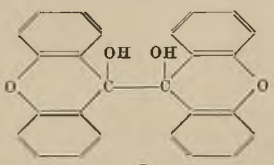
G. H. Stempel jr. und **Gerson S. Schaffel,** *Eine Vergleichsstudie über die Kinetik und den Mechanismus der Bildung von d-Carvon-phenylhydrazon, -semicarbazon und -oxim.* Vff. messen die Änderung der opt. Drehung während der Rk. von Phenylhydrazin, Semicarbazid u. Hydroxylamin mit dem Keton d-Carvon: $R_2CO + BNH_2 = R_2C = NB + HOH$. Verglichen werden 1. Verh. der Geschwindigkeitskonstanten bei Hinzufügen von neutralen Salzen; 2. Abhängigkeit ihrer Werte von der d-Carvon-Konz.; 3. Abhängigkeit von der Carbonylreagens-Konz.; 4. Feststellung, ob die Rkk. allg. oder spezif. durch Säuren katalysiert werden. — Aus den Messungen folgt, daß die Rk. von d-Carvon mit Phenylhydrazin, Semicarbazid u. Hydroxylamin nach dem gleichen Mechanismus verläuft. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind proportional den Konzz. von Keton u. Carbonylreagens. Ein kinet. Salzeffekt tritt nicht auf. Die Rkk. werden allg. durch Säuren katalysiert. Dementsprechend gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit $v = [R_2CO]\,[BNH_2] \cdot k_i \cdot \Sigma[HA_i]$ oder da $[HA_i] = [BNH_3^+]$ = Konz. der zur verwandten Base konjugierten Säure wird $v = k_i[R_2CO]\,[BNH_2]\,[BNH_3^+]$. Daraus folgern Vff. folgenden Mechanismus für die Reaktionen:



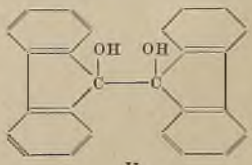
Als geschwindigkeitsbestimmende Stufen kommen nur 3, 4 oder 6 in Frage. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1158—61. Juli 1944. Pittsburgh, Pa., Schenley Park, Dep. of Chem., Carnegie Inst. of Technol.) Schöne

A. Schönberg und **Ahmed Mustafa,** *Photoreaktionen.* VII. Mitt. *Reaktionen im Sonnenlicht, bei denen Bruch der Äthanbindung, Dehydrierung unter dem Einfluß von Chinon und Benzophenonderivaten und Additionsreaktionen zwischen Ketonen und Methanderivaten auftreten.* (VI. vgl. C. 1944. I. 855.) — *Versuche mit Pinakolen:* 1. Analog der fast quantitativen Red. von Benzophenon in isopropylalkohol. Lsg. im Sonnenlicht zu Benzpinakol

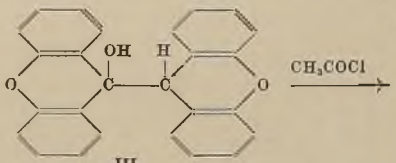
(Cohen, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 39, [1920.] 243) lassen sich auch p.p'-Dimethoxy- u. p.p'-Dichlorbenzophenon zu den entsprechenden Pinakolen reduzieren, nicht aber Xanthon u. Fluorenon. Vielmehr finden umgekehrt bei Xanthopinakol (I) u. Fluorenopinakol (II) die Rückrkk. $R(OH)C—C(OH)R + CH_3COCH_3 \rightarrow 2RCO + CH(CH_3)_2OH$ statt. Die gefundenen Rkk. sind ein Beispiel für den Bruch einer C—C-Bindung während eines photochem. Prozesses im Sonnenlicht. Die Rk. kann über freie Radikale verlaufen, die durch Aceton dehydriert werden. — 2. Pinakol ist im Sonnenlicht gegen p-Benzochinon beständig, während $OH \cdot C(C_6H_5)(CH_3)—C(C_6H_5)(CH_3)OH$ nach der Gleichung $OHCR_2—CR_2OH + 2C_6H_4O_2 \rightarrow 2COR_2 + C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ reagiert. Triphenylcarbinol reagiert (in Benzollsg.) nicht mit p-Benzochinon. — 3. Analog zur photochem. Benzpinakolbldg. aus Benzhydrol u. Aceton nach $2CHR_2 \cdot OH + CH_3COCH_3 \rightarrow OHCR_2 \cdot CR_2OH + CH(CH_3)_2OH$ reagieren auch p.p'-Dimethoxy- u. p.p'-Dimethylbenzhydrol mit Aceton. — *Photochem. Rkk. mit Diarylmethan*: 1. Die Rk. $2CH_2R_2 + 2C_6H_4O_2 \rightarrow$



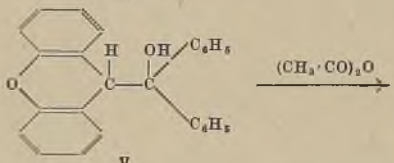
I



II



III IV

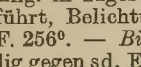


V VI

VII VIII

$CHR_2 \cdot CHR_2$ + Chinhydron erfolgt mit Diphenylmethan, Fluorenon, Xanthen, Anthron u. Dinaphthopyran im Sonnenlicht. Symm. Tetraphenyläthan wird durch p-Benzochinon im Sonnenlicht nicht angegriffen. — 2. Die photochem. Umsetzung zwischen Ketonen vom Benzophenontyp u. Diphenylmethan kann entweder additiv nach (a) $COR_2 + CH_2R_2' \rightarrow OH \cdot CR_2 \cdot CHR_2'$ oder unter Pinakolbldg. nach (b) $2COR_2 + 2CH_2R_2' \rightarrow CHR_2' \cdot CHR_2' + OHCR_2 \cdot CR_2OH$ erfolgen. Rk. (a) wird mit Benzophenon u. Xanthen sowie mit Xanthon u. Xanthen durchgeführt; sie erfolgt ziemlich rasch. In letzterem Falle scheidet sich das Äthanderiv. in Krystallen von großer Reinheit ab, so daß die Rk. vom synthet. Standpunkt aus von Interesse ist. Die Verbb. sind farblos, zeigen mit konz. H_2SO_4 Halochromie u. werden mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid zu **V** bzw. o.o'-Oxidotetraphenyläthylen (**VI**) dehydratisiert; es kommen ihnen daher mit großer Wahrscheinlichkeit die Formeln **III** u. **IV** zu. — Der ebenfalls schon bekannte Reaktionstyp (b) wird mit Xanthen einerseits u. Acetophenon, 4.4'-Dimethoxybenzophenon u. 4.4'-Dichlorbenzophenon durchgeführt. — Aus Diphenylmethan u. Anthrachinon oder Xanthon entsteht im Sonnenlicht Tetraphenyl-

äthan, ebenso aus Anthron u. Xanthon Dianthron (VII) u. aus Dinaphthopyran u. Xanthon Bisdinaphthoxanthen (VIII). Das Schicksal der Ketone wurde in diesen Fällen nicht näher untersucht. — *Photochem. Verh. von Thioketonen im Vgl. zu den entsprechenden Ketonen*: Im Gegensatz zu dem Verh. der Thioketone in den meisten übrigen Fällen zeigen sie bei photochem. Umsetzungen größere Reaktionsträgheit als die entsprechenden Ketone. So tritt im Sonnenlicht bei einer Versuchsdauer von 7 Tagen keine Rk. zwischen Isopropylalkohol einerseits u. den Thioketonen p.p'-Dimethoxythiobenzophenon, 4.4'-Bisdimethylaminothiobenzophenon, Xanthion, Thioxanthion, N-Phenylthioacridon, 2.6-Diphenyldithiopyron u. 4-Thioflavon ein. Ferner reagiert Diphenylmethan nicht mit p.p'-Dimethoxythiobenzophenon.

Versuche: Die Verss. werden im allg. in zugeschmolzenen Glasrohren nach Verdrängung der Luft durch CO_2 durchgeführt, Belichtungszeiten bis zu 40 Tagen. — *Dianthron* (VII), aus PAe. u. Eisessig, F. 256°. — *Bisdinaphthoxanthen* (VIII), aus PAe. farblose Nadeln, F. über 300°; beständig gegen sd. Essigsäureanhydrid; mit konz. H_2SO_4 intensive Gelbfärbung u. grüne Fluorescenz. Mit 2 Teilen Schwefel 1 Min. auf 260° erhitzt braune Schmelze, aus deren Benzolextrakt sich auf $HgCl_2$ ein tiefroter Nd. abscheidet; letztere Rk. ist wahrscheinlich dem Thioketon  zuzuschreiben. — *9-Oxydixanthyl* (III), aus Xanthen u. Xanthon in 80% Ausbeute. Aus PAe. farblose Nadeln, F. 194° unter Zers.; schwer lösl. in konz. H_2SO_4, gibt eine gelbe Lösung. — *9-Xanthyldiphenylcarbinol* (V), aus Eisessig farblose Nadeln, F. 160°; leicht lösl. in Bzl., Aceton u. CCl_4, schwer lösl. in PAe. (Kp. 80—90°); mit konz. H_2SO_4 Gelbfärbung, die in Orange übergeht. Geht durch 4std. Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in das bekannte farblose Äthylenderiv. (VI) über. (J. chem. Soc. [London] 1944. 67—71. Febr. Kairo, Abbassia, Univ. Fouad I.) Reitz

Ewald Katzschmann, *Über organische Katalysatoren.* XXVI. Mitt. *Die Formaldehydkondensation als organische Autokatalyse.* III. Mitt. *Über die Reaktion von Formaldehyd mit Acetol.* (XXV. vgl. Langenbeck, C. 1943. I. 1875; II. vgl. Hünig, C. 1943. I. 613). Eine Aldolkondensation zwischen einem Aldehyd u. einem zu einer CO-Gruppe α-ständigen C-Atom findet dann leicht statt, wenn dieses eine OH-Gruppe trägt. *Acetol* (I) u. *Formaldehyd* liefern so in schwach alkal. Lsg. *Butandiol-3.4-on-2* u. unter Aufnahme eines weiteren CH_2O-Mol. ein Triol, für dessen Konst. die eines *3-Oxymethylbutandiol-3.4-on-2* (II) (vgl. Fischer, C. 1938. I. 4633) wahrscheinlich gemacht werden konnte. Vf. führt den Konstitutionsbeweis durch Überführung in den *Ditritylather* (III) mit Triphenylchlormethan (vgl. Helfrich, Ber. dtsch. chem. Ges. 58. [1925.] 875); III enthält ein akt. H-Atom u. eine nach Kuhn u. Roth (Ber. dtsch. chem. Ges. 66. [1933.] 1274) bestimmbare CH_3-Gruppe. Mit CH_3MgJ liefert III das Diol IV, das durch Bleitetraacetat in Aceton u. *Dioxyacetonditritylather* (V) gespalten werden konnte. — Entsprechend der Umsetzung von I mit CH_2O verläuft die Rk. des Dioxyacetons bei der autokatalyt. Formaldehydkondensation:

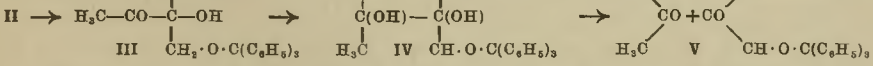
$$2CH_2O \xrightarrow{\text{langsam}} CH_2(OH)\cdot CHO \xrightarrow{+CH_2O} CH_2(OH)\cdot CH(OH)CHO$$

$$\text{(II)}\quad CH_2(OH)\cdot CO\cdot C(CH_2OH)_2OH \xleftarrow{+2CH_2O} CH_2(OH)\cdot CO\cdot CH_2OH$$

$$\downarrow + CH_2O$$

$$CH_2(OH)\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2OH + CH_2(OH)\cdot CHO,$$

wonach II die katalyt. Rolle des Benzoins (vgl. C. 1943. I. 613) spielt.



Versuche: 140 g I in 1000 ccm W. wurden in Ggw. von $Ba(OH)_2$ mit 1 Mol CH_2O versetzt; nach geringer Temperaturerhöhung (19—28,5°) innerhalb 1 Stde. wurde ein zweites Mol CH_2O zugegeben (kein Temperaturanstieg). Nach 18 Stdn. Stehen u. Fällen des Ba mit H_2SO_4 wurde das Filtrat im Vakuum bei 40° eingeengt, der zurückbleibende Sirup mit A. + Ae. (1 : 1) extrahiert u. hieraus A. + Ae. bei 40° abgedampft. Aus dem Rückstand II durch Hochvakuumdest., $Kp._{0,2-1,0}$ 105—140°. Aus 20 g II u. 84 g Triphenylchlormethan in 180 ccm Pyridin auf dem Wasserbad (1 Stde.) ein Prod., das nach dem Behandeln mit W. kryst.; III, aus viel heißem A., nach dem Entfärben mit Kohle Nadeln, F. 175°. Oxim, aus III mit alkohol. NH_2OH-Lsg., aus Methanol + verd. Essigsäure feine Krystalle, F. 134°. *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, aus Aceton durch W.-Zusatz citronengelbe Nadeln, F. 218°. — Durch Umsetzung von III mit CH_3MgJ

in sd. Ae., Zers. mit Eis u. Abdampfen der gereinigten äther. Lsg. ein Sirup, dessen Lsg. in absol. Bzl. anteilweise mit Pb-Tetraacetat versetzt wurde. Aus dieser Lsg. durch Dest. in den ersten Benzolanteilen Aceton; aus der rückständigen Benzollsg. nach Zusatz von Bisulfit u. H_2SO_4, Filtrieren, Waschen mit W. u. Abdampfen des Lösungsm. V, aus Aceton + wenig W. Krystalle, F. 184°. *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, aus Aceton gelbe Krystalle, F. 178°; daneben *2.4-Dinitrophenylglycerosazon*, rote Nadeln, F. 277—280° Zers., die sich mit methanol. KOH tief blau färben. — Bei der Umsetzung von III mit CH_3MgJ in Anisol wurde Triphenyläthan nachgewiesen. (Ber. dtsch. chem. Ges. **77**. 579—85. 14/10. 1944. Dresden, TH.) Gold

Alberto Sandoval Laudázuri, *Wirkung des Sauerstoffs in den Hydrierungskatalysatoren.* Die Unterss. des Vf. sind ein weiterer Beweis dafür, daß Metallkatalysatoren vorzugsweise die Hydrierung der C=C-Bindung fördern, während Metalloxydkatalysatoren zuerst eine Hydrierung der C=O-Bindung bewirken.

Versuche: A. Hydrierungen mit Raney-Ni: Anthrachinon (I) liefert bei 200° u. 71 atü *Octahydroanthrahydrochinon* (II), $C_{14}H_{18}O_2$, u. *Octahydroanthrachinon* (III), $C_{14}H_{16}O_2$, welches aus II bei der Aufarbeitung durch die Einw. von Luft-O_2 entsteht. II bildet farblose Nädelchen, die sich an der Luft etwas bräunen, F. 231°; in kaltem Aceton sehr gut, in kaltem Bzl. wenig, in warmem Bzl. genügend, in heißem W. kaum, in warmem A. etwas, in Chlf. u. PAe. gar nicht löslich. III kryst. aus A. in gelben Nadeln, F. 182°. Einw. von Essigsäureanhydrid auf II oder III gibt *Diacetyloctahydroanthrahydrochinon* (IV), $C_{18}H_{22}O_4$, aus A., F. 225°. — Diacetylanthrahydrochinon geht durch Hydrierung bei 208° u. 153 atü in IV über. — Aus β-Methyldiacetylanthrahydrochinon entsteht bei 187° u. 85 atü *β-Methyldiacetyloctahydroanthrahydrochinon* (V), $C_{19}H_{24}O_4$, farblose Nadeln vom F. 158°; in kaltem A. u. PAe. fast nicht, in warmem A. u. PAe. etwas, in kaltem Bzl. u. Chlf. ziemlich löslich. Oxydation von V liefert *β-Methyloctahydroanthrachinon*, $C_{15}H_{18}O_2$, aus A. breite gelbe Nadeln, F. 168—169°; in kaltem PAe. nicht, in warmem PAe., A. u. Bzl. ziemlich löslich. — Bei 168° u. 93 atü entsteht aus Anthron (VI) *Octahydroanthranol* (VII), $C_{14}H_{18}O$, F. 124°, sowie etwas *Dekahydroanthracen* (VIII), $C_{14}H_{20}$. VII ist nur in konz. Alkali lösl., woraus es bei W.-Zusatz ausfällt. Umsetzung mit Essigsäureanhydrid führt zum *Acetyloctahydroanthranol*, $C_{16}H_{20}O_2$, aus A. Krystalle vom F. 52°. Mit Benzoylchlorid setzt sich VII in Pyridin zum *Benzoyloctahydroanthranol*, F. 128°, um. Mit p-Benzochinon bildet VII ein *Chinhydron*, $C_{20}H_{22}O_3$, aus A. kleine, fleischfarbige Krystalle, F. 223—226°. In PAe. nicht, in Chlf. u. Bzl. mit gelber Farbe löslich. — VIII liefert bei der Chromsäureoxydation eine gelbe, aus A. kryst. Verb. vom F. 97°, die dem von Braunschen *Dioctahydrodianthranol* (Ber. dtsch. chem. Ges. **58**. [1925.] 2667) zu entsprechen scheint. — Aus Dihydroanthracen (IX) entsteht bei 179° u. 122 atü *Octahydroanthracen*, $C_{14}H_{18}$, F. 72°, u. etwas VIII. — B. Hydrierungen mit Cu-Chromit-Katalysator: I liefert bei 173° u. 75 atü IX, $C_{14}H_{12}$, F. 108—110°. — Anthron liefert bei 193° u. 110 atü ebenfalls IX. — Aus β-Methylanthrachinon entsteht bei 181° u. 76 atü *2-Methyl-9.10-dihydroanthracen*, $C_{15}H_{14}$, F. 58°. — III liefert bei 185° u. 118 atü II, woraus durch Luft-O_2 zum Teil wieder III zurückgebildet wird. (An. Física Quím. **40**. ([5] 6.) 167—83. Febr. 1944. Mexico.) Winiker

Dwight T. Hamilton, Forrest F. Cleveland und **M. J. Murray**, *Ramanspektren äthanähnlicher Molekeln.* In verschied. Lsgg. wurden C_2Cl_6 u. C_2Br_6 untersucht. Es sind $\Delta\nu$ in cm^{-1}, relative Intensität u. Depolarisationsgrad gemessen worden. Für die Chlorverbindung: 162 (—) P, 223(450)0,80; 340(372)0,86; 431(1000)0,15; 859(219)081; 975(33)0,35. Für die Bromverbindung: 139(530)0,47; 204(780)0,83; 255(1000)0,13; 768(462)0,70. Vgll. der gemessenen $\Delta\nu$ mit den nach der Formel von Stitt (J. Chem. Phys. **7**. [1939.] 297; C. **1940**. I. 2781) berechneten lassen eine Berichtigung der Kraftkonstanten in der Formel nötig erscheinen. (Physic. Rev. [2] **63**. 64. 1/15. 1. 1943. Illinois Inst. of Technology.) Flaschka

Forrest F. Cleveland, *Ramanspektren von Methylheptenen.* In Fortführung der Unters. von KW-stoffen mit 2 C-Atomen (vgl. vorst. Ref.) wurden die Raman-Frequenzen, relativen Intensitäten u. der Depolarisationsgrad von 2-Methyl-1-hepten (A) u. 6-Methyl-1-hepten (B) gemessen. Die starken für die RHC = CH_2-Gruppe charakterist. Linien wurden früher für 1-Octen gefunden: 1293(94)0,88; 1415(42)0,77; 1641(134)0,15; u. 3078(23)0,93 cm^{-1}. — Sie erscheinen für (B) bei: 1295(212)0,45; 1417(112)0,56; 1644(342)0,19 u. 3079(70) D. — Für (A), wo die Gruppe $R(CH_3)C=CH_2$ auftritt, liegen die entsprechenden Linien bei: 1303(52)0,64; 1414(108)0,81; 1653(203)0,20 u. 3077(47)D. Die Frequenz von 1653 ist bei der Gruppe $R(CH_3)$-$C=CH_2$ höher als bei $RCHC=CH_2$ mit 1642. Die bei 3000 cm^{-1} für (B) u. die früher gemessenen Stoffe konstante Frequenz sinkt für (A) auf 2978 cm^{-1}. Die Linie 1334(48)0,55 im Spektr. von (B) wurde für (A) u. die früher untersuchten Octine nicht

gefunden. Die Linie 1383(69)0,64 von (A) findet sich nur bei cis+trans-2-Octin u. trans-3-Octin. (Physic. Rev. [2] 63. 224—25. 1/15. 3. 1943. Illinois Inst. of Technology.) Flaschka

Forrest F. Cleveland, *Ramanspektren einiger Octene und Octine.* Raman-Frequenzen, relative Intensität u. Depolarisationsgrad von 1-Octen, cis+trans-2-Octen, 3-Octen, 4-Octen, 4-Octin u. 1-Octin wurden gemessen. Die Genauigkeit des Hilger-E 518-Spektrographen war nahe 1 cm^{-1}. Bei Verwendung von Agfa-Superplenachrome-Preßfilm u. 0,08 mm Spaltweite konnten an CCl_4 als Testsubstanz in 1 Min. die Frequenzen von fünf Stokesschen u. drei antistokeschen Linien gemessen werden. Schwierigkeiten durch Bewegung des Films, die zu Linienverbreiterung u. Verdoppelung führte, wurden später durch Gebrauch von Eastman 103-J-Spektroskop-Platten vermieden. Aus der Schwärzung der Linien D_L u. der des Untergrundes D_B ergaben sich die Intensitäten I_L u. I_B. Die wahre Intensität der Linie wurde aus der Differenz errechnet. (Physic. Rev. [2] 63. 64. 1/15. 1. 1943. Illinois Inst. of Technology.) Flaschka

Forrest F. Cleveland und **M. J. Murray,** *Ramanspektren einiger Acetylenderivate.* An den nachstehenden Substanzen wurden die Raman-Linien, relative Intensität u. Depolarisationsgrad bestimmt. (A) $CH_3C{\equiv}CJ$; (B) $CH_3C{\equiv}CBr$; (C) $CH_3C{\equiv}CCl$ u. (D) 3.3-Dimethyl-1-butin, $C(CH_3)_3C{\equiv}CH$. In der Probe von (C) war C_2H_5Br als Verunreinigung vorhanden; auch wurde kein Depolarisationsgrad gemessen. Berechnungen zeigen, daß die $CX_3C{\equiv}CY$-Molekeln fünf A_1- u. fünf E-Frequenzen haben, die alle ramanaktiv sein sollen. Die A_1-Frequenzen sollen polarisiert, die E-Frequenzen depolarisiert sein. Die Messungen bestätigen dies u. zeigen darüber hinaus noch Verdoppelung einiger Linien durch Resonanzwirkung. Für die dreifache Bindung wurde bei den Substanzen (A), (B) u. (C) neben den starken C≡C-Linien noch eine mit mittlerer Intensität u. kleinerem $\Delta\nu$ gefunden. Vff. vermuten, daß sie auf Resonanz zwischen den Linien 2900 u. 700 cm^{-1} zurückzuführen ist. Für (D) fanden sich außer den bei den monosubstituierten Verbb. festgestellten Linien noch zwei bei 2106 u. 2137 cm^{-1}. (Physic. Rev. [2] 63. 220. 1/15. 3. 1943. Illinois Inst. of Technology.) Flaschka

Arnold G. Meister, Forrest F. Cleveland und **M. J. Murray,** *Ramanspektren einiger Diacetylene.* Raman-Frequenz, Intensität u. Depolarisationsgrad wurden bestimmt für: 2.4-Hexadiin, 3.5-Octadiin, 4.6-Decadiin, 5.7-Dodecadiin u. 6.8-Tetradecadiin. Nach Vgl. der Aufnahmen von $CH_3{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH_3$ mit dem Raman- u. Infrarotspektr. von 2-Butin ($CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$) werden die Linien mit 1020, 1381, 2842, 2915 u. 2955 cm^{-1} den Schwingungen der CH_3-Gruppe zugeordnet. Die beim 2.4-Hexadiin nahe 485 u. 2260 cm^{-1} beobachteten Linien erscheinen auch in den Spektren der anderen Substanzen u. stammen vermutlich von Schwingungen der R—C≡C—C≡C—R-Gruppe. Ferner wurden Anzeichen einer sehr schwachen Linie nahe 993 für alle Verbb. gefunden. Außer für 5.7-Dodecadiin bzw. 4.6-Decadiin wurden für alle Verbb. Linien bei 1255 u. 956 registriert. Frequenzen nahe 530, 1225, 1295, 1328 u. 1450 cm^{-1} sind mit Ausnahme des 2.4-Hexadiins überall vorhanden. Für die Dreifachbindung wurden beim 2.4-Hexadiin drei Linien bei 2224(26), 2263(1000) u. 2803(3) beobachtet, aber nur eine starke Frequenz nahe 2956 für alle übrigen Stoffe. Eine Linie nahe 2960 findet sich bis auf das 3.5-Octadiin bei allen. Bei letzterem liegt sie bei 2982. (Physic. Rev. [2] 63. 64. 1/15. 1. 1943. Illinois Inst. of Technology.) Flaschka

George S. Forbes und **Herbert H. Anderson,** *Die Siliciummethoxyisocyanate. Molekularrefraktionen in Isocyanat enthaltenden Kohlenstoff-, Silicium- und Germaniumverbindungen.* Behandeln von *Siliciumisocyanat,* $Si(NCO)_4$ (I), Kp. 185,6°, korr., $D.^{20}_4 = 1{,}442$, $n^{20} = 1{,}4610$, mit Methanol lieferte die vollständige Reihe der Siliciummethoxycyanate sowie *Tetramethoxysilicium,* $Si(O{\cdot}CH_3)_4$, Kp. 121,0°, korr., $D.^{20}_4 = 1{,}023$, $n^{20} = 1{,}3683$. Sie wurden durch fraktionierte Dest. getrennt, sind durch W. mäßig hydrolysierbar u. zeigen die physikal. Eigg. (die 3 Zahlen bedeuten den korr. Kp., $D.^{20}_4$ u. n^{20}): *Siliciumtrimethoxyisocyanat,* $Si(O{\cdot}CH_3)_3{\cdot}NCO$, 137,6, 1,123, 1,3839; *Siliciumdimethoxydiisocyanat,* $Si(O{\cdot}CH_3)_2(NCO)_2$, 152,1, 1,208, 1,4028, *Siliciummethoxytriisocyanat,* $Si(O{\cdot}CH_3)(NCO)_3$, 168,4, 1,313, 1,4287. — Unter der Annahme, daß das Refraktionsinkrement R für alle anderen anwesenden Atome gleich ist, wird das durchschnittliche R_{NCO} in der Siliciummethoxyisocyanatreihe zu 8,50 ml u. in der Siliciumchlorisocyanatreihe (Anderson, J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 934) zu 8,22 ml errechnet. — Bei Betrachtung von C-, Si- u. Ge-Verbb. in dieser Reihenfolge nehmen $R_{NCO}{-}R_{Cl}$ u. $R_{Br}{-}R_{NCO}$ zu; Unregelmäßigkeiten hierbei werden diskutiert. — Die Geschwindigkeit der Rk. von SbF_3 mit $SiCl_4$, I u. $SiBr_4$ nimmt in dieser Reihenfolge ab. — Sowohl *Siliciumchloroform,* $SiHCl_3$, wie *Hexachlordisilan,* Si_2Cl_6, reagieren mit I in Bzl. unter Bldg. von *Siliciumcyanat* u. freiem Si, große Mengen I werden zu-

rückerhalten. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1703—06. Okt. 1944. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) Behrle

Sheng-Nien Wang und **Chia-Si Lu**, *Röntgenuntersuchung von Krystallen von Triphenylmethylchlorid und -bromid.* Mittels Laue-, Pulver-, Drehkrystall- u. Weissenberg-Aufnahmen wurden Triphenylmethylchlorid (I) u. Triphenylmethylbromid (II) untersucht. Laue-Symmetrie ist C_{3i}. Die Dimensionen der hexagonalen Elementarzellen wurden bestimmt für I zu $a = 13{,}97 \pm 0{,}02$ Å, $c = 13{,}17 \pm 0{,}02$ Å, für II zu $a = 13{,}86 \pm 0{,}02$ Å, $c = 13{,}36 \pm 0{,}03$ Å. In den Zellen sind je 6 Moll. enthalten. Wahrscheinlichste Raumgruppe C^1_{3i}—H_3. Für die Halogenatome werden angenäherte Punktlagen angegeben; die Triphenylmethylgruppen wurden nicht lokalisiert. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1113—14. Juli 1944. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crellin Labor. of Chem.) Gottfried

L. J. Filer jr., **S. S. Sidhu**, **B. F. Daubert** und **H. E. Longenecker**, *Röntgenuntersuchung von Glyceriden.* I. Mitt. *Beugungsanalysen isomerer Monoglyceride.* Es werden Röntgendiagramme isomerer Paare von Monoglyceriden hergestellt u. die Beugungswerte sowohl nach Breite als auch Länge der Moll. angegeben. Die Werte sind für jede Verb. charakterist. u. zur Identifizierung einfacher Beimengungen verwendbar. Ferner wird eine empir. Gleichung abgeleitet, die die Längenwerte in Beziehung zur Anzahl der effektiven C-Atome bringt. Die 1-Monoglyceride haben einen größeren Valenzwinkel als die 2-Monoglyceride. Eine direkte Beziehung besteht zwischen den Längenwerten u. den FF. der Monoglyceride derart, daß diese bei einem 1-Monoglycerid ungefähr ebenso groß sind wie bei einem 2-Monoglycerid, dessen Kette um 2 C-Atome länger ist. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1333—37. Aug. 1944. Pittsburgh, Univ.) Schöne

R. H. Ferguson, *Röntgenuntersuchungen der Phasen von festen Seifen.* Man unterscheidet in festen Seifen vier krystalline Phasen — α, β, γ u. δ —, von denen allerdings in der käuflichen Riegelseife nur 3 vorhanden sind. Die Änderungen der Krystallphase, sowie bis zu einem gewissen Grad die Änderungen in den krystallin-fl. u. pseudokrystallinen Phasen lassen sich röntgenograph. verfolgen. Am besten werden die einzelnen krystallinen Phasen durch gewisse kurze Netzebenenabstände charakterisiert. (Physic. Rev. [2] **64**. 314. 1/15. Il. 1943. Ivorydale, O., Procter and Gamble.) Gottfried

—, *Röntgenuntersuchungen an Seidenfasern.* Röntgenograph. untersucht wurden Seiden von Bombyx mori u. von Tussah. Gefunden wurde ein deutlicher Unterschied in dem krystallinen Aufbau der beiden Seiden. Gemessen wurden diese Unterschiede für die Fibroinkomponente u. in Beziehung gesetzt zu den Krystallgitterkonstanten. Die äußere Schicht der Faser, die Sericinkomponente, existiert auf der Faser in einem niedrigeren Krystallisationsgrade, relativ zu der Fibroinkomponente, u. außerdem in einer regelloseren Orientierung der kleinen Krystallite. — Röntgenunterss. an Seiden harter u. weicher Natur ergaben keinerlei merkliche Unterschiede in ihren Beugungseigenschaften. (J. Franklin Inst. **230**. 502—03. Okt. 1940.) Gottfried

Paul Kohler, *Über die Leitfähigkeit einiger Gemische der Mineralsäuren RO_3H_3 und polyhydroxylierter organischer Derivate.* Es wurden die Leitfähigkeiten der folgenden Gemische in wss. Lsg. bei verschied. Konzz. gemessen: *Essigsäureäthylester* (I) + *Borsäure*, I + *$Al(OH)_3$*, I + *phosphorige Säure*, *Brenzcatechin* (II) + *Borsäure*, II + *$Al(OH)_3$*, II + *phosphorige Säure*, II + *arsenige Säure*, II + *antimonige Säure*, *Pyrogallol* (III) + *Borsäure*, III + *$Al(OH)_3$*, III + *phosphorige Säure*, III + *arsenige Säure* u. III + *antimonige Säure*. — Die Versuchsergebnisse sind tabellar. u. graph. zusammengestellt. (Arch. Sci. physiques natur. [5] **26**. (149.) 183—94. Nov./Dez. 1944.) Gottfried

Darwin J. Mead und **Raymond M. Fuoss**, *Elektrische Eigenschaften von festen Körpern.* XIV. Mitt. *Copolymere von Acrylsäurenitril und Acrylsäureäthylester.* (XIII. vgl. C. **1945**. I. 1112.) Gemessen wurden die Verlustfaktoren u. DEE. von Acrylsäurenitril-Acrylsäureäthylester-Copolymeren mit Gehh. an Acrylsäurenitril zwischen 34,5 u. 100% bei Tempp. von 20—105° mit Wechselstrom von 60—8000 Perioden sowie die Leitfähigkeit mit Gleichstrom. Gefunden wurde, daß die Copolymeren Eigg. besitzen, die zwischen denen der einfachen Polymeren liegen. Mit steigendem Geh. an Acrylsäurenitril nimmt das Maximum des Verlustfaktors bei einer gegebenen Frequenz zu u. verschiebt sich nach höheren Temperaturen. Gleichzeitig wächst die DE. von 12 auf 37 in dem Gebiet von 35—100% Acrylsäurenitril. (J. Amer. chem. Soc. **65**. 2067—70. Nov. 1943. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.) Gottfried

Darwin J. Mead und **Raymond M. Fuoss**, *Elektrische Eigenschaften von festen Körpern.* XV. Mitt. *Elektrolyte in plastischen Massen.* (XIV. vgl. vorst. Ref.) Untersucht

wurden die elektr. Eigg. des Syst. *Polyvinylchlorid-Diphenylmethan* (80 : 20) mit Gehh. an *Tetrabutylammoniumpikrat* in Mengen von 10^{-4}—0,05 n bei 45°, 55° u. 65° mit Gleichstrom u. mit Wechselstrom von 60—8000 Perioden. Die Proben wurden vor der Unters. eine Stde. bei 90° angelassen. Gefunden wurde, daß der mit Wechselstrom beobachtete gesamte Verlustfaktor größer ist als die Summe der Verlustfaktoren, die der Relaxation des Polymeren entsprechen plus der mit Gleichstrom gemessenen n. Ionenleitfähigkeit. Ebenso war die DE. der den Elektrolyten enthaltenden plast. M. größer als die des salzfreien Dielektrikums. (J. Amer. chem. Soc. **67**. 1566—70. Sept. 1945. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.)
Gottfried

H. Campbell und **D. D. Eley**, *Thermodynamik der Friedel-Crafts-Reaktionen.* Bei Friedel-Crafts-Rkk. spielt die Menge der Katalysatoren eine wichtige Rolle; während die Aldehydsynth. aus CO u. aromat. Verbb. 1 Mol. $AlBr_3$ braucht, kommt man bei der Darst. von Bzl.-Homologen aus Bzl. u. Alkylhalogeniden mit geringen Mengen $AlCl_3$ aus. Bei den thermodynam. Unterss. der Komplexbldg. zwischen $AlCl_3$ u. einer Reihe organ. Verbb. wurde gefunden, daß bei der Synth. von Alkylbenzolen weder Toluol noch Xylol u. Trimethylbenzol aus thermodynam. Gründen begünstigt sind (vgl. Boedtker u. Hale, Bull. Soc. Chim. ind. **19**. [1916.] 444.), dagegen die Bildungswärmen von Xylol·$AlCl_3$ 22 kcal, Mesitylen·$AlCl_3$ 8 kcal u. Toluol 0 kcal betragen. Vff. kommen zu dem Schluß, daß 2 Bedingungen die Katalysatormenge bestimmen: 1. ob die Komplexbldg. die Rk. thermodynam. begünstigt. u. 2. wenn der Komplex gebildet ist, ob er katalyt. akt. ist. (Nature [London] **154**. 85. 15/7. 1944. Cambridge, Univ., Dep. of Colloid Science.)
Gold

Lester Guttman, Edgar F. Westrum jr. und **Kenneth S. Pitzer**, *Die Thermodynamik von Styrol (Phenyläthylen), einschließlich Gleichgewicht der Bildung aus Äthylbenzol.* Vorläufige Mitt. über Messung von thermodynam. Daten von *Styrol*, Berechnung der Entropie sowie der Gleichgewichtskonstanten seiner Bldg. aus Äthylbenzol. (J. Amer. chem. Soc. **65**. 1246. Juni 1943. Berkeley, Calif., Univ. of California.)
Behrle

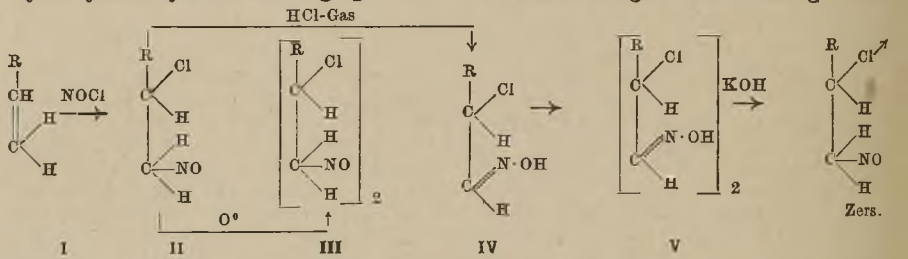
Neville F. Miller, *Untersuchung des für die Linsenbildung verantwortlichen Spannungsmechanismus und eine neue Methode zur Messung der Winkel von Flüssigkeitslinsen.* Bringt man einen Tropfen einer Fl. b auf die Oberfläche eines fl. Substrates a, zwischen denen nur eine geringe gegenseitige Löslichkeit besteht, dann können die folgenden 3 Fälle eintreten: 1. Der Tropfen breitet sich auf der Oberfläche von a (W.) aus unter Bldg. eines kontinuierlichen Films gleicher Dicke; 2. ein kleiner Teil des Tropfens bildet einen kontinuierlichen Film, während die Hauptmenge des Tropfens eine oder eine Anzahl kleinerer Linsen bildet, die im Gleichgewicht mit dem Film stehen; 3. es bildet sich kein Film, sondern der ganze Tropfen bildet eine Linse, die in der nicht verunreinigten Oberfläche des Substrates a ruht. — Es wurden nun zunächst für die folgenden Fll.: *Ricinusöl, Ricinolsäure, o-Nitrotoluol, CCl_4, Phthalsäureisoamylester, Phthalsäure-n-butylester, Linolsäure, Phthalsäure-n-amylester, Dekahydronaphthalin* u. *Ölsäure* mit W. als Substrat gemessen die $DD.^{23}_4$ der mit W. gesätt. Fll., die Oberflächenspannungen S_2' der mit W. gesätt. Fll., die Grenzflächenspannungen S_{23} zwischen W. u. den einzelnen Fll., die Gleichgewichtsfilmdrucke, die Oberflächenspannungen S_3'' des W. + der einzelnen Filme bei dem Gleichgewichtsdruck von Fall 2 (s. oben) u. die Linsenwinkel. — Betreffs des Spannungsmechanismus, der für die Linsenbldg. verantwortlich ist, kann man folgende 4 Fälle unterscheiden: 1. $(S_2' + S_{23})$ ist größer als die Oberflächenspannung S_3 des W.; dieser Spannungsmechanismus ist verantwortlich für die Linsenbldg. von nichtpolaren Fll. wie *Paraffinöl, Dekahydronaphthalin* u. *CS_2* u. von schwach polaren Fll. wie *α-Chlornaphthalin*; 2. $(S_2' + S_{23})$ ist kleiner als S_3, aber ein kondensierter Dampffilm red. S_3 auf einen Wert S_3'' unter $(S_2' + S_{23})$; dieser Mechanismus ist verantwortlich für die Linsenbldg. mit flüchtigen, nichtpolaren Fll. wie z. B. *CCl_4*; 3. $(S_2' + S_{23})$ ist kleiner als S_3, aber die Fl. breitet sich als Film aus u. red. S_3 auf S_3''; dieser Mechanismus ist verantwortlich für die Linsenbldg. einer großen Gruppe von stark polaren Verbb., wie die höheren Säuren u. Alkohole u. wahrscheinlich auch einiger Ester; 4. $(S_2' + S_{23})$ ist kleiner als S_3, aber eine polare „Verunreinigung" breitet sich als ein Film aus, der S_3 auf einen Wert von S_3'' red.; dieser Mechanismus ist verantwortlich für die Linsenbldg. von Lsgg. von polaren Verbb. in nichtpolaren Flüssigkeiten. — Bei konstanter Temp. ist der Gleichgewichtsfilmdruck reiner Fll. auf W. konstant, u. ebenso bleibt der ganze Linsenwinkel konstant während einer längeren Zeitdauer. Es ist offensichtlich, daß der Linsenwinkel einer gegebenen Fl. für diese Fl. charakterist. ist u. daß daher Messungen des Linsenwinkels benutzt werden können als ein empfindliches Kriterium für die Reinheit der linsenbildenden Flüssigkeiten. — Es wird eine Meth. zur Messung der inneren Winkel von Flüssigkeits-

linsen beschrieben. Die Meth. kann auch benutzt werden zur Messung des Kontaktwinkels kleiner Tropfen auf festen ebenen Oberflächen. (J. physic. Chem. 45. 1025 bis 1044. Juni 1941. Palmerton, Pa., The New Jersey Zinc Co., Res. Div.) GOTTFRIED

H. S. Owens, H. Lotzkar, R. C. Merrill und **M. Peterson**, *Die Viscosität von Pektinlösungen.* Gereinigtes Citrus- u. Apfelpektin wurde in wss. Lsg. untersucht. Die relative Viscosität zeigt ähnliche Konzentrationsabhängigkeit wie die anderer hydrophiler Kolloide. Temp.-Wechsel von 0 auf 50° hat geringen Einfl. bei Konzz. unter 0,05%. Oberhalb davon sind Viscosität u. Temp. umgekehrt proportional. In Abhängigkeit vom p_H zeigt in verdünnteren Lsgg. die Viscosität ein Maximum bei einem p_H von ca. 6. Oberhalb von 0,05% ist der p_H fast ohne Einfluß. Zusatz von Säure oder Kochsalz senkt die Zähigkeit erheblich. Harnstoff bis 0,5% hat wenig Einfluß. Eine Hypothese zur Deutung der Beobachtungen wird diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1178—82. Juli 1944. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.) FLASCHKA

D_2. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

G. Spengler und **R. Möldner**, *Anlagerung von Nitrosylchlorid an n-Olefine.* Der Reaktionsverlauf geschieht nach untenstehendem Schema, jedoch nicht quantitativ. Bei der Anlagerungsverb. von NOCl an Propylen ist die Endständigkeit der NO-Gruppe bestimmt. Aus Analogie wurde untenstehende Formulierung gegeben. Die Dimerisierung III geht bei den hier vorliegenden KW-stoffen nur langsam u. zwischen —10 bis $\pm 0^0$ vor sich. Die III-Prodd. sind sehr beständig. Erst bei plötzlicher Überhitzung auf 40—50° über den F. tritt intensive Blaufärbung auf (Monomerisierung), die durch sofortige Zers. in wenigen Sek. wieder verschwindet. Bei Behandlung von II mit trockenem HCl-Gas erfolgt Umlagerung zu IV, das leicht in V übergeht. Die Umlagerung in IV erfolgt schneller als die in III. Beim Kochen mit W. oder mit rauchender HCl wird aus V Hydroxylaminhydrochlorid abgespalten. V wird durch Lauge unter vorübergehender



Blaufärbung zers. unter Abscheidung von NaCl. Das Mol.-Gew. von V wurde in Bzl. u. Cyclohexan kryoskop. bestimmt. Das Oxim liegt in Cyclohexan in dimerer Form vor, in Bzl. monomer.

Versuche: *Nitrosylchlorid,* aus *Nitrosylschwefelsäure* u. NaCl. Darst. von Nitrosylschwefelsäure durch Einleiten von SO_2 in rauchende HNO_3 unter Eiskühlung. Man wäscht den nach 4—6 Stdn. abgeschiedenen u. abgesaugten Brei mit CCl_4 u. setzt die Nitrosylschwefelsäure mit NaCl zum NOCl um. Feuchtigkeit ist zu vermeiden. Reinigung erfolgt durch Leiten des trockenen Gases in einen auf —30° gekühlten, mit fein pulverisiertem Sublimat versetzten Kolben. Die hierbei erhaltene gelbe krystalline Anlagerungsverb. gibt bei Zimmertemp. NOCl. Besser u. schneller erfolgt Reinigung durch Fraktionierung in einer Vakuummantelkolonne. Kp. —5°. — *α-Pentadecylen,* aus 1-Dodecylchlorid u. Allylbromid nach GRIGNARD, $D.^{20}_4 = 0{,}7769$; F. —4°; $Kp._{11}$ 135°; $n_D^{20} = 1{,}4390$. — *α-Tridecylen,* aus Decylchlorid u. Allylbromid, F. —22°; $Kp._{11}$ 104°; $D.^{20}_4 = 0{,}7658$; $n_D^{20} = 1{,}4340$. — *α-Nonen,* aus n-Hexylbromid u. Allylbromid nach GRIGNARD, $Kp._{60}$ 82°; $n_D^{20} = 1{,}4157$. — *Propylen,* beim Erwärmen von n-Propylalkohol mit P_2O_5; Ausbeute 73%. — *Dimeres α-Pentadecylennitrosochlorid,* aus α-Pentadecylen u. NOCl bei —40°, langsames Erwärmen auf 0° u. Aufbewahren im Eisschrank. Leichtlösl. in allen organ. Lösungsmitteln. Aus Pentan bei —40° gut krystallisierend. F. 94,5°. Sehr beständig. Die Lsgg. bei 100° sind farblos. Schmilzt bei 140—150° zu einer blauen Fl., die schnell in gelb übergeht u. beim Abkühlen nicht erstarrt. Beim Kochen mit konz. HCl wird Hydroxylaminhydrochlorid abgespalten. Nachw. der Nitrosogruppe durch Diphenylamin, von Cl durch alkohol. $AgNO_3$. — *Dimeres α-Pentadecylenisonitrosochlorid,* bei Einw. von trockenem HCl auf das Gemisch Pentadecylen-NOCl. Stark hygroskop. Krystalle. Nach dem Trocknen im Vakum über KOH leichlösl. in allen Lösungsmitteln. Krystalle aus Pentan bei —30 bis —40°, F. 49,6°. Zeigt keine Diphenylrk.; alkohol. $AgNO_3$ fällt

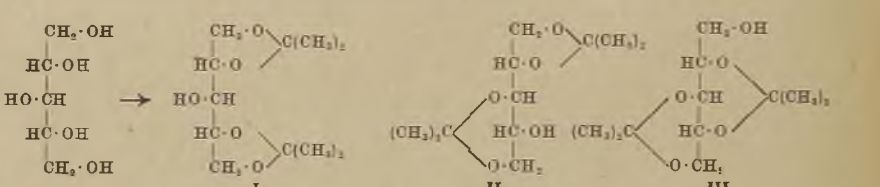
AgCl. Beim Schütteln in Pentan mit Na_2CO_3 u. $NaHCO_3$ tritt nach kurzer Zeit eine schnell wieder verschwindende Blaufärbung auf; auf Zugabe von Säure ist das Oxim nicht wieder zu erhalten. KOH oder NH_4OH wirken schneller. Konz. HCl sowie allmähliche Zers. in der Wärme geben $NH_2OH \cdot HCl$. Mol.-Gew.-Best. in Bzl. u. Cyclohexan ergab, daß die Verb. bei 6° in Bzl. stark dimerisiert ist. — *α-Tridecylennitrosochlorid*, bei Zudest. von NOCl zur Lsg. von α-Tridecylen in absol. Ae. bei —40° u. langsamem Steigen der Temp. auf 0—10°. Krystalle aus Petrolbenzin, F. 92°. Leichtlösl. in Ae., Aceton, Methanol u. Alkohol. Sehr beständig. Verhält sich gegen chem. Reagenzien wie das Pentadecylennitrosochlorid. — *α-Nonennitrosochlorid*, aus Nonen u. NOCl bei —10 bis —20°. In Pentan ist die Ausbeute geringer, in Ae. sehr schlecht. Zur Abscheidung der dimeren Nitrosoverb. das tiefblaue Reaktionsprod. längere Zeit auf —70° abgekühlt. Krystalle aus PAe., F. 81,8°. Das blaue Prod. gibt mit HCl-Gas lediglich $NH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$. — *Propylennitrosochlorid*, aus Propylen u. NOCl in der Gasphase unter Vermeidung eines Überschusses von NOCl. Stechend riechende, unbeständige blaue Fl.; geht mit Perhydrol in die Nitroverb. über, die beim Kochen mit konz. Schwefelsäure α-Chlorpropionsäure liefert. (Oel u. Kohle Gemeinsch. Brennstoff-Chem. 40, 660—63. 1/10. 1944. Prag.) Ott

Erich Baer, Leon I. Rubin und **Hermann O. L. Fischer**, *Natürlich vorkommende Glycerinäther*. II. Mitt. *Synthese von Selachylalkohol*. (I. vgl. Baer u. Fischer, J. biol. Chemistry 140. [1941.] 397; C. 1942. I. 1869.) Nach der Synth. von Batyl- u. Chimylalkohol (I. Mitt.) wird jetzt die von *Selachylalkohol* (I) durchgeführt u. festgestellt, daß in der Natur vorkommender I ebenfalls der d-Reihe angehört. — Zu 99,7% reiner *Oleylalkohol* wurde durch Befreiung des durch Hochdruckred. von Methyloleat hergestellten Rohprod. von den hauptsächlich aus Cetyl- u. Linolylalkohol bestehenden Verunreinigungen mittels Tieftemperaturkrystallisation aus Aceton (bei —60°) gewonnen, F. 5,5 bis 7,5°, $D.^{26} = 0{,}842$, $n_D^{27} = 1{,}4582$, $n_D^{20} = 1{,}4606$, $n_D^{15} = 1{,}4622$. Daraus mit p-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin bei 10—20° *Oleyl-p-toluolsulfonat*, $C_{25}H_{42}O_3S$ (II), Krystalle aus PAe., F. 18,5—19,5°, $n_D^{26,5} = 1{,}4885$; gibt mit Pyridin bei 130° *Oleylpyridinium-p-toluolsulfonat*, $C_{30}H_{47}O_3NS$, Krystalle aus Aceton, F. 123—124,5°, korr. — *Oleyl-β-naphthylurethan*, $C_{29}H_{43}O_2N$, aus Oleylalkohol u. *β-Naphthylisocyanat* (das Handelsprod. läßt sich mit Ae. von verunreinigendem symm. Dinaphthylharnstoff trennen) in sd. Bzl., Krystalle aus A., F. 46—47°. — *d(+)-* u. *l(—)-Acetonglycerin*, bei der Hydrierung der entsprechenden Acetonglycerinaldehyde nach Baer u. Fischer, (C. 1939. II. 3093) wurde statt Rupes Ni-Katalysator das leichter zugängliche Raney-Ni verwendet. — *Acetonverb. von d-Selachylalkohol*, $C_{24}H_{46}O_3$ (III), beim 24std. Kochen von II mit der Na-Verb. von *l(—)*-Acetonglycerin (dargestellt mittels Naphthalin-Na) in Glykoldimethyläther, Kp. 152—154° bei $1 \cdot 10^{-3}$ mm, $D.^{25,5} = 0{,}891$, $n_D^{25,5} = 1{,}4570$, $[\alpha]_D^{24,5} = -12{,}9°$ (unverdünnt). — *Acetonverb. von l-Selachylalkohol*, Kp. 160—165° bei $6 \cdot 10^{-3}$ mm, $D.^{22} = 0{,}895$, $n_D^{21.5} = 1{,}4570$, $[\alpha]_D^{22} = +12{,}8°$ (unverdünnt). — *Acetonverb. von dl-Selachylalkohol*, Kp. 160—163° bei $4 \cdot 10^{-3}$ mm, $n_D^{24,5} = 1{,}4560$. — *d-Selachylalkohol*, $C_{21}H_{42}O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{18}H_{35}$ (I), aus III mit 80%ig. Essigsäure bei 80° (2 Stdn.), ident. mit dem bisher nur als Öl erhaltenen Naturprod., Krystalle aus Aceton, F. 48,5—49,5°, $D.^{55} = 0{,}888$, $[\alpha]_D^{55} = -4{,}35°$ (unverdünnt), $[\alpha]_D = -0{,}6°$ (A.; c = 20), $+0{,}2°$ (A.; c = 5), —1,3° (Chlf.; c = 23), $+2{,}0°$ (Chlf.; c = 4,9); *Diacetat*, $C_{25}H_{46}O_5$, F. 18—19°, Kp. 170—172° bei $1 \cdot 10^{-3}$ mm, $D.^{28} = 0{,}937$, $n_D^{24,5} = 1{,}4521$, $[\alpha]_D^{23} = -8{,}6°$ (unverdünnt), $[\alpha]_D^{24} = -9{,}0°$ (A.; c = 10); *Bis-[phenylurethan]*, $C_{38}H_{52}O_5N_2$, Krystalle aus $CH_3 \cdot OH$, F. 93—94°, $[\alpha]_D^{24,5} = -6{,}0°$ (Pyridin; c = 6). — *l-Selachylalkohol*, Krystalle aus Aceton oder $CH_3 \cdot OH$, F. 48,5 bis 49,5°; *Diacetat*, Kp. 182—183° bei $1 \cdot 10^{-2}$ mm, $D.^{23} = 0{,}935$, $n_D^{23,5} = 1{,}4530$, $[\alpha]_D^{23} = +8{,}7°$ (unverdünnt), $[\alpha]_D^{26} = +8{,}8°$ (A.; c = 11); *Bis-[phenylurethan]*, F. 93—94°, $[\alpha]_D^{23} = +5{,}8°$ (Pyridin; c = 7). — *dl-Selachylalkohol*, Krystalle aus Aceton oder $CH_3 \cdot OH$, F. 46,5—47,5°; *Diacetat*, Kp. 175—176° bei $5 \cdot 10^{-3}$ mm, $n_D^{25,5} = 1{,}4520$; *Bis-[phenylurethan]*, F. 92—93°. (J. biol. Chemistry 155. 447—57. Okt. 1944. Toronto, Canada, Univ.) Behrle

A. T. Ness, Raymond M. Hann und **C. S. Hudson**, *1.3;2.4-Dimethylen-d-epirhamnit und 2.4-Methylen-d-epirhamnit*. Behandeln von 1.3; 2.4-Dimethylen-d-sorbit (J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 665) mit p-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin bei 23° liefert in 82% Ausbeute *1.3; 2.4-Dimethylen-6-tosyl-d-sorbit*, $C_{15}H_{20}O_8S$, Krystalle aus A., F. 160 bis 161°, $[\alpha]_D^{20} = -10{,}0°$ (Chlf.; c = 1,17). Daraus mit einer Lsg. von NaJ in Aceton bei 100° (2 Stdn.) in 90% Ausbeute *1.3; 2.4-Dimethylen-6-jod-d-sorbit*, $C_8H_{13}O_5J$, Nadeln aus A., die sich bei 177—179° zers., $[\alpha]_D^{20} = -21{,}7°$ (Chlf.; c = 1); gibt mit H_2 (+ Raney-Ni) in verd. NaOH unter mäßigem Überdruck *1.3;2.4-Dimethylen-d-epirhamnit* (*1.3;2.4-Dimethylen-6-desoxy-d-sorbit*), $C_8H_{14}O_5$ (I), Nadeln aus Chlf.,

F. 182—183°, $[\alpha]_D^{20} = -40{,}9°$ (W.; c = 1), leichtlösl. in A., Aceton, Essigester u. Dioxan, wenig lösl. in Bzl., Ae. u. Heptan. — *d-Epirhamnit*, man erhitzt Methyl-β-d-epirhamnosid (Fischer u. Zach, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**. [1912.] 3761) 2 Stdn. mit 1nHCl u. hydriert die mit Ag_2CO_3 von HCl befreite Lsg. von *d-Epirhamnose* (*d-Isorhamnose, d-Isorhodeose, d-Chinovose, d-Glucomethylose, 6-Desoxy-d-glucose*) bei Ggw. von Raney-Ni unter 133 at bei 100° während 6 Stdn., Sirup, $[\alpha]_D^{20} = -10{,}1°$; Aufbewahren mit Formaldehyd u. HCl ergibt I. — *1.5-Diacetyl-3-acetoxymethyl-2.4-methylen-d-epirhamnit*, $C_{14}H_{22}O_9$, durch begrenzte Acetolyse von I mit Acetanhydrid, Eisessig u. konz. H_2SO_4 bei 0° in 87% Ausbeute, Nadeln aus A., F. 116—117°, $[\alpha]_D^{20} = +5{,}3°$ (Chlf.; c = 0,9). Gibt in Chlf. mit 0,2nNaOCH$_3$ bei 5° quantitativ *2.4-Methylen-d-epirhamnit*, $C_7H_{14}O_5$ (II), Nadeln aus A., F. 176—177°, $[\alpha]_D^{20} = -20{,}2°$ (W.; c = 0,9), wird von HJO_4 nicht angegriffen. — *1.3.5-Triacetyl-2.4-methylen-d-epirhamnit*, $C_{13}H_{20}O_8$, durch 3tägiges Stehenlassen von II mit Acetanhydrid u. Pyridin bei 25°, Nadeln aus A., F. 149—150°, $[\alpha]_D^{20} = -0{,}6°$ (Chlf.; c = 1,2) u. —1,8° (Aceton; c = 1). (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1235—37. Aug. 1944. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, U. S. Publ. Health Serv.) Behrle

R. Stuart Tipson und **Leonard H. Cretcher**, *Diacetonxylit*. Bei der Kondensation von Xylit mit Aceton entsteht ein opt.-inakt. *Diisopropylidenxylit* (I), der bei nachfolgender Veresterung mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin inakt. *Monotosyldiisopropylidenxylit* (I; statt OH : O·SO$_2$·C$_7$H$_7$) liefert. Außer I sind auch die Formeln II u. III für Diacetonxylit nicht völlig auszuschließen. Wenn II u. III auch in opt.-akt. Formen auftreten müßten, so ist die beobachtete Nichtaktivität doch kein schlüssiger Beweis für I. Oldham u. Rutherford (J. Amer. chem. Soc. **54**. [1932.] 366) fanden,



daß eine in Aldohexosen an Stelle einer prim. alkohol. Gruppe befindliche Tosylgruppe sich durch Jod ersetzen läßt, wenn man die betreffende Verb. mit Natriumjodid in Aceton behandelt, während Tosylgruppen in anderen Stellungen nicht angegriffen werden. Auch für Aldopentafuranosen (Levene u. Raymond, J. biol. Chemistry **102**. [1933.] 317) gilt dasselbe, nicht jedoch für l-Tosylketopentose- u. -hexosederivv. (Levene u. Tipson, J. biol. Chemistry **120**. [1937.] 607; C. **1938**. II. 321). Vff. fanden nun, daß im Diacetontosylxylit prakt. quantitativer Ersatz der Tosylgruppe durch NaJ bewirkt wird. Da Levene u. Mehltretter (Enzymologia [Den Haag] **4**. [1937.] 232; C. **1938**. I. 1986) indessen gefunden hatten, daß alle 3 Tosylgruppen in Tritosylglycerin mit Natriumjodid reagieren, wurde die Einw. von NaJ auf Polytosylester einiger anderer Zuckeralkohole ausgedehnt. Dabei zeigte sich, daß im *Tetratosylerythrit* alle 4 Tosylgruppen austauschbar sind. Oldham u. Rutherfords Regel kann also nicht bei Zuckeralkoholen Anwendung finden, wodurch die von Müller (Ber. dtsch. chem. Ges. **67**. [1934.] 830) mitgeteilten Ergebnisse über die Best. von Tosylgruppen in Tosylestern von Zuckeralkoholen zweifelhafter werden.

Versuche: *Diacetonxylit*, $C_{11}H_{20}O_5$ (I), aus Xylit u. Aceton bei Ggw. von $CuSO_4$ u. wenig konz. H_2SO_4, Krystalle aus Pentan, F. 34—34,5°, Kp.$_{0,1}$ 80°, $n_D^{25} = 1{,}4510$, $[\alpha]_D^{25} = \pm 0°$ (c = 5; Aceton). — *Tosyldiacetonxylit*, $C_{18}H_{26}O_7S$ (I, statt OH : O·SO$_2$·C$_7$H$_7$), aus vorst. Verb. mit p-Toluosulfonsäurechlorid in Pyridin unter Kühlung, Krystalle aus absol. A., F. 70—71°, $[\alpha]_D^{25} = \pm 0°$ (c = 5; Alkohol). Liefert beim Erhitzen mit NaJ in Aceton auf 100° oder (weniger gut) beim Kochen der Lsg. das Na-Salz der p-Toluolsulfonsäure. — *Tetratosylerythrit*, $C_{32}H_{34}O_{12}S_4$, Bldg. analog vorst. Verb., Krystalle aus Aceton, F. 165—166°, $[\alpha]_D^{25} = \pm 0°$ (c = 1; Chlf.). Spaltet beim Erhitzen mit NaJ in Aceton auf 100° oder bei 3 std. Kochen der Lsg. die Tosylgruppen fast quantitativ ab, wobei *Butadien* (?) nachgewiesen werden konnte. — *3-Tosyldiaceton-d-glucose* (F. 120—121°, $[\alpha]_D^{20} = -70{,}5°$ [c = 1; Chlf.]) bleibt beim Erhitzen mit NaJ u. Aceton im Rohr auf 100° unverändert. (J. org. Chemistry **8**. 95—98. Jan. 1943. Pittsburgh, Inst. of Industrial Res.) Hillger

John C. Sowden und **Hermann O. L. Fischer**, *Kohlenhydrat-C-nitroalkohole*: *1-Nitro-1-desoxy-d-mannit*. Behandlung von 4.6-Benzylidenglucose (Zervas, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**. [1931.] 2289) mit NH_2·OH in verd. A. bei 70° liefert *4.6-Benzylidenglucose-*

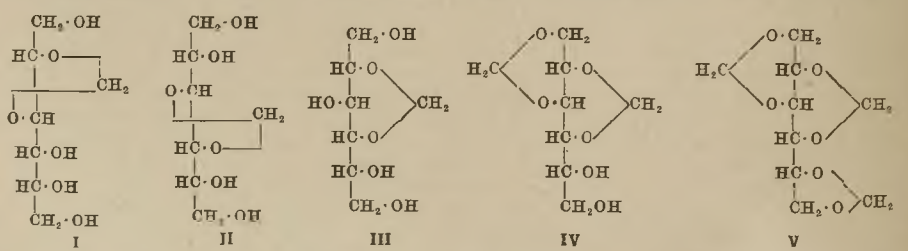
oxim, $C_{13}H_{17}O_6N$, Krystalle aus W., F. 195° Zers., $[\alpha]_D^{27} = -72°$ (Pyridin; c = 2,5). Daraus durch $1^1/_2$ std. Erhitzen mit Acetanhydrid u. geschmolzenem Na-Acetat auf 120—125° *4.6-Benzyliden-2.3.5-triacetylgluconitril*, $C_{19}H_{21}O_8N$, Krystalle aus A., F. 135,5 bis 136°, $[\alpha]_D^{25} = +44°$ (Chlf.; c = 4). Gibt mit Nitromethan in $NaOCH_3$-Lsg. bei ca. 5° in 31% Ausbeute *4.6-Benzyliden-1-nitro-1-desoxy-d-mannit*, $C_{13}H_{17}O_7N$ (I), Nadeln aus W., Chlf. oder Toluol, F. 146—147°, $[\alpha]_D^{21} = -70,4°$ (W.; c = 1,5), der mit 0,1nH_2SO_4 bei 70° (1 Stde.) in 78% Ausbeute übergeht in *1-Nitro-1-desoxy-d-mannit*, $C_6H_{13}O_7N = HO{\cdot}CH_2{\cdot}[CH{\cdot}OH]_4{\cdot}CH_2{\cdot}NO_2$ (II), Krystalle aus A., F. 134,5—135°, $[\alpha]_D^{19} = -7,0°$ (W.; c = 6), red. rasch heiße Fehlingsche Lsg., gibt mit dem Greiss-Ilosvay-Reagens nach den Anweisungen von Bose (Analyst 56. [1931.] 504) eine leuchtende Rotfärbung. — Hydrierung von I in W. bei Ggw. von Raney-Ni liefert nach Versetzen mit Oxalsäure *4.6-Benzyliden-1-amino-1-desoxymannitoxalat*, Krystalle aus verd. A., F. 208° Zers., $[\alpha]_D^{25} = -37°$ (W.; c = 6). Erwärmen mit 0,2nH_2SO_4 auf 70° führt zu *1-Amino-1-desoxymannitoxalat*, Platten aus verd. A., F. 183—184° Zers., $[\alpha]_D^{21} = +5,0°$ (W.; c = 10). — Behandeln des Na-Salzes von II mit verd. H_2SO_4 ergibt *Mannose*, isoliert als Phenylhydrazon, F. 197—198°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1312—14. Aug. 1944. Toronto, Canada, Univ.) Behrle

Raymond M. Hann, J. K. Wolfe und **C. S. Hudson**, *2.4;3.5-Dimethylen-d-sorbit und einige seiner Derivate.* Die Konst. des von Haworth u. Wiggins (C. 1944. II. 639) beschriebenen 2.3;4.5-Dimethylen-d-sorbits wird jetzt als *2.4; 3.5-Dimethylen-d-sorbit* (I) erwiesen. Dadurch ergibt sich dessen Oxydationsprod. als *2.4; 3.5-Dimethylen-d-glucosaccharinsäure*, deren Epimerisation (Haworth, Jones, Stacey u. Wiggins, C. 1944. II. 641) zu *2.4; 3.5-Dimethylen-l-idosaccharinsäure* führt. — *1.6-Dibenzoyl-2.4; 3.5-dimethylen-d-sorbit*, $C_{32}H_{32}O_8$ (II), aus 1.6-Dibenzoyl-d-sorbit u. CH_2O + HCl in Dioxan, Nadeln aus 50%ig. A., F. 158—159°, $[\alpha]_D^{20} = +18,7°$ (Chlf.; c = 0,6); Haworth u. Wiggins (l. c.) geben F. 160° an. Daraus durch Acetolyse mit Acetanhydrid, Eisessig u. konz. H_2SO_4 bei 25° *1.6-Dibenzoyl-3-acetoxymethyl-5-acetyl-2.4-methylen-d-sorbit*, $C_{26}H_{28}O_{11}$, Plättchen aus A., F. 115—116°, $[\alpha]_D^{20} = +9,3°$ (Chlf.; c = 1). Gibt mit $NaOCH_3$-Lsg. in Chlf. bei 5° *2.4-Methylen-d-sorbit*, F. 163—164°. — *2.4; 3.5-Dimethylen-d-sorbit*, $C_8H_{14}O_6$ (I), aus II mit $NaOCH_3$-Lsg. in Chlf., Platten, F. 192—193°, $[\alpha]_D^{20} = +44,3°$ (Pyridin; c = 1); +41,5° (W.; c = 1). — *1.5.6-Triacetyl-3-acetoxymethyl-2.4-methylen-d-sorbit*, durch Acetolyse von I, F. 93—95°, $[\alpha]_D^{20} = +11,3°$ (vgl. Ness, Haun u. Hudson, J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 665). — *1.6-Diacetyl-2.4; 3.5-dimethylen-d-sorbit*, $C_{12}H_{18}O_8$, aus I mit Acetanhydrid + Pyridin, Platten aus A., F. 114—115°, $[\alpha]_D^{20} = +6,6°$ (Chlf.; c = 1). — *1.6-Ditosyl-2.4; 3.5-dimethylen-d-sorbit*, $C_{22}H_{26}O_{10}S_2$, Nadeln aus A., F. 97—98°, $[\alpha]_D^{20} = +4,6°$ (Chlf.; c = 1), Haworth u. Wiggins (l. c.) geben F. 102—103° an. 2 std. Kochen mit NaJ in Acetanhydrid ergibt *1.6-Didesoxy-1.6-dijod-2.4;3.5-dimethylen-d-sorbit*, $C_8H_{12}O_4J_2$, Nadeln aus A., F. 151—152°, $[\alpha]_D^{20} = +17,0°$ (Chlf.; c = 1). Gibt mit H_2 (+ Raney-Ni) in methylalkohol. KOH *1.6-Didesoxy-2.4; 3.5-dimethylen-d-sorbit*, $C_8H_{14}O_4$, Platten aus Isopentan, F. 73—74°, $[\alpha]_D^{20} = +34,3°$ (Chlf.; c = 0,4). (J. Amer. chem. Soc. 66. 1898—1901. Nov. 1944. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.) Behrle

A. T. Ness, Raymond M. Hann und **C. S. Hudson**, *Der selektive Austausch von Tosyloxy- für Jodgruppen in einigen cyclischen Acetalen des 1.6-Ditosyl-d-sorbits. 2.4; 3.5-Dimethylen-d-epirhamnit.* Tosylierung von 2.4-Methylen-d-sorbit mit ca. 2 Mol p-$CH_3{\cdot}C_6H_4{\cdot}SO_2Cl$ in Pyridin ergibt *1.6-Ditosyl-2.4-methylen-d-sorbit*, $C_{21}H_{26}O_{10}S_2$ (I), Nadeln aus A., F. 129—130°, $[\alpha]_D^{20} = -5,1°$ (Pyridin; c = 1). — *1-Tosyl-6-desoxy-6-jod-2.4-methylen-d-sorbit*, $C_{14}H_{19}O_7JS$ (II), durch 2std. Erhitzen von I mit NaJ in Aceton auf 100°, Nadeln aus A., F. 195—196° Zers., $[\alpha]_D^{20} = -13,4°$ (Aceton; c = 1). — *1.6-Didesoxy-1.6-dijod-2.4-methylen-d-sorbit*, $C_7H_{12}O_4J_2$, durch 5std. Erhitzen von II oder weniger gut von I mit NaJ in Aceton auf 100°, Nadeln aus Aceton, die sich bei 208—212° zers., $[\alpha]_D^{20} = -16,0°$ (Pyridin; c = 1). — *1.6-Ditosyl-3.5-diacetyl-2.4-methylen-d-sorbit*, $C_{25}H_{30}O_{12}S_2$, aus I mit Acetanhydrid + Pyridin, Nadeln aus A., F. 130—131°, $[\alpha]_D^{20} = -4,8°$ (Chlf.; c = 1). Gibt mit NaJ in Aceton bei 100° (2 Stdn.) oder etwas besser mit Na in Acetonylaceton bei 80° (5 Stdn.) *1-Tosyl-6-desoxy-6-jod-3.5-diacetyl-2.4-methylen-d-sorbit*, $C_{18}H_{23}O_9JS$, Nadeln aus A., F. 134—135°, $[\alpha]_D^{20} = +31,5°$ (Chlf.; c = 1). Beim Behandeln mit H_2 (+ Raney-Ni) in wss. NaOH entsteht *1-Tosyl-2.4-methylen-d-epirhamnit*) *1-Tosyl-6-desoxy-2.4-methylen-d-sorbit*), $C_{14}H_{20}O_7S$, der auch bei der Monotosylierung von 2.4-Methylen-d-epirhamnit (Ness, Hann u. Hudson, J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 1235; vgl. viertvorst. Ref.) gebildet wird, Nadeln aus 70%ig. A., F. 147—148°, $[\alpha]_D^{20} = -3,8°$ (Chlf.; c = 0,8). — *1-Tosyl-6-desoxy-6-jod-2.4; 3.5-dimethylen-d-sorbit*, $C_{15}H_{19}O_7JS$ (III), aus 1.6-Ditosyl-2.4; 3.5-dimethylen-d-sorbit (vorst. Ref.) mit NaJ in Aceton bei 100° (2 Stdn.), Platten aus A., F. 128—129°, $[\alpha]_D^{20} =$

—8,5° (Chlf.; c = 0,9). — *1.6-Didesoxy-1.6-dijod-2.4; 3.5-dimethylen-d-sorbit*, $C_8H_{12}O_4J_2$, aus III mit NaJ in sd. Acetanhydrid, Nadeln aus A., F. 151—152°, $[\alpha]_D^{20} = +17,0°$ (Chlf.; c = 1). — *1-Tosyl-2.4; 3.5-dimethylen-d-epirhamnit*, $C_{15}H_{20}O_7S$ (IV), aus III mit H_2 (+ Raney-Ni) in methylalkohol. KOH oder aus 1-Tosyl-2.4-methylen-d-epirhamnit mit CH_2O + HCl in Dioxan, Nadeln aus verd. A., die beim ersterhaltenen Präp. bei 88—89°, bei den späteren bei 120—121° schmolzen, $[\alpha]_D^{20} = +5,3°$ (Chlf.; c = 0,8). — *2.3; 4.5-Dimethylen-d-epirhamnit*, $C_8H_{14}O_5$ (V), aus IV mit Na-Amalgam u. wss. Methanol, Nadeln (aus A. + Bzl.), F. 127—128°, $[\alpha]_D^{20} = +30,0°$ (Chlf.; c = 1), +40,2° (W.; c = 1). — *1-Benzoyl-2.4-methylen-d-epirhamnit*, $C_{14}H_{18}O_6$, aus 2.4-Methylen-d-epirhamnit mit Benzoylchlorid + Pyridin, Nadeln aus A., F. 140—141°, $[\alpha]_D^{20} = +12,0°$ (Chlf.; c = 1). Gibt mit CH_2O + HCl in Dioxan *1-Benzoyl-2.4; 3.5-dimethylen-d-epirhamnit*, Platten aus A., F. 117—118°, $[\alpha]_D^{20} = +29,6°$ (Chlf.; c = 1); entsteht auch aus V mit Benzoylchlorid + Pyridin. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1901—05. Nov. 1944. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.) Behrle

E. J. Bourne und L. F. Wiggins, *Die Konstitution von Trimethylensorbit.* Da in dem zuerst von Schultz u. Tollens (Liebigs Ann. Chem. **289**. [1896.] 23) beschriebenen *Trimethylensorbit* (V) die Lage der Formaldehydgruppen nicht bestimmt worden war, wurde die genannte Verb. der schrittweisen Hydrolyse unterworfen. Während 70%ig. Essigsäure bei 100° die Substanz kaum verändert, bewirkt Kochen mit H_2SO_4 Hydrolyse zu *Dimethylensorbit* (IV) u. *Methylensorbit* (III), die auf Grund ihrer verschied. Löslichkeit in Chlf. voneinander getrennt werden konnten. IV liefert ein krystallines *Monotritylderiv.* (wodurch das Vorhandensein einer prim. OH-Gruppe bewiesen ist) u. bildet ein *Monobenzoat*, ein *Dibenzoat* u. eine *Dimethylverbindung*. Durch Oxydation von IV mit Bleitetraacetat-Lsg. nach Hockett u. McClenahan (J. Amer. chem. Soc. **61**. [1939.] 1667; C. **1939**. II. 2652) wurde festgestellt, daß zwei freie OH-Gruppen an benachbarten C-Atomen haften u. daß daher die beiden Methylengruppen entweder mit den C-Atomen 1.2.3.4 oder 3.4.5.6 verknüpft sein müssen. Die dritte Möglichkeit mit freien OH-Gruppen an C_3 u. C_4 ist unwahrscheinlich wegen Bldg. eines Triphenylmethylderivats. Wenn man den von Appel (J. chem. Soc. [London] **1935**. 425; C. **1935**. II. 1177) beschriebenen *Diäthylidensorbit* (mit freien OH-Gruppen an C_5 u. C_6) methyliert u. den entstandenen *5.6-Dimethyldiäthylidensorbit* mit Paraformaldehyd u. konz. H_2SO_4 behandelt, so erfolgt gleichzeitige Hydrolyse der Acetaldehydgruppen u. Methylenierung, u. der entstandene *5.6-Dimethyldimethylensorbit* erwies sich als ident. mit dem oben beschriebenen Dimethyldimethylensorbit. Aus dem Gesagten folgt, daß in Dimethylensorbit die OH-Gruppen an C_1, C_2, C_3 u. C_4 durch zwei Formaldehydreste acetalysiert sein müssen. Da III u. IV bei der Methylenierung V zurückliefern, darf man annehmen, daß III aus IV durch fortschreitende Hydrolyse entstanden ist. Monomethylensorbit enthält zwei prim. OH-Gruppen, da es ein *Ditrityl-* u. ein *Ditosylderiv.* liefert. Wie oben ausgeführt, haben die C-Atome 5 u. 6 nicht an der Acetalbldg. teil. Das muß auch für die Monomethylenverb. zu treffen, so daß in dieser Verb. der Formaldehydrest mit C_2 u. C_3 (I), C_3 u. C_4 (II) oder C_2 u. C_4 (III) verknüpft sein muß. Eine Entscheidung zwischen diesen drei Möglichkeiten wurde erzielt durch Oxydation von Monomethylensorbit u. seines Ditosylderiv. mit Bleitetraacetat. Da 1 Mol Monomethylensorbit 1 Atom Sauerstoff verbraucht, wodurch das Vorhandensein einer Glykolgruppe (2 freie OH-Gruppen an benachbarten C-Atomen) gefordert wird, scheidet II mit 2 Glykolgruppen aus. Bei der Einw. von Bleitetraacetat auf das 1.6-Ditosylderiv. zeigte sich, daß diese Verb. keine Glykol-



gruppe enthält; demnach scheidet die Struktur I ebenfalls aus, u. die Methylengruppe in Monomethylensorbit muß an den C-Atomen 2 u. 4 haften (Struktur III). Da III aus Dimethylensorbit entsteht, ist zu schließen, daß der letztgenannten Verb. Struktur IV u. dem Trimethylensorbit Struktur V zukommt. — Eine weitere Möglichkeit, die Konst. von IV aufzuklären, sollte sich durch aufeinanderfolgende Oxydation von IV mit Bleitetraacetat u. Bromwasser ergeben, da je nachdem, ob sich die Glykolgruppe

in Dimethylenglykol in 5.6- oder 1.2-Stellung befindet, eine Dimethylenglykolsäure vom *l*-Xylose- oder d-Arabinosetyp entstehen sollte. Die Meth. wurde jedoch wegen zu geringer Unterschiede in den physikal. Eigg. der *Xylonsäure-* u. *Arabonsäurederivv.* aufgegeben. Zu Vergleichszwecken wurden die *Dimethylenderivv. der d-* u. *l-Arabonsäuren* u. *der d-Xylonsäure* aus d-Arabinose, *l*-Arabinose u. d-Xylose hergestellt.

Versuche: *Trimethylensorbit*, $C_9H_{14}O_6$ (V), aus Sorbit u. 38%ig. Formelin-Lsg. beim Erhitzen mit rauchender HCl oder besser beim Sättigen mit HCl u. Schütteln des Reaktionsgemisches mit Chlf. oder (in 49%ig. Ausbeute) beim Verreiben von Sorbit mit Paraformaldehyd u. konz. H_2SO_4, Krystalle aus A., F. 212—213°, $[\alpha]_D^{12} = -28{,}2°$ (Chlf.; c = 6,32). — *1.3; 2.4-Dimethylensorbit*, $C_8H_{14}O_6$ (IV), aus V beim Kochen mit nH_2SO_4, Nadeln aus Chlf., F. 173°, $[\alpha]_D^{18} = -25{,}6°$ (W.; c = 6,33). Sehr leichtlösl. in A. u. W., lösl. in Chloroform. — *2.4-Monomethylensorbit*, $C_7H_{14}O_6$ (III), als Nebenprod. bei vorst. Rk., Krystalle aus A. + Ae., F. 162°, $[\alpha]_D^{21} = -9{,}1°$ (W.; c = 3,6); unlösl. in Chlf., lösl. in Methanol. III u. IV liefern beim Erwärmen mit Paraformaldehyd u. konz. H_2SO_4 V zurück. — *6(?)-Benzoyl-1.3; 2.4-dimethylensorbit*, $C_{15}H_{18}O_7$, aus IV u. Benzoylchlorid in 5nNaOH, Krystalle aus A., F. 195—197°, $[\alpha]_D = -15{,}9°$ (Chlf.; c = 0,877). — *5.6-Dibenzoyl-1.3; 2.4-dimethylensorbit*, $C_{22}H_{22}O_8$, aus IV u. Benzoylchlorid in Pyridin, Plättchen aus A., F. 135—137°, $[\alpha]_D^{16} = -56{,}3°$ (Chlf.; c = 1,135). — *6-Trityl-1.3; 2.4-dimethylensorbit*, $C_{27}H_{28}O_6$, aus IV u. Tritylchlorid in Pyridin bei Zimmertemp., Krystalle aus A., F. 194°, $[\alpha]_D^{20} = -8{,}0°$ (Chlf.; c = 2,0). — *5.6-Diacetyl-1.3; 2.4-dimethylensorbit*, $C_{12}H_{18}O_8$, aus IV beim Kochen mit Acetanhydrid u. Natriumacetat, Krystalle aus A., F. 135—136°, $[\alpha]_D^{18} = -15{,}4°$ (Chlf.; c = 1,69). — *5.6-Dimethyl-1.3; 2.4-dimethylensorbit*, $C_{10}H_{18}O_6$, aus IV beim Behandeln mit Ag_2O u. CH_3J oder aus *5.6-Dimethyl-1.2; 3.4-diäthylidensorbit* (s. unten) beim Erwärmen mit Paraformaldehyd u. konz. H_2SO_4, Nadeln aus A., F. 193—194°, $[\alpha]_D^{20} = -23{,}8°$ (Chlf.; c = 0,587). — 5.6-Dimethyl-1.2; 3.4-diäthylidensorbit, $C_{12}H_{22}O_6$, aus Diäthylidensorbit (Appel, l. c.), Ag_2O u. CH_3J, Sirup, Kp.$_{0,03}$ 140° (Badtemp.), $n_D^{21} = 1{,}4616$, $[\alpha]_D^{15} = -9{,}8°$ (Chlf.; c = 2,555). — *1.6-Ditosyl-2.4-monomethylensorbit*, $C_{21}H_{26}O_{10}S_2$, aus III u. Tosylchlorid in Pyridin bei 0°, Nadeln aus A., F. 129—130°, $[\alpha]_D^{18} = -2{,}0°$ (Chlf.; c = 2,0). — *1.6-Dijod-2.4-monomethylensorbit*, $C_7H_{12}O_4J_2$, aus vorst. Verb. u. NaJ in Aceton im Rohr bei 110°, Plättchen aus A., F. 210°. Nebenher entstand eine aus A. in Nadeln krystallisierende Verb. vom F. 185°. — *Tribenzoyl-2.4-monomethylensorbit*, $C_{28}H_{26}O_9$, aus III u. Benzoylchlorid in verd. NaOH, Krystalle aus A., F. 154°, $[\alpha]_D^{20} = -10{,}0°$ (Chlf.; c = 0,4). — *1.6-Ditrityl-2.4-monomethylensorbit*, $C_{45}H_{40}O_6$, aus III u. Tritylchlorid in Pyridin bei Zimmertemp., Krystalle aus Pyridin, F. 112—115°. — *Tetraacetyl-2.4-monomethylensorbit*, $C_{15}H_{22}O_{10}$, aus III durch Acetylierung in Pyridin, F. 152°, $[\alpha]_D = -4{,}0°$ (Chlf.; c = 1,5). — *Dimethylen-l-xylonsäuremethylester*, $C_8H_{12}O_6$, aus IV bei der Oxydation mit Bleitetraacetat in Eisessig bei Zimmertemp. u. danach mit Bromwasser bei 30° u. nachfolgendem Kochen des sirupösen Reaktionsprod. mit 5%ig. methylalkohol. HCl, Krystalle aus Methanol, F. 200°, $[\alpha]_D^{18} = -33{,}0°$ (Chlf.; c = 1,076). — *Dimethylen-l-xylonsäureamid*, $C_7H_{11}O_5N$, beim Sättigen einer Lsg. der vorst. Verb. in Methanol mit NH_3 bei 0° u. Aufbewahren des Reaktionsgemisches bei Zimmertemp., Krystalle aus Methanol, F. 267°. — *Dimethylen-d-arabonsäuremethylester*, $C_8H_{12}O_6$, aus d-Arabinose bei der Oxydation mit Bromwasser, Erwärmen des entstandenen sirupösen Arabonsäure-Lacton-Gemisches mit Paraformaldehyd u. konz. H_2SO_4 u. nachfolgendem Kochen mit Methanol, Krystalle, F. 200—201°, $[\alpha]_D = -31{,}1°$ (Chlf.; c = 3,540). Aus den Mutterlaugen wurde einmal ein isomerer Ester (F. 99—100°, $[\alpha]_D^{18} = -75{,}2°$ [Chlf.; c = 1,01]) isoliert. — *Dimethylen-d-arabonsäureamid*, $C_7H_{11}O_5N$, aus vorst. Verb. beim Sättigen der Suspensionen in Methanol mit NH_3 bei 0° u. Aufbewahren des Reaktionsgemisches bei derselben Temp., Nadeln aus Methanol, F. 268°. — *Dimethylen-l-arabonsäuremethylester*, $C_8H_{12}O_6$, F. 200—201°, $[\alpha]_D^{16} = +34{,}1°$ (Chlf.; c = 1,35). — *Dimethylen-l-arabonsäureamid*, $C_7H_{11}O_5N$, F. 268°. — *Dimethylen-d-xylonsäuremethylester*, $C_8H_{12}O_6$, aus d-Xylose bei der Oxydation mit Bromwasser, Methylenierung des sirupösen Xylonsäure-Lacton-Gemisches mit Paraformaldehyd u. konz. H_2SO_4 u. nachfolgendem Kochen mit Methanol, Nadeln aus Methanol, F. 200°, $[\alpha]_D^{22} = +32{,}0°$ (Chlf.; c = 3,0). — *Dimethylen-d-xylonsäureamid*, $C_7H_{11}O_5N$, beim Sättigen einer Lsg. von vorst. Verb. in Methanol mit NH_3 bei 0° u. Aufbewahren des Reaktionsgemisches bei derselben Temp., Nadeln aus Methanol, F. 267°. — Bestimmungen der Oxydationsgeschwindigkeit von IV, *1.2;3.4-Diäthylidensorbit*, III, *3.4-Monoacetonmannit* u. 1.6-Ditosyl-2.4-monomethylensorbit mit Bleitetraacetat in Eisessig (Hockett, McClenahan, l. c.) s. Original! (J. chem. Soc. [London] **1944**. 517—21. Okt. Birmingham 15, Edgbaston, Univ.) Hillger

Raymond M. Hann und **C. S. Hudson**, *dl-1.3;2.4-Dimethylenadonit und 2.4-Methylenadonit*. Die beiden schon von Schulz u. Tollens (Liebigs Ann. Chem. **289**. [1896.] 24)

aus Adonit mit wss. Formaldehyd unter der Wrkg. von konz. HCl erhaltenen Methylenderivv. wurden in ihrer Konst. bestimmt als *dl-1.3*; *2.4-Dimethylenadonit*, $C_7H_{12}O_5$ (I), Nadeln aus A., F. 150—151°, u. *2.4-Methylenadonit*, $C_6H_{12}O_5 \cdot H_2O$ (II), Prismen aus A., F. 85—86°. — *dl-5-Acetyl-1.3*; *2.4-dimethylenadonit*, $C_9H_{14}O_6$, Nadeln aus A., F. 108 bis 109°. — *dl-5-Benzoyl-1.3*; *2.4-dimethylenadonit*, Nadeln aus A., F. 107—108°. — *dl-5-Tosyl-1.3*; *2.4-dimethylenadonit*, $C_{14}H_{18}O_7S$, Plättchen aus A., F. 117—118°; gibt mit NaJ in Acetylaceton bei 80° (4 Stdn.) *dl-5-Desoxy-5-jod-1.3*; *2.4-dimethylenadonit*, $C_7H_{11}O_4J$, Nadeln aus A., F. 119—120°. Daraus mit H_2 (+ Raney-Ni) in Ba-Methylat-Lsg. *dl-5-Desoxy-1.3*; *2.4-dimethylenadonit*, $C_7H_{12}O_4$, Platten aus $CH_3 \cdot OH$, F. 100—101°. — *dl-5-[α-Naphthylcarbamyl]-1.3*; *2.4-dimethylenadonit*, $C_{18}H_{19}O_6N$, aus I u. α-Naphthylisocyanat in sd. Pyridin, Nadeln aus $CH_3 \cdot OH$, F. 172—173°. — *1.5-Diacetyl-3-acetoxymethyl-2.4-methylenadonit*, $C_{13}H_{20}O_9$, aus I mit Acetanhydrid, Eisessig u. konz. H_2SO_4 bei 0°, Nadeln aus A., F. 92—93°; gibt in Chlf. mit $NaOCH_3$-Lsg. II. Letzteres wird von $NaJO_4$ nicht oxydiert. — Derivv. von II: *1.3.5-Triacetyl-*, $C_{12}H_{18}O_8$, Prismen aus A., F. 50—51°; *1.3.5-Tribenzoyl-*, $C_{27}H_{24}O_8$, Nadeln aus A., F. 109—110°; *1.3.5-Tritosyl-*, $C_{27}H_{30}O_{11}S_3$ (III), Prismen aus A., F. 126—127°; *1.5-Dibenzoyl-*, $C_{20}H_{20}O_7$, Nadeln aus A., F. 165—166°; u. *1.3.5-Tris-[phenylcarbamyl]-2.4-methylenadonit*, $C_{27}H_{27}O_8N_3$, aus II u. Phenylisocyanat in sd. Pyridin, Krystalle aus Aceton, F. 231—232°. — *1.5-Didesoxy-1.5-dijod-3-tosyl-2.4-methylenadonit*, $C_{13}H_{16}O_5J_2S$, aus III u. NaJ in Acetonylaceton bei 80° (24 Stdn.), Plättchen aus A., F. 164—165°; gibt mit H_2 (+ Raney-Ni) in Ba-Methylat-Lsg. *1.5-Didesoxy-3-tosyl-2.4-methylenadonit*, $C_{13}H_{18}O_5S$, Prismen aus A., F. 64—65°. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1906—08. Nov. 1944. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.) Behrle

J. Stanton Pierce und **John Wotiz**, *Tri-(oxymethyl)-aminomethanabkömmlinge. I. Mitt. Polyoxyamine.* Durch Alkylierung von *Tri-(oxymethyl)-aminomethan* (I) der Formel $H_2N \cdot C(CH_2OH)_3$ werden sek. u. tert. Oxyamine hergestellt, die sich in W. sehr leicht lösen u. imstande sind, $Fe(OH)_3$, $Bi(OH)_3$ u. andere Metallhydroxyde in Lsg. zu halten. Die freien Basen zeigen keine Neigung zur Krystallisation. Zur Abscheidung u. Reinigung müssen sie daher in ihre HCl- oder HBr-Salze übergeführt werden.

Versuche: *1.2-Di-(tri-[oxymethyl]-methylamino)-äthandihydrobromid*, $C_{10}H_{26}O_6N_2Br_2$, aus I u. Äthylenbromid in A., F. 205—206°. — *1.3-Di-(tri-[oxymethyl]-methylamino)-propandihydrobromid*, $C_{11}H_{28}O_6N_2Br_2$, aus I u. Trimethylenbromid in A., F. 170—171°. — *1.6-Di-(tri-[oxymethyl]-methylamino)-hexandihydrobromid*, $C_{14}H_{34}O_6N_2Br_2$, aus I u. Hexamethylenbromid, F. 160,5—162°. — *1.3-Di-(tri-[oxymethyl]-methylamino)-2-propanoldihydrochlorid*, $C_{11}H_{28}O_7N_2Cl_2$, aus I u. Epichlorhydrin in A., F. 186—188°. Die freie Base ist ein Öl. Das *Dihydrobromid* schmilzt bei 160—162°. — *1-Diäthanolamino-3-tri-(oxymethyl)-methylamino-2-propanoldihydrochlorid*, $C_{11}H_{28}O_6N_2Cl_2$, aus I u. dem aus Diäthanolamin u. Epichlorhydrin erhaltenen Kondensationsprod. in A., F. 139—141°. — *1-N-Äthyl-N-äthanolamino-3-tri-(oxymethyl)-methylamino-2-propanoldihydrochlorid*, $C_{11}H_{28}O_5N_2Cl_2$, aus I u. dem aus Äthylaminoäthanol u. Epichlorhydrin erhaltenen Kondensationsprod., Sirup. — *γ.γ'-Di-(tri-[oxymethyl]-methylamino)-propyläther-dihydrochlorid*, $C_{14}H_{34}O_7N_2Cl_2$, aus I u. γ.γ'-Dichlordipropyläther in A., Sirup. — *4-Tri-(oxymethyl)-methylmorpholinhydrochlorid*, $C_8H_{18}O_4NCl$, aus I u. β.β'-Dichlordiäthyläther, F. 184—185°. — *1.2-Dioxy-3-tri-(oxymethyl)-methylaminopropanhydrochlorid*, $C_7H_{18}O_5NCl$, aus I u. Glycerinmonochlorhydrin in A., Sirup. — *Äthanolaminotri-(oxymethyl)-methanhydrochlorid*, $C_6H_{16}O_4NCl$, aus I u. Äthylenchlorhydrin, Sirup. — *Propanolaminotri-(oxymethyl)-methanhydrobromid*, $C_7H_{18}O_4NBr$, aus I u. Trimethylenbromhydrin, Sirup. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 879—81. Juni 1944. Richmond, Va., Univ.) Nouvel

Kenneth Johnson und **Ed. F. Degering**, *Die Verwendung von aliphatischen Nitroverbindungen. V. Mitt. Reduktion von Nitroalkoholen und Nitroglykolen zu den entsprechenden Aminen.* (I. u. II. vgl. C. **1940**. I. 1644; IV. vgl. J. Amer. chem. Soc. **64**. [1942.] 1735.) Aliphat. Nitroalkohole u. Nitroglykole lassen sich bei Ggw. von Raney-Ni mit H_2 unter Druck in guter Ausbeute (70—99%) zu den entsprechenden Aminoverbb. reduzieren. Folgende Verbb. wurden dargestellt: *2-Amino-2-methyl-1-propanol*, $Kp._{64-65}$ 100—103° (das als Ausgangsmaterial dienende *2-Methyl-2-nitro-1-propanol* wurde gewonnen durch Kondensation von 2-Nitropropan mit Formaldehyd in Wasser). — *2-Amino-1-butanol*. — *3-Amino-2-pentanol*. — *3-Amino-4-octanol*. — *2-Methyl-2-amino-1-butanol*. — *2-Methyl-2-amino-1.3-propandiol*. — *2-Äthyl-2-amino-1.3-propandiol*. — *2-Propyl-2-amino-1.3-propandiol* u. *2-Isopropyl-2-amino-1.3-propandiol*. (J. org. Chemistry **8**. 7—9. Jan. 1943. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) Hillger

Kenneth Johnson und **Ed. F. Degering**, *Die Verwendung von aliphatischen Nitroverbindungen. VI. Mitt. Darstellung von Aldehyden und Ketonen aus Nitroparaffinen.*

(V. vgl. vorst. Ref.) Prim. u. sek. Nitroparaffine bilden Natriumsalze u. lassen sich aus diesen Salzen mit Mineralsäuren regenerieren. Mit überschüssiger H_2SO_4 entstehen aus den Natrium- oder Calciumsalzen unter Entw. von N_2O Aldehyde oder Ketone entsprechend den Gleichungen: $2RCH{:}N(O)ONa + 2H_2SO_4 \rightarrow 2RCHO + N_2O + 2NaHSO_4 + H_2O$ oder $2R_2C{:}N(O)ONa + 2H_2SO_4 \rightarrow 2R_2{:}CO + N_2O + 2NaHSO_4 + H_2O$. Gearbeitet wurde nach folgender Vorschrift: Man löst $^1/_6$ Mol Nitroparaffin in 150 ccm einer 8 g NaOH oder 7 g $Ca(OH)_2$ enthaltenden Lsg. u. trägt das Reaktionsgemisch tropfenweise in eine eiskalte Mischung aus 25 ccm konz. H_2SO_4 u. 160 ccm H_2O unter lebhaftem Schütteln ein. Die Ausbeuten betrugen, mit Ausnahme von Isobutyraldehyd, 80—85%. Die nachstehend aufgeführten Verbb. wurden als Oxime identifiziert: *Acetaldehyd* aus *Nitroäthan*. — *Propionaldehyd* aus *1-Nitropropan*. — *Aceton* aus *2-Nitropropan*. — *Butyraldehyd* aus *1-Nitrobutan*. — *Methyläthylketon* aus *2-Nitrobutan*. — *Isobutyraldehyd* aus *1-Nitro-2-methylpropan*. (J. org. Chemistry 8, 10—11. Jan. 1943.) Hillger

C. F. Feasley und **Ed. F. Degering**, *Die Verwendung von aliphatischen Nitroverbindungen.* VII. Mitt. *Die Kondensation von Aryldiazoniumsalzen und/oder -hydroxyden mit sekundären Nitroalkanen.* (VI. vgl. vorst. Ref.) Die Kondensation von Aryldiazoniumsalzen mit Nitroalkanen wird an Hand der Literatur (siehe Original) eingehend besprochen. Im Gegensatz zu den verschied. Kondensationsprodd., die aus prim. Alkanen u. Aryldiazoniumsalzen gebildet werden, erhält man bei der Umsetzung von sek. Nitroalkanen mit Aryldiazoniumsalzen nur ein Hauptprod. entsprechend $C_6H_5N(:N)Cl + (CH_3)_2C{:}N(O)ONa \rightarrow C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot C(NO_2)(CH_3)_2$. Zwecks Erzielung guter Ausbeuten muß die Kupplung in bas. Medium unter Verwendung eines Salzes der Nitroverb. vorgenommen werden, wobei auf gute Kühlung des Reaktionsgemisches u. auf baldige Isolierung des Reaktionsprod. zu achten ist. Die Kondensationsprodd. aus *2-Nitropropan* sind im allg. beständiger als die aus *2-Nitrobutan*. Bei Verwendung von Aryldiazoniumchloriden mit einer oder mehreren auxochromen Gruppen sind die erhaltenen Kondensationsprodd. zur Färbung von Seide, Wolle u. anderen tier. Fasern geeignet. Beim Kuppeln auf der Faser lassen sich auch Baumwolle u. Kunstseide echt färben. Die nachst. beschriebenen Verbb. wurden mehrmals aus 95%ig. A. umkrystallisiert. — *2-Phenylazo-2-nitropropan*, gelbrotes Öl, $Kp._{0,7}$ 98°. — *2-(2-Nitrophenylazo)-2-nitropropan*, dunkelbraun, F. 56,9°. — *2-(3-Nitrophenylazo)-2-nitropropan*, gelb, F. 71,2—72,2°. — *2-(3-Nitrophenylazo)-2-nitrobutan*, gelb, F. 63,3—63,7°. — *2-(2-Methyl-5-nitrophenylazo)-2-nitropropan*, gelbrot, F. 70,1°. — *2-(2-Methyl-5-nitrophenylazo)-2-nitrobutan*, gelb, F. 48,9°. — *2-(4-Acetamidophenylazo)-2-nitropropan*, gelb, F. 125,3—125,8°. — *2-(4-Chlorphenylazo)-2-nitropropan*, rotbraun, F. 67,8°. — *2-(4-Bromphenylazo)-2-nitropropan*, orangebraun, F. 90—91°. — *2-(2.5-Dichlorphenylazo)-2-nitropropan*, gelb, F. 57—58°. — *2-(2.5-Dichlorphenylazo)-2-nitrobutan*, gelb, F. 40 bis 40,3°. — *2-(2.4.6-Tribromphenylazo)-2-nitropropan*, gelb, F. 58,1°. — *2-(2.4.6-Tribromphenylazo)-2-nitrobutan*, gelb, F. 57,4—58°. — *2-(4-Methylphenylazo)-2-nitropropan*, rotes Öl, F. 20 ± 1°. — *2-(2-Carboxyphenylazo)-2-nitropropan*, orangegelb, F. 93,2 bis 93,6°. — *2-(4-Carboxyphenylazo)-2-nitropropan*, gelb, F. 167—169°. — *2-(4-Carboxyphenylazo)-2-nitrobutan*, gelb, F. 129—130°. — *2-[Phenyl-(1.4-phenylendisazo)]-2-nitropropan*, braun, F. 107—108°. — *2-[Phenyl-(1.4-phenylendisazo)]-2-nitrobutan*, hellbraun, F. 80,9—81,4°. — *4.4'-[Bis-2-(2-nitropropanazo)]-biphenyl*, braun, F. 162—163,6°. — *2-(2-Naphthylazo)-2-nitropropan*, purpurbraun, F. 67°. (J. org. Chemistry 8, 12—16. Jan. 1943.) Hillger

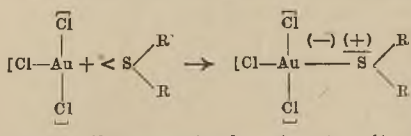
Eugene G. Rochow, *Organosiliciumpolymere.* An Hand der Literatur wird ein zusammenfassender Bericht über die Darst. u. die Eigg. von polymeren Organosiloxanen u. Organosiliconen gegeben. Ausführlicher behandelt werden speziell die Eigg. von polymeren *Methylsiliconen*, *Methylphenylsiliconen* u. *Methylchlorsilanen*. (Chem. Engng. News 23, 612—16. 10. April 1945. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.) Gottfried

Harold Soroos und **Morley Morgana**, *Zinkalkyle aus sekundären Alkylhalogeniden.* Während bei der Einw. von prim. Alkylhalogeniden auf Zn–Cu nur schlechte Ausbeuten an Zn-Alkylen erhalten werden, gelingt die Umsetzung mit gutem Erfolge, wenn man ein Gemisch von sek. Alkylbromid u. -jodid in einer N_2-Atmosphäre zu überschüssigem Zn-Cu zufließen läßt. Als Zn–Cu-Legierung benutzt man eine solche, die 94,5% Zn enthält. Das entstandene Zn-Alkyl wird aus dem Reaktionsgemisch im Hochvakuum abdestilliert.

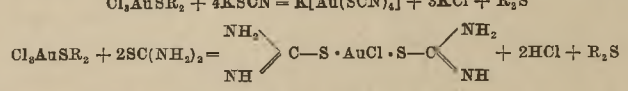
Versuche: *Diisopropylzink*, aus 0,5 Mol Isopropylbromid, 0,5 Mol Isopropyljodid u. 1,5 g-Atom Zn–Cu; Ausbeute 85%. — *Di-sek.-butylzink*, $(C_4H_9)_2Zn$, aus 0,5 Mol

sek.-Butylbromid, 0,5 Mol sek.-Butyljodid u. 2 g-Atom Zn–Cu; $Kp._4$ 56°, Ausbeute 72%. (J. Amer. chem. Soc. 66. 893—94. Juni 1944. Detroit, Mich., Äthyl Corp.) Nouvel

Joaquin de Pascual Teresa, *Reaktion organischer Sulfide mit Au (III)-Chlorid.* I. Mitt. Anknüpfend an Arbeiten anderer Autoren (vgl. Ray u. Mitarbeiter, C. **1929.** I. 1796; **1930.** I. 3425; Obermiller, Angew. Chem. 49. [1936.] 162; C. **1936.** II. 239; Sahroter, C. **1938.** II. 239) stellt Vf. einige Reaktionsprodd. des Au (III)-Chlorids (I) mit organ. Sulfiden her. Den Entstehungsmechanismus deutet er unter Bezugnahme auf die Oktettlücke des Au wie nebenstehend (I). Alle Verbb.wurden durch langsame Zugabe des betreffenden Sulfids zu einer wss. Lsg. von I dargestellt. Sie kryst. sämtlich in Form prismat. Nadeln von gelber Farbe. In W. sind sie fast unlöslich. Die Löslichkeit in organ. Lösungsmitteln nimmt mit wachsender Kettenlänge des Alkylrestes zu. Bestes Lösungsm. ist Chloroform. In reinem Zustand sind die Verbb. im Dunkeln beständig, bei Einw. von Licht beginnen sie sich dunkel zu färben. Alkohol. Alkali bewirkt Zers., mit KSCN bzw. Thioharnstoff reagieren sie nach folgenden Gleichungen:



$$Cl_3AuSR_2 + 4KSCN = K[Au(SCN)_4] + 3KCl + R_2S$$



Mit NH_3 liefern Lsgg. in A. oder Chlf. eine amorphe Fällung, die beim Trocknen oder Erwärmen verpufft. H_2S bewirkt eine schwarze Fällung von Goldsulfid. Lsgg. in Aceton leiten den elektr. Strom nicht.

Versuche: $Cl_3AuS(CH_3)_2$, aus I u. Dimethylsulfid, aus Bzl., F. 162°. — $Cl_3AuS(C_2H_5)_2$, aus I u. Diäthylsulfid, aus Chlf.-A., F. 95°. — $Cl_3AuS(C_3H_7)_2$, aus I u. Dipropylsulfid, aus Chlf.-A., F. 87°. — $Cl_3AuS(C_3H_5)_2$, aus I u. Diallylsulfid, aus A., F. 64°. — $Cl_3AuS(C_2H_4Cl)_2$, aus I u. $\beta.\beta'$-Dichlordiäthylsulfid, aus A., F. 80°. (An. Física Quím. 40. ([5] 6). 66—82. Jan. 1944. Valencia, Univ., Labor. de Química Orgánica, Inst. Alonso Barba.) Winiker

Joaquin de Pascual Teresa, *Reaktion organischer Sulfide mit Au (III)-Chlorid.* II. Mitt. *Darstellung von Aurochlorid-Dialkylsulfid-Komplexen.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. stellte fest, daß sich die Rk. der organ. Sulfide mit $AuCl_3$ (I) in wss. Lsg. in 2 Phasen abspielt. In erster Phase findet Addition von einem Mol I an ein Mol Sulfid statt, wobei gelbe Aurikomplexe entstehen. Diese werden in zweiter Phase durch Einw. eines weiteren Mol Sulfid in farblose Aurokomplexe übergeführt: $Cl_3Au \cdot SR_2 + SR_2 + H_2O = ClAu \cdot SR_2 + OSR_2 + 2HCl$. Die Aurokomplexe kryst. aus Chlf.-A. in Form feiner weißer Nadeln. In organ. Solventien sind sie leichter, in W. noch weniger lösl. als die entsprechenden Aurikomplexe. Durch Licht werden sie sämtlich zersetzt. Alkohol. KOH bewirkt langsame Zers. unter Abscheidung eines schwarzen pulvrigen Niederschlags. Mit NH_3 bzw. KCN finden folgende Rkk. statt: $Cl[Au \cdot SR_2] + NH_3 = Cl[AuNH_3] + SR_2$; $Cl[AuSR_2] + 2KCN = SR_2 + K[Au(CN)_2] + KCl$. Bei Einw. von H_2S entsteht ein grauer Nd. von Aurosulfid.

Versuche: $ClAu \cdot S(CH_3)_2$, aus I u. Dimethylsulfid, F. 120° Zers. — $ClAu \cdot S(C_2H_5)_2$, aus I u. Diäthylsulfid, F. 41°. — $ClAu \cdot S(C_3H_7)_2$, aus I u. Dipropylsulfid, F. 34°. — $ClAu \cdot S(C_2H_4Cl)_2$, aus I u. $\beta.\beta'$-Dichlordiäthylsulfid, F. 66°. — $ClAu \cdot S(C_7H_7)_2$, aus I u. Dibenzylsulfid, F. 125° Zers. (An. Física Quím. 40. ([5] 6). 222—47. Febr. 1944. Valencia, Univ., Labor. de Química Orgánica, Inst. Alonso Barba.) Winiker

James Cason, Clark E. Adams, Leonard L. Bennett jr. und **Ulma D. Register,** *Verzweigtkettige Fettsäuren.* III. Mitt. *Neues Verfahren der Einführung der verzweigenden Methylgruppe. Synthese von 15-Methyloctadecansäure und 14-Methyltetrakosansäure.* (II. vgl. Cason u. Prout, J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 46.) Verzweigtkettige Ester, die als Zwischenprodd. zur Darst. reiner verzweigtkettiger Alkylhalide brauchbar sind, lassen sich erhalten durch die Herst. eines $\gamma.\gamma$-Dialkylbutyrolactons aus *Lävulinsäureäthylester* (I) mit einem Grignard-Reagens u. folgende Öffnung des Lactonrings mit $SOCl_2$. — *γ-Methyl-γ-propylbutyrolacton,* $C_8H_{14}O_2$ (II), aus I u. $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot MgBr$ in Ae. + Bzl. bei —5 bis 0°, $Kp._{25}$ 128—129°. Gibt bei 3std. Kochen mit $SOCl_2$ in Bzl. u. Erhitzen mit alkohol. HCl auf 185—195° *4-Methylhepten-3-säure-1-äthylester,* $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (III), Kp. 99,5—100,5°; daneben entsteht je nach den Bedingungen in geringer Menge oder als Hauptprod. *4-Chlor-4-methylheptansäureäthylester,* $C_{10}H_{19}O_2Cl$ (IV), $Kp._{16}$ 125,5—126,5°, der bei 190° III neben wenig II liefert.

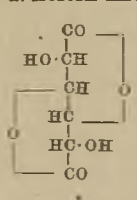
— *4-Methylheptansäureäthylester* (V), aus III mit H_2 (+ PtO_2) in A., Kp.$_{23}$ 96—97°. — 2std. Kochen mit alkohol. HCl führt II zu ca. 20% in III u. IV über. — *4-Methylheptanol-1*, aus V mit Na u. A., Kp.$_{33}$ 105—106°; gibt mit HBr *1-Brom-4-methylheptan*, Kp. 101,5 bis 102°, dessen Grignard-Verb. sich mit CH_2O umsetzt zu *5-Methyloctanol-1* (VI), Kp.$_{37}$ 121—124°, das auch aus dem Grignard-Reagens von 1-Brom-3-methylhexan mit Äthylenoxyd entsteht. — *1-Brom-5-methyloctan*, aus VI, Kp.$_{14}$ 97—98°; gibt mit ω-Carbäthoxynonoylchlorid den *Äthylester*, $C_{21}H_{40}O_3$ (VII), Kp.$_{1-2}$ 180—195°, von *10-Keto-15-methyloctadecansäure*, $C_{19}H_{36}O_3$, Krystalle aus PAe., F. 43,4—47,0°, anscheinend polymorph. — Verseifung ihres aus VII durch Red. nach Clemmensen erhaltenen *Äthylesters*, $C_{21}H_{42}O_2$, Kp.$_{1-2}$ 170—172°, liefert *15-Methyloctadecansäure*, $C_{19}H_{38}O_2$, Krystalle aus Aceton, F. 41,0—43,5°; *Amid*, $C_{19}H_{39}ON$, Krystalle aus Aceton, F. 78,8—79,6°; *Tribromanilid*, $C_{25}H_{40}ONBr_3$, Nadeln aus Aceton, F. 102,6—103,8°. — *γ-Methyl-γ-decylbutyrolacton*, $C_{15}H_{28}O_2$, aus I mittels der Grignard-Verb. von n-Decylbromid, Kp.$_5$ 179—181°. Gibt über den *4-Methyltetradecen-3-säure-1-äthylester*, Kp. 153 bis 154°, den *Äthylester*, $C_{17}H_{34}O_2$, von *4-Methyltetradecansäure*, $C_{15}H_{30}O_2$, E. ca. 32°, Kp.$_2$ 170—172°. — *4-Methyltetradecanol-1*, $C_{15}H_{32}O_2$, Kp.$_{1-2}$ 139—141°. — *1-Brom-4-methyltetradecan*, $C_{15}H_{31}Br$, Kp.$_{1-2}$ 145—146,5°. — *10-Keto-14-methyltetrakosansäure*, $C_{25}H_{48}O_3$, Krystalle aus Ligroin, F. 60,8—61,8°; *Äthylester*, $C_{27}H_{52}O_3$, wurde nicht rein erhalten, Kp.$_1$ 242—245°. — *14-Methyltetrakosansäure*, $C_{25}H_{50}O_2$, Krystalle aus Ligroin oder Aceton, F. 57,9—58,5°; *Äthylester*, $C_{27}H_{54}O_2$, Kp.$_{1-2}$ 236—238°; *Amid*, Krystalle, F. 80,2—81,0°; *Tribromanilid*, $C_{31}H_{52}ONBr_3$, Krystalle, F. 86,7—87,5°. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1764—67. Okt. 1944. Nashville, Tenn., Vanderbilt Univ.) Behrle

Chessie E. Rehberg, C. H. Fisher und Lee T. Smith, *Darstellung von Methacrylsäureallyl- und -methallylestern durch thermische Zersetzung von α-Acetoxyisobuttersäureallyl- und -methallylester.* Vff. vergleichen das Verh. der α-Acetoxyisobuttersäureallyl- u. -methallylester bei der Pyrolyse mit dem der α-Acetoxypropionsäure u. entwickeln eine zufriedenstellende Meth. zur Herst. von Allyl- u. Methallylmethacrylsäureestern. — *α-Oxyisobuttersäureallylester* (I), aus α-Oxyisobuttersäure u. Allylalkohol in Bzl. am Rückfluß, Kp.$_{20}$ 73°; n_D^{20} = 1,4308; $D.^{20}_4$ = 1,0010. — *α-Oxyisobuttersäuremethallylester* (II), analog aus Methallylalkohol, Kp.$_{16}$ 78°; n_D^{20} = 1,4334; $D.^{20}_4$ = 0,9760. — *α-Acetoxyisobuttersäureallylester* (III), aus I u. Acetanhydrid in Ggw. von H_3PO_4 bei 100—110°, Kp.$_{19}$ 96°; n_D^{20} = 1,4280; $D.^{20}_4$ = 1,0322. — *α-Acetoxyisobuttersäuremethallylester* (IV), aus II wie vorst. Verb., Kp.$_{19}$ 106°; n_D^{20} = 1,4321; $D.^{20}_4$ = 1,0126, — *Methacrylsäureallylester*, aus III bei 475°, Kp.$_{50}$ 67°; n_D^{20} = 1,4358; $D.^{20}_4$ = 0,9335. — *Methacrylsäuremethallylester*, aus IV bei 500°, Kp.$_{17}$ 63°; n_D^{20} = 1,4400; $D.^{20}_4$ = 0,9231. — Ferner wurden Polymerisationsverss. mit Methacrylsäureallyl- u. -methallylester durchgeführt. (J. Amer. chem. Soc. **65**. 1003—06. Juni 1943. Philadelphia, Labor. of the Goodrich Co. and the Hycar Chem. Co.) Ott

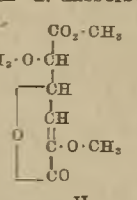
K. Ladenburg, M. Tishler, J. W. Wellman und **R. D. Babson,** *Die Darstellung einiger voll acetylierter Aldonsäuren und Nitrile.* Bei Einw. von Acetanhydrid bei 10° unter Einleiten von HCl auf Salze der *d-Ribonsäure* bis zur Sättigung der Suspension mit HCl u. lstd. Erwärmen auf 50° entsteht in 85% Ausbeute aus dem Cd-Salz (in 46% aus dem NH_4-, 25% dem K-, 22% dem Ca- u. 4% dem Ba-Salz) *Tetraacetyl-d-ribonsäure*, $C_{13}H_{18}O_{10}$ (I), Nadeln aus Eisessig, F. 139—140°, $[\alpha]_D^{25}$ = —27,5° (Eisessig; c = 5). Analog in 86% Ausbeute aus Cd-d-Arabonat *Tetraacetyl-d-arabonsäure*, F. 135 bis 136°. — *d-Ribonsäure*, dargestellt aus dem K-Salz mit Eisessig bei 60°, Krystalle aus Methanol, F. 112—113°, unbeständig, gibt bei Acetylierung nach Robbins u. Upson (J. Amer. chem. Soc. **62**. [1940.] 1074; C. **1940**. II. 1429) 15% I, ca. 10% *Triacetyl-d-ribonolacton* (II) u. ein Öl. II, $C_{11}H_{14}O_8$, Krystalle aus Eisessig + W., F. 54 bis 56°, $[\alpha]_D^{25}$ = +27° (Chlf.; c = 2), entsteht aus d-Ribonolacton wie oben in 88% Ausbeute. — *Tetraacetyl-d-ribonitril*, $C_{13}H_{17}O_8N$, durch 3std. Kochen von Tetraacetyl-d-ribonamid mit $POCl_3$ in A.-freiem Chlf., Krystalle aus Ae. oder Methanol, F. 71 bis 72°, $[\alpha]_D^{25}$ = +34,45° (Chlf.; c = 3). Analog *Tetraacetyl-d-arabonitril*, Krystalle aus Bzl., F. 120—121°, $[\alpha]_D^{25}$ = —3,5° (Chlf.), u. *Pentaacetyl-d-gluconitril*, F. 84—85°. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1217—18. Juli 1944. Rahway, N. J., Merck & Co.) Behrle

F. Smith, *Lactone der Glucozuckersäure.* I. Mitt. *2.5-Dimethyl-Δ^4-glucosaccharo-3.6-lacton-1-methylester, ein Analoges der Ascorbinsäure.* Bei der Methylierung von *Mannosaccharo-1.4*; *3.6-dilacton* (I) mit Ag_2O u. CH_3J oder mit Diazomethan war ein Analogon der Ascorbinsäure, *2.5-Dimethyl-Δ^4-mannosaccharo-3.6-lacton-1-methylester* (II) entstanden, dessen Struktur von Haworth, Heslop, Salt u. Smith (J. chem. Soc. [London] **1944**. 217; C. **1945**. I. 882) aufgeklärt worden ist. Die Ausdehnung der Unters. auf *Glucosaccharo-1.5*; *3.6-dilacton* (IV) (Rehorst u. Scholz, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**. [1936.] 524; C. **1936**. I. 4556) ergab, daß IV sowohl beim Behandeln mit Purdies Reagenzien als auch mit Diazomethan eine krystalline Verb. liefert,

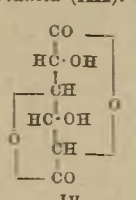
der die Struktur eines *2.5-Dimethyl-Δ^4-glucosaccharo-3.6-lacton-1-methylesters* (VII) zuerteilt wird. Dieselbe Verb. kann auch erhalten werden durch Einw. von Ag_2O u. CH_3J auf *Glucosaccharo-3.6-lacton* (III), *Silbersalz der Zuckersäure* (V) u. *Glucuron* (VI); sie entsteht ebenfalls bei der Einw. von Diazomethan auf III u. *Zuckersäure* u., wie in einer späteren Mitt. gezeigt werden wird, auch aus *Glucosaccharo-1.4-lacton*, aus dessen *6-Methylester*, aus *Glucosaccharo-3.6-lacton-1-methylester* u. aus einem neuen Dilacton der Zuckersäure. Die Analyse ergab, daß dem Ester VII die Formel $C_9H_{12}O_6$ mit 3 Methoxylgruppen zukommt. VII reagiert rasch mit Cl, Br u. alkal. $KMnO_4$-Lsg. (Doppelbindung!). Ähnlich wie bei II erfolgt Umsetzung mit 3 Atomen Jod in alkal. Lsg.; die wss. Lsg. ist gegen Lackmus neutral. Beim Erwärmen mit 2 Äquivalenten NaOH wird 1 Mol $CH_2 \cdot OH$ eliminiert. Bei der Hydrierung entsteht eine Dihydroverb., bei der Ozonisierung ein Ozonid, das bei der Zers. mit W. in Oxalsäure u. *2-Oxy-3-methoxy-l-threuronsäure* (VIII) zerfällt. Daraus ist zu schließen, daß die Doppelbindung entweder zwischen den C-Atomen 2 u. 3 oder zwischen den C-Atomen 4 u. 5 liegen muß. Da bei der Zers. des Ozonids eine neue CO_2H-Gruppe u. eine CHO-Gruppe gebildet werden, folgt, daß die beiden der Doppelbindung benachbarten C-Atome eine $CH_2 \cdot O$-Gruppe u. ein H-Atom tragen müssen, daß VII also die Gruppe $CH{:}\,C(O \cdot CH_3)$ enthält. Aus der Bldg. von Oxalsäure an Stelle von Glyoxylsäure folgt ferner, daß die $CH_3 \cdot O$-Gruppe an dem C-Atom haften muß, das der endständigen CO-Gruppe benachbart ist, daß demnach in VII die Gruppe $\cdot CH{:}\,C(OCH_3) \cdot CO \cdot$ enthalten sein muß. Die Oxydation von VIII mit Br liefert *Oxymethoxythreobernsteinsäure*, IX, identifiziert als *Diamid*, X. Die Hydroxylgruppe in IX weist darauf hin, daß VII ein Ringsystem besitzen muß. Durch Isolierung u. Charakterisierung von IX als Threosederiv. wird die Konfiguration der an zwei C-Atomen befindlichen Gruppen u. der dritten CH_3-Gruppe festgelegt u. bewiesen, daß der Lactonring von VII an C_5 u. nicht an C_1 angreifen muß. Erwärmt man VII mit NaOH, so entsteht das *Dinatriumsalz der 2.5-Dimethyl-Δ^5-glucozuckersäure*, das beim Ansäuern die entsprechende zweibas. Säure ergibt, die in saurer Lsg. in *2.5-Dimethyl-Δ^4-glucosaccharolacton* (XIII) übergeht. Das mit 1 Äquivalent NaOH dargestellte *Mononatriumsalz* zeigt ebenso wie VII u. XIII ein Maximum der Lichtabsorption bei $\lambda = 2290$ Å, während das mit überschüssigem NaOH gewonnene *Dinatriumsalz* im ultravioletten Licht keine Absorption zeigt. Bei der Hydrierung von XIII in Ggw. von Pd-Kohle wurde *2.5-Dimethyl-4-desoxyglucosaccharo-3.6-lacton* (XIV) gebildet, das auch aus VII bei der Red. mit Na-Amalgam u. nachfolgender Behandlung mit verd. H_2SO_4 erhältlich war. Durch Veresterung von XIV mit methylalkohol. HCl wurden der *Methylester* (XIX) (F. 77°) u. der *Dimethylester* (XVIII) (F. 89°) dargestellt. Beide Ester entstehen auch aus VII bei der Hydrierung in Ggw. von Pd-Kohle oder Raney-Ni u. liefern mit NH_3 ein- u. dasselbe *Diamid* (XX). Der negative Ausfall der Weerman-



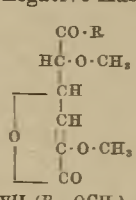
I



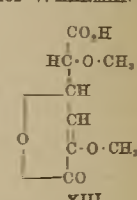
II



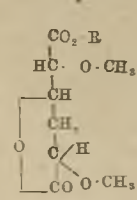
IV



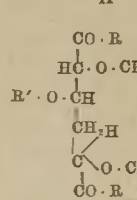
VII (R=OCH$_3$)
XII (R=NH$_2$)



XIII



XIV (R=H)
XIX (R=CH$_3$)



XV (R=OH, R'=H)
XVI (R=NH·CH$_3$, R'=CH$_3$)
XVII (R=OCH$_3$, R'=CH$_3$)
XVIII (R=OCH$_3$, R'=H)
XX (R=NH$_2$, R'=H)

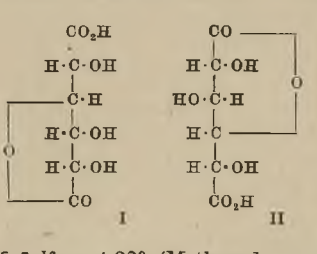
Probe (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 36. [1917.] 15) beweist, daß die durch Amidbldg. gebildete OH-Gruppe sich am C_3- u. nicht am C_2-Atom befindet. Durch Methylierung von XVIII mit Purdies Reagenzien konnte *2.3.5-Trimethyl-4-desoxyglucozuckersäuremethylester* (XVII) gewonnen werden, der durch Behandeln mit methylalkohol. $CH_3 \cdot NH_2$-Lsg. in ein krystallines *Bis-methylamid* (XVI) überführt werden konnte. Dadurch wird die für VII angenommene Struktur bestätigt. — Als weiterer Beweis für das Vorliegen eines γ-Lactonringes in VII kann die Tatsache angesehen werden, daß XIV ($[\alpha]_D = +101°$) durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Alkalien u. Säuren in die offenkettige, zweibas. *2.5-Dimethyl-4-desoxyglucozuckersäure* (XV) ($[\alpha]_D = -22°$)

überführt werden kann. Die Aufspaltung des Lactonringes ist demnach mit einem Rotationswechsel in negativem Sinne verbunden. — Beim Behandeln von IV mit alkal. Reagenzien entsteht eine isomere Verb. vom F. 159° ($[\alpha]_D = +39°$), die in ihrem Verh. gegen Kongorotpapier, Cl, Br, $KMnO_4$, heiße Fehlingsche Lsg. u. J in alkal. Lsg. stark VII ähnelt u. daher als die unmethylierte Form von VII anzusprechen ist.

Versuche: *2.5-Dimethyl-Δ^4-glucosaccharo-3.6-lacton-1-methylester*, $C_9H_{12}O_6$ (VII), aus *Glucosaccharo-1.5; 3.6-dilacton* (IV) oder *Glucosaccharo-3.6-lacton* (III) [Krystalle aus Ae., F. 143—144°; $[\alpha]_D^{18} = +42°$ (Endwert in W.; c = 1,0)] u. Diazomethan in Methanol bei —5° oder aus IV, III oder *Glucuron* (VI) bei der Einw. von CH_3J u. Ag_2O in Aceton sowie bei der Umsetzung von *zuckersaurem Ag* mit CH_3J in sd. Methanol, Krystalle aus A. + Ae., F. 89°, $[\alpha]_D^{19} = +98°$ (W.; c = 0,7); $[\alpha]_D^{17} = +84°$ (Methanol; c = 0,7). Lösl. in W., Methanol, A. u. Aceton, wenig lösl. in Ae., unlösl. in Petroläther. Entfärbt sofort alkal. $KMnO_4$-Lsg., reagiert langsam mit Cl in wss. Lsg. u. mit Bromwasser; J in KJ-Lsg. wird kaum verändert. Maximum der Lichtabsorption in W. 2290 Å (ε = ca. 8500; c = 3,3 mg in 100 ccm), nach Zusatz von NaOH 3010 Å (ε = ca. 3500; c = 10 mg in 100 ccm). Eine frisch dargestellte Lsg. des Esters in 0,1nNaOH zeigt $[\alpha]_D = +6°$, nach Ansäuern mit H_2SO_4 erfolgt Mutarotation; $[\alpha]_D^{18} = +56°$ (nach 2—3 Stunden). — *2.5-Dimethyl-Δ^4-glucosaccharo-3.6-lacton-1-amid*, $C_8H_{11}O_5N$ (XII), aus VII mit methylalkohol. NH_3 bei —5°, Nadeln aus A., F. 193°; $[\alpha]_D^{18} = +75°$ (W.; c = 0,3). Maximum der Lichtabsorption in W. 2300 Å (ε = ca. 7500; c = 5 mg in 100 ccm). Beim Leiten eines Stromes von ozonisiertem O_2 durch eine Lsg. von VII in Eisessig bei Zimmertemp. u. Zers. des entstandenen Ozonids mit W. entstehen *2-Oxy-3-methoxy-l-threuronsäure* (VIII) u. Oxalsäure. — *Oxymethoxythreobernsteinsäure* (IX), aus VIII bei der Oxydation mit Brom bei Zimmertemperatur. *Saures Bariumsalz*, blaßgelbe glasige Masse. — *Dimethylester*, $C_7H_{12}O_6$, bewegliche Fl., $Kp._{0,01}$ 110°; $n_D^{18} = 1,4410$; $[\alpha]_D^{19} = +48,5°$ (Methanol; c = 0,8). — *Oxymethoxythreobernsteinsäurediamid*, $C_5H_{10}O_4N_2$ (X), aus IX u. methylalkohol. NH_3 bei —5°, Krystalle aus Methanol, F. 201° Zers.; $[\alpha]_D^{20} = +115°$ (W.; c = 0,5), $[\alpha]_D^{22} = +140°$ (Methanol; c = 0,4). — *2.5-Dimethyl-Δ^4-glucosaccharo-3.6-lacton*, $C_8H_{10}O_5$ (XIII), aus VII beim Erwärmen mit 0,1nNaOH auf 55° u. nachfolgendem Behandeln mit 0,1nH_2SO_4 Krystalle, F. 168°, $[\alpha]_D^{16} = +73,5°$ (W.; c = 0,7). Reagiert mit Cl, entfärbt Br u. alkal. $KMnO_4$-Lsg., Maximum der Lichtabsorption 2290 Å (ε = ca. 8000; c = 3,3 mg in 100 ccm). *Mononatriumsalz*, $[\alpha]_D = +64°$. Beim Aufbewahren mit überschüssiger NaOH geht die Drehung bis zu dem konstanten Wert $[\alpha]_D = +2,5°$ zurück, u. die Absorptionsbande verschwindet. Beim Ansäuern wird die zweibas. Säure frei, die infolge Bldg. von XIII Mutarotation zeigt: $[\alpha]_D = \pm 0°$ (Anfangswert), + 47,5° (nach 17 Min.), +60° (nach 52 Min.), +74° (konstant). Reagiert analog wie VII in alkal. Lsg. mit 3 Atomen J. Liefert mit Ag_2O + CH_3J in Ggw. von $CH_3 \cdot OH$ oder beim Kochen mit 2%ig. methylalkohol. HCl VII zurück. *2.5-Dimethyl-4-desoxyglucosaccharo-3.6-lacton*, $C_8H_{12}O_5$ (XIV), aus XIII durch Hydrierung in Ggw. von Pd-Kohle in Methanol oder aus VII mit 2,5%ig. Na-Amalgam in W., Krystalle aus Aceton, F. 130°, $[\alpha]_D^{18} = +72°$ (Methanol; c = 0,9); $[\alpha]_D = +101°$ (Anfangswert in W.; c = 2,0), +90,5° (nach 15 Stdn.), +53,5° (nach 74 Stdn.), +22,5° (nach 267 Stunden). — *2.5-Dimethyl-4-desoxyglucozuckersäuredimethylester*, $C_{10}H_{18}O_7$ (XVIII), aus XIV beim Kochen mit methylalkohol. HCl, Plättchen aus A. + Ae., F. 89°, lösl. in W., $[\alpha]_D^{18} = -13°$ (Anfangswert in W.; c = 1,0), —2° (nach 14 Stdn.), ±0° (nach 46 Stdn.), +5° (nach 264 Stunden). — *2.5-Dimethyl-4-desoxyglucosaccharo-3.6-lacton-1-methylester*, $C_9H_{14}O_6$ (XIX), als Nebenprod. bei vorst. Rk., Nadeln aus Ae. + A. + PAe., F. 77°, wenig lösl. in W., $[\alpha]_D^{17} = +117°$ (W.; c = 0,9). Gemische der beiden Ester (XVIII u. XIX) wurden auch erhalten bei der Hydrierung von VII bei Ggw. von Pd-Kohle in Methanol oder bei Ggw. von Raney-Ni in Wasser. Bei der Veresterung von XIV mit sd. 2%ig. methylalkohol. HCl entsteht XVIII. — *2.5-Dimethyl-4-glucozuckersäurediamid*, $C_8H_{16}O_5N_2$ (XX), aus XVIII oder XIX u. methylalkohol. NH_3 bei —5°, Krystalle aus W., F. 270° Zers. — *Monoamid*, $C_8H_{17}O_6N$, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Krystalle aus A. + Ae., F. 144°, $[\alpha]_D^{18} = -20°$ (W.; c = 1,4). — *2.5-Dimethyl-4-glucozuckersäurebismethylamid*, $C_{10}H_{20}O_5N_2$, aus XVIII u. $CH_3 \cdot NH_2$ in Methanol. Krystalle aus A., F. 221°, $[\alpha]_D^{18} = -13,5°$ (W.; c = 2,5). — *2.3.5-Trimethyl-4-desoxyglucozuckersäuredimethylester*, $C_{11}H_{20}O_7$ (XVII), aus XVIII mit Ag_2O u. CH_3J. Fl., $Kp._{0,05}$ 130°, $n_D^{23} = 1,4406$, $[\alpha]_D^{22} = -8°$ (W.; c = 2,3). — *2.3.5-Trimethyl-4-desoxyglucozuckersäurebismethylamid*, $C_{11}H_{22}O_5N_2$ (XVI), aus XVII u. $CH_3 \cdot NH_2$ in Methanol. Krystalle aus Aceton, F. 168°, $[\alpha]_D^{20} = -10,5°$ (W.; c = 3,3). — *2.5-Dimethyl-4-desoxyglucozuckersäure*, $C_8H_{14}O_7$ (XV), aus XVIII beim Erhitzen mit nNaOH auf 55°, Krystalle aus Aceton oder Aceton + Ae., $[\alpha]_D^{18} = -22°$ (Anfangswert in W.; c = 1,3), ±0° (nach 14 Wochen). Reagiert saner gegen

Kongorotpapier. Geht beim Erhitzen über den F. oder durch Sublimation unter 0,01 mm in **XIV** über. — Beim Erwärmen einer Lsg. von **VII** in 0,1nNaOH (λ = 3010 Å) auf 60° u. nachfolgendem Behandeln mit 0,1nH_2SO_4 entsteht **XIII** (λ = 2900 Å in verd. NaOH, ε = ca. 3500, c = 10 mg in 100 ccm). Durch Dest. der teilweise krystallinen Mutterlaugen im Vakuum bei 200—230° unter 0,03 m ließ sich eine *Verb.* $C_8H_{10}O_6$ (blaßgelbe Krystalle aus W., F. 266° Zers.) gewinnen, die in 50%ig. A. ein Maximum der Lichtabsorption bei 3010 Å (ε = ca. 24 000, c = 1 mg in 100 ccm) zeigt; die Bande wandert auf Zusatz von NaOH nach λ = 2920 Å. Die Analyse u. die Ergebnisse der Absorptionsmessungen lassen vermuten, daß diese Verb. aus **VII** durch Bldg. einer Doppelbindung zwischen den C-Atomen 2 u. 3 hervorgegangen ist. (J. chem. Soc. [London] **1944**. 510—17. Okt. Birmingham, Edgbaston, Univ.) Hillger

F. Smith, *Lactone der Glucozuckersäure.* II. Mitt. *2.3.5- und 2.4.5-Trimethylglucosaccharolactone.* (Vgl. vorst. Ref.). Das von Sohst u. Tollens (Liebigs Ann. Chem. **245**. [1888.] 1. 19) aus Glucose mit HNO_3 über die Glucozuckersäure dargestellte *Saccharolacton*, F. 133°, das von Rehorst u. Scholz (Ber. dtsch. chem. Ges. **69**. [1936.] 524; C. **1936**. I. 4556) als *Glucosaccharo-3.6-lacton* (**I**) angesprochen worden war, erwies sich als Gemisch von **I** mit *Glucosaccharo-1.4-lacton* (**II**), da bei seiner Methylierung neben anderen Prodd. ein Gemisch der Trimethyläthermethylester von **I** u. **II** erhalten wurde. — Aus dem Gemisch der Prodd. der Methylierung von Saccharolacton mit CH_3J u. Ag_2O in Ggw. von Aceton (J. chem. Soc. [London] **1944**. 514; vgl. vorst. Ref.) wurde nach Abtrennung von Dimethyloxalat u. *2.5-Dimethyl-Δ^4-glucosaccharo-3.6-lacton-1-methylester* (**III**), F. 89°, eine blaßgelbe Fl. erhalten. Ihre fraktionierte Dest. bei 0,02 mm lieferte neben **III** u. anderen Prodd. *inakt. Dimethoxyerythrobernsteinsäuredimethylester* (*Dimethylmesoweinsäuredimethylester*), $C_8H_{14}O_6$ (**IV**), Krystalle aus Ae., F. 68°, *2.3.5-Trimethylglucosaccharo-1.4-lacton-6-methylester*, $C_{10}H_{16}O_7$ (**V**), Krystalle aus Ae., F. 78°, $[\alpha]_D^{18}$ = —10° (W.; c = 7) u. *2.4.5-Trimethylglucosaccharo-3.6-lacton-1-methylester* (**VI**). — **IV** wurde mit methylalkohol. NH_3 bei —5° (2 Tage) übergeführt in *Dimethylmesotartramid*, $C_8H_{12}O_4N_2$, F. 257°. — Behandlung von **V** mit methylalkohol. NH_3 ergab *2.3.5-Trimethylzuckersäureamid*, $C_9H_{18}O_6N_2$, Krystalle aus A., F. 213° Zers., $[\alpha]_D^{17}$ = +18° (W.; c = 2); die Prüfung auf das Vorliegen eines α-Oxyamids nach Weerman (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **36**. [1917.] 16) fiel negativ aus. — Die **VI** enthaltende Fraktion lieferte mit methylalkohol. NH_3 bei —5° (2 Tage) *2.4.5-Trimethylzuckersäureamid*, Krystalle aus A., F. 194°, $[\alpha]_D^{18}$ = +21° (W.; c = 1), Weerman-Test negativ. — Synthese von **V**: Aus Glucose mit 1%ig. methylalkohol. HCl dargestelltes Methylglucofuranosid gibt mit Tritylchlorid in Pyridin *6-Tritylmethylglucofuranosid*, $C_{26}H_{28}O_5$, hartes Glas, das bei Methylierung erst mit Methylsulfat + NaOH u. dann mit CH_3J u. Ag_2O übergeht in *2.3.5-Trimethyl-6-tritylmethylglucofuranosid*, $C_{29}H_{34}O_6$, blaßgelber glasiger Körper. Daraus mit HCl in Ae. *2.3.5-Trimethylmethylglucofuranosid*, $C_{10}H_{20}O_6$ (**VII**), $Kp._{0,01}$ 120° (Badtemp.), n_D^{22} = 1,4540, $[\alpha]_D^{19}$ = —11° (W.; c = 2), das mit 0,5nH_2SO_4 bei 100° *2.3.5-Trimethylglucose*, $C_9H_{18}O_6$ (**VIII**) ergibt, $Kp._{0,02}$ 140° (Badtemp.), n_D^{16} = 1,4690, $[\alpha]_D^{15}$ = +17° (W.; c = 2). — *2.3.5-Trimethyl-γ-gluconolacton*, $C_9H_{16}O_6$, aus **VIII** mit Br in W. bei Ggw. von Pb-Carbonat, $Kp._{0,05}$ 140° (Badtemp.), n_D^{17} = 1,4650, $[\alpha]_D^{18}$ = +62° (Anfangswert) → +59° (9 Tage) → +54° (47 Tage; Mutarotation noch nicht beendet; W.; c = 2); gibt mit Phenylhydrazin *2.3.5-Trimethylgluconsäurephenylhydrazid*, $C_{15}H_{24}O_6N_2$, Krystalle aus A., F. 156°, $[\alpha]_D^{16}$ = +32° (Methanol; c = 0,4). — **V**, aus **VII** oder **VIII** durch Oxydation zu 2.3.5-Trimethylzuckersäure, deren Veresterung mit sd. 1%ig. methylalkohol. HCl u. folgende Destillation. (J. chem. Soc. [London] **1944**. 571—74. Nov. Birmingham 15, Edgbaston, Univ.) Behrle

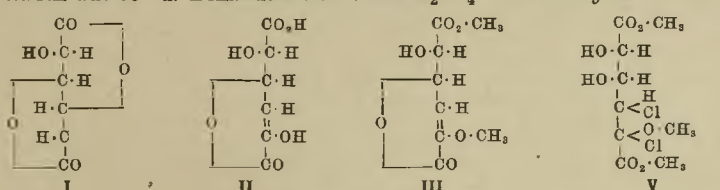


D. Heslop und **F. Smith**, *Lactone der Mannozuckersäure.* II. Mitt. *Synthese von 2.3.5-Trimethylmannozuckersäurediamid.* (I. vgl. Haworth, Heslop, Salt u. Smith, J. chem. Soc. [London] **1944**. 217; C. **1945**. I. 882.) Die Konst. des bei der Methylierung von Mannosacharo-1.4; 3.6-dilacton als Hauptprod. entstehenden *2.3.5-Trimethylmannosaccharolactonmethylesters* (I. Mitt.) wird dadurch erhärtet, daß das aus ihm gebildete *2.3.5-Trimethylmannozuckersäurediamid* (**I**) ident. ist mit dem durch nachstehende Folge von Rkk. synthet. erhaltenen. — *6-Trityl-α-methyl-d-mannofuranosid*, $C_{26}H_{28}O_6$, aus α-Methylmannofuranosid u. $(C_6H_5)_3CCl$ in Pyridin, glasig, $[\alpha]_D^{17}$ = +40° (Chlf.; c = 2). Daraus mit CH_3J u. Ag_2O *2.3.5-Trimethyl-6-trityl-α-methyl-d-mannofuranosid*, $C_{29}H_{34}O_6$, viscoser Sirup, $[\alpha]_D^{16}$ = +19° (Chlf.; c = 2). Gibt mit HCl in Ae. *2.3.5-*

Trimethyl-α-methyl-d-mannofuranosid, $C_{10}H_{20}O_6$, bewegliche Fl., Kp.$_{0,03}$ 115—120° (Badtemp.), $n_D^{16} = 1{,}4580$, $[\alpha]_D^{18} = +54°$ (W.; c = 1). Hydrolyse mit 0,1n H_2SO_4 bei 100°, Oxydation der 2.3.5-Trimethylmannose mit Br in W. u. Erwärmen auf 70 bis 80° liefert *2.3.5-Trimethyl-γ-mannonolacton*, $C_9H_{16}O_6$ (II), Krystalle aus A. + PAe., F. 118°, $[\alpha]_D^{18} = +67°$ (Anfangswert) → +63,5° (22 Tage; Mutarotation noch nicht beendet; W.; c = 1). Das durch Erwärmen mit NaOH erhaltene Na-Salz zeigte $[\alpha]_D^{18} = -27°$ u. nach Ansäuern der Lsg. $[\alpha]_D^{18} = -31°$. — *2.3.5-Trimethylmannonsäureamid*, $C_9H_{19}O_6N$, aus II mit methylalkohol. NH_3 bei —5° (2 Tage), Krystalle aus A. oder A. + Aceton, F. 162°, $[\alpha]_D^{18} = +28°$ (W.; c = 1). — *2.3.5-Trimethylmannozuckersäuredimethylester*, $C_{11}H_{20}O_8$, aus II mit HNO_3 (D. 1,42) erst bei 50°, dann bei 85—95° u. Verestern mit sd. 1%ig. methylalkohol. HCl, Kp.$_{0,07}$ 160° (Badtemp.), $n_D^{17} = 1{,}4465$, $[\alpha]_D^{15} = -21°$ (Methanol; c = 0,8). Daraus mit methylalkohol. NH_3 bei —5° (4 Tage) I, $C_8H_{18}O_6N_2$, Krystalle aus W., F. 258° Zers,. $[\alpha]_D^{18} = -39°$ (W.; c = 0,6). (J. chem. Soc. [London] 1944. 574—76. Nov. Univ., Edgbaston, Birmingham.)

Behrle

D. Heslop und F. Smith, *Lactone der Mannozuckersäure*. III. Mitt. *Isomerisation von Mannosaccharodilacton mit Alkali*. (II. vgl. vorst. Ref.) Das von Haworth, Heslop, Salt u. Smith (C. **1945**. I. 882) dargestellte *Mannosaccharo-1.4; 3.6-dilacton* (I) zeigt in W. kein selektives Absorptionsspektr.; dieses tritt aber beim Behandeln mit NaOH auf (s. unten). Die Rk. von I mit J in NaOH ergibt unter Verbrauch von ca. 4 Grammatomen J geringe Mengen Jodoform. Behandeln von I mit 3 Äquivalenten $NaOCH_3$ in Methanol liefert das nicht rein erhaltene *Na-Deriv. von* II, blaßgelber Körper, der in W. u. NaOH ungefähr dasselbe Absorptionsspektr. zeigt wie II (s. unten), $[\alpha]_D = +1°$ (Anfangswert) → +20° (4 Tage; konstant für einen Tag; W.; c = 2). Der daraus mit methylalkohol. HCl gewonnene Sirup (unreines II) gab wie reines II bei der Ozonolyse Oxalsäure u. *Erythruronsäure*, OHC·CH(OH)·CH(OH)·CO_2H, sirupös, die sich mit Brom in W. zu *Mesoweinsäure* (*Dioxyerythrobernsteinsäure*) oxydieren ließ. Letztere wurde als der charakterist. Dimethylester u. als *Diamid*, $C_4H_8O_4N_2$, Krystalle aus verd. A., F. 184° Zers., identifiziert. — (*Enolform von*) *5-Keto-4-desoxymannosaccharo-3.6-lacton*, $C_6H_8O_6$ (II), durch kurze Einw. von 6 Äquivalenten 0,5n$NaOCH_3$-Lsg. u. Neutralisation mit methylalkohol. HCl, Krystalle mit 1 H_2O aus Essigester oder Ae. + A., F. 82°, $[\alpha]_D^{18} = -48°$ (Anfangswert) → +15° (Endwert nach 11 Tagen; W.; c = 1). Schmilzt wasserfrei bei 142° u. zeigt dann $[\alpha]_D^{17} = -53°$ (Anfangswert) < +15,5° (Endwert nach 10 Tagen; W.; c = 2). Das Absorptionsspektr. in W. weist bei λ 2290 Å eine starke Bande auf, die auf Zugabe von NaOH bei λ 2650 Å liegt. Titration des Hydrats von II in Methylalkohol mit Diazomethan in Ae. bei 0° führt zu *5-Methyl-Δ⁴-mannosaccharo-3.6-lacton-1-methylester*, $C_8H_{10}O_6$ (III), Sirup, $[\alpha]_D^{18} = -30°$ (W.; c = 0,9), zeigt in W. eine Bande bei λ 2290 Å, in NaOH aber keine selektive Absorption mehr; red. nicht Fehlingsche Lösung. — *2.5-Dimethyl-Δ⁴-mannosaccharo-3.6-lacton-1-methylester*, $C_9H_{12}O_6$ (IV), aus III mit CH_3J u. Ag_2O in Aceton, Krystalle aus Ae., F. 58°, $[\alpha]_D^{18} = -40°$ (W.; c = 4), zeigt in W. die Bande bei 2290 Å, die auf Zusatz von NaOH ebenfalls verschwindet. Gibt beim Erwärmen mit 1n NaOH auf 60° u. Behandeln mit verd. H_2SO_4 *2.5-Dimethyl-Δ⁴-mannosaccharo-*



I II III V

lacton, $C_8H_{10}O_6$, amorph. Ozonolyse von IV führt zu Oxalsäure u. *3-Methyl-d-erythruronsäure*, deren Ba-Salz einen blaßgelben glasigen Körper darstellt u. bei Oxydation mit Br in W. u. Verestern mit sd. methylalkohol. HCl übergeht in *2-Oxy-3-methoxy-d-erythruronsäuremethylester*, $C_7H_{12}O_6$, bewegliche Fl., Kp.$_{0,05}$ 120° (Badtemp.), $n_D^{17} = 1{,}4414$. Daraus mit methylalkohol. CH_3NH_2 *2-Oxy-3-d-erythruronsäure-bis-*[*methylamid*], $C_7H_{14}O_4N_2$, Krystalle aus Essigester, F. 135°, $[\alpha]_D^{17} = +105°$ (W.; c = 2). — *Methylester von* II, $C_7H_{10}O_6$, aus I mit 3 Äquivalenten $NaOCH_3$-Lsg. u. Neutralisation mit methylalkohol. HCl unter bestimmten Bedingungen (machmal wurde hierbei II erhalten), Krystalle aus A. + Ae., F. 111°, $[\alpha]_D^{17} = -41{,}3°$ (Anfangswert) → +8° (70 Stdn.), zeigt in W. u. NaOH dasselbe Absorptionsspektr. wie II. Gibt in Methanol mit überschüssigem äther. Diazomethan bei 0° ein *Dimethylderiv.*, $C_8H_{10}O_6$, Sirup, $[\alpha]_D^{17} = -29{,}5°$ (W.; c = 1), das in W. eine Bande bei 2290 Å zeigt, die auf Zusatz

von NaOH verschwindet. — Kurzes Aufbewahren von **II** in Chlorwasser u. Veresterung erst mit sd. 2%ig. methylalkohol. HCl, dann mit Diazomethan in Ae. liefert neben anderen Prodd. *4.5-Dichlor-2.3-dioxy-5-methoxyadipinsäuredimethylester*, $C_9H_{14}O_7Cl_2$ (**V**), Krystalle aus W., F. 127°, $[\alpha]_D^{20} = -13°$ (A.; c = 1); *freie Säure*, $C_7H_{10}O_7Cl_2$, fl. — *4.5-Dichlor-2.3-dioxy-5-methoxyadipinsäure-6-methylester-1-amid*, aus **II** u. methylalkohol. NH_3 bei —5° (3 Tage), Krystalle aus Aceton oder W., F. 197°, $[\alpha]_D^{19} = -20°$ (W.; c = 2). — *4.5-Dichlor-2* (oder *3*)*-oxy-3*(oder *2*)*-5-dimethoxyadipinsäuredimethylester*, $C_{10}H_{16}O_7Cl_2$, aus **V** mit CH_3J u. Ag_2O in Aceton, F. 116°, $[\alpha]_D^{18} = +15°$ (Methanol; c = 2). (J. chem. Soc. [London] **1944**. 577—84. Nov.) Behrle

M. Stacey und **P. I. Wilson**, *Synthese von Uronsäuren*. III. Mitt. *d-Mannuronsäure*. (II. vgl. Smith, Stacey u. Wilson, J. chem. Soc. [London] **1944**. 131; C. **1944**. II. 1063).) *2.3.4-Triacetyl-α-methylmannosid*, $C_{13}H_{20}O_9$, aus dem 6-Tritylderiv., Krystalle (aus Aceton + Ae.), F. 97°, $[\alpha]_D^{20} = +55°$ (Chlf.; c = 1). Gibt mit $KMnO_4$ in Aceton u. wss. Essigsäure *2.3.4-Triacetyl-α-methylmannuronosid*, $C_{13}H_{18}O_{10}$ (**I**), gelber Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +41°$ (Chlf.; c = 1). — *α-Methylmannuronosidlacton*, $C_7H_{10}O_6$, beim Kochen von **I** mit 1%ig. methylalkohol. HCl (3 Stdn.), Krystalle aus Methanol, F. 186°, $[\alpha]_D^{20} = +80°$ (W.; c = 1). — *α-Methylmannuronosid*, aus **I** in Aceton mit gesätt. Barytwasser, Sirup, $[\alpha]_D^{20} = +70°$ (W.; c = 1). $3^1/_2$std. Erhitzen mit 0,5n H_2SO_4 auf 100° ergibt *d-Mannuronsäure* als Sirup, aus dem *β-d-Mannuronolacton*. $C_6H_8O_6$, F. 143—144°, krystallisierte. Oxydation der Mutterlaugen mit Bromwasser ergab Mannosaccharodilacton, was erwies, daß in ihnen ein Gemisch von d-Mannuronsäure u. ihrem Lacton vorlag. (J. chem. Soc. [London] **1944**. 587—88. Nov. Univ., Edgbaston, Birmingham.) Behrle

E. Rietz und **W. D. Maclay**, *Darstellung von d-Galakturonsäure aus Pektin*. In 74—80% Ausbeute wird *d-Galakturonsäure* aus Apfel- oder Citruspektin des Handels erhalten durch 10tägiges Stehenlassen der Suspension in W. mit Pectinol 46 AP (Röhm u. Haas, Pectinol 46 AP, standardisiert mit Diatomeenerde) bei durch 3n NaOH auf 3,7 adjustiertem p_H bei 30° unter Bedecken der Oberfläche mit Toluol. (J. Amer. chem. Soc. **65**. 1242—43. Juni 1943. Albany, Calif.) Behrle

J. H. Simons und **Edward O. Ramler**, *Herstellung und Eigenschaften einiger neuer Trifluormethylverbindungen*. Die Vff. haben Trifluoracetylchlorid u. -bromid durch Einw. von PCl_3 bzw. PBr_3 auf das Ba-Salz der Trifluoressigsäure hergestellt. Verss., auf dem gleichen Wege zum Trifluoracetyljodid zu gelangen, schlugen fehl. Diese Verb. wird wahrscheinlich durch Umsetzung des Chlorids mit HJ erhältlich sein. Das Chlorid geht nach der Friedel-Crafts-Rk. mit Bzl. in Ggw. von $AlCl_3$ in Trifluoracetophenon über. — Pentafluorphenyläthan wird voraussichtlich aus 1.1.1-Trifluor-2.2-dichlor-2-phenyläthan u. HgF oder AgF entstehen; mit SbF_3 gelingt die Rk. überraschenderweise nicht. — Auch die Grignardsche Meth. zeigt in einem Falle insofern ein unerwartetes Ergebnis, als m-Brombenzotrifluorid mit Mg in Ae. u. Dimethylsulfat eine Ausbeute von 65% Benzotrifluorid u. nur 9% Methylbenzotrifluorid liefert. — Die Vff. haben ferner festgestellt, daß Ce-Nitrat als qualitatives Reagens für F-Ionen benutzt werden kann.

Versuche: *Trifluoracetylchlorid*, C_2OClF_3, aus Ba-Trifluoracetat u. PCl_3, Gas, Kp. —27°, F. —146° (*Amid*, F. 74—75°). — *Trifluoracetylbromid*, C_2OBrF_3, aus Ba-Trifluoracetat u. PBr_3, Gas, Kp. —5°, F. —136°. — *Trifluoracetophenon*, durch Einleiten von Trifluoracetylchlorid in ein Gemisch von Bzl., $AlCl_3$ u. CS_2 bei 5°, $Kp._{730}$ 152°, F. —40° (*2.4-Dinitrophenylhydrazon*, F. 94,5—95,5°). — *1.1.1-Trifluor-2.2-dichlor-2-phenyläthan*, $C_8H_5Cl_2F_3$, durch 3std. Erhitzen des vorigen mit PCl_5 auf 175°, $Kp._{37}$ 89—90°. — *Diphenyltrifluormethylcarbinol*, $C_{14}H_{11}OF_3$, aus dem vorigen u. Phenylmagnesiumbromid in Ae., F. 74—74,5°. — *m-Brombenzotrifluorid*, durch Erwärmen von Benzotrifluorid mit Br in Ggw. von wenig Fe-Pulver, Kp. 151—152°. — *3.4-Dibrombenzotrifluorid*, durch Erhitzen von Benzotrifluorid mit Br in Ggw. von viel Fe-Pulver, $Kp._{25}$ 102—104°. — *m-Methylbenzotrifluorid*, durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Reaktionsprod. aus m-Brombenzotrifluorid u. Mg in Ggw. von Ae., $Kp._{734}$ 127°. — Aus einer wss. Lsg. von KF wird durch Zusatz einer wss. Lsg. von Ce-Nitrat in Ggw. von Essigsäure ein milchweißer, gelatinöser Nd. von Ce-Fluorid erhalten, der unlösl. in Essigsäure, aber lösl. in starken Mineralsäuren ist. Die Rk. ist auch in Ggw. von Cl-, Br-, J- u. CN-Ionen durchführbar. (J. Amer. chem. Soc. **65**. 389—92. März 1943. Pennsylvania State Coll.) Nouvel

Charles L. Thomas, **James Hoekstra** und **John T. Pinkston**, *Kohlenwasserstoffreaktionen in Gegenwart von vercrackenden Katalysatoren*. IV. Mitt. *Entfernen von Seitenketten bei aromatischen Kohlenwasserstoffen*. (III. vgl. Bloch u. Thomas, C. **1945**. II. 466). Während des Vercrackens von *Äthylbenzol* (**I**), *Cumol* (**II**), *n-Butylbenzol* (**III**)

u. eines techn. Isomerengemischs von *Amylbenzolen* (IV) bei 400—500° in Ggw. von SiO_2-Al_2O_3 (bei I—III) oder SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2 (bei IV) unter Atmosphärendruck wurden mit Leichtigkeit u. großer Selektivität *Bzl.* (zu über 90% des umgesetzten KW-stoffs) u. die entsprechenden Alkene erhalten. Die Reihenfolge abnehmender Susceptibilität für Vercracken ist II, IV, III, während I fast gar nicht angegriffen wird. Bei III waren auch geringe Mengen an Butanen entstanden. Im Gegensatz zu den Befunden beim therm. Vercracken wurden hier beim katalyt. Vercracken weder Toluol noch Styrol unter den Reaktionsprodd. gefunden. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1694—96. Okt. 1944. Chicago, Ill., Universal Oil Prod. Co.) Behrle

M. J. S. Dewar, *Einige Derivate von Diphenylguanidinen.* Auf Grund früherer Unterss. wurde vermutet, daß Diphenylguanidinderivv. mit einem zweiten bas. Zentrum im Mol. besondere pharmakol. Eigg. aufweisen würden. Drei derartige Verbb. wurden durch Kondensation eines geeigneten Diphenylmethylisothioharnstoffs mit *γ-Diäthylaminopropylamin* hergestellt. Die für die Synthesen erforderlichen Isothioharnstoffe wurden aus den entsprechenden Thioharnstoffen u. *Dimethylsulfat* gewonnen (Deck u. Dains, J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 4986). — *N'.N''-Diphenyl-N-[γ-diäthylaminopropyl]-guanidin*, aus Diphenylmethylisothioharnstoff u. γ-Diäthylaminopropylamin in sd. Xylol. *Oxalat*, $C_{20}H_{28}N_4 + 2C_2H_2O_4 + H_2O$, Nadeln aus A., F. 99°. *Pikrolonat*, $C_{20}H_{28}N_4 + 2C_{10}H_8O_5N_4 + H_2O$, orangefarbene Krystalle aus A., F. 111° Zers. — *Dianisylmethylisothioharnstoff*, $C_{16}H_{18}O_2N_2S$, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 84—85°. — *Bis-[4-chlorphenyl]-methylisothioharnstoff*, $C_{14}H_{12}N_2Cl_2S$, Nadeln aus Ae. + PAe., F. 133°. — *N'.N''-Dianisyl-N-[γ-diäthylaminopropyl]-guanidinoxalat*, $C_{22}H_{32}O_2N_4 + 2C_2H_2O_4 + 3H_2O$, rhomb. Krystalle (F. 100—105°) oder blaßgelbe Prismen (F. 150°; Zers.) aus A.; *Hydrochlorid*, $C_{22}H_{32}O_2N_4 + 2HCl + {}^1/_2H_2O$, hygroskop. gummiartige Masse. — *N.N'-Bis-[4-chlorphenyl]-N-[γ-diäthylaminopropyl]-guanidinoxalat*, $C_{20}H_{26}N_4Cl_2 + 2C_2H_2O_4 + {}^1/_2H_2O$, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 166—168° Zers.; *Hydrochlorid*, $C_{20}H_{26}N_4Cl_2 + 2HCl + {}^1/_2H_2O$, stark hygroskop. gummiartige Masse. (J. chem. Soc. [London] 1944. 534. Okt. Oxford, Univ.) Hillger

Marston T. Bogert und **William C. Stickler**, *Arsenhaltige Guanidinverbindungen.* Vff. stellten *N-Guanylsulfanilsäure*, $H_2NC(=NH)NHC_6H_4SO_3H$ (I), aus Sulfanilsäure u. Cyanamid her (vgl. Bull. Soc. Chim. ind. [2] 49. [1888.] 41); ferner eine Reihe arsenhaltiger Guanidinverbb., u. zwar *N-Guanylarsanilsäure*, $H_2NC(=NH)NHC_6H_4AsO_3H_2$ (II), aus Arsanilsäure u. Cyanamid, prismat. Krystalle, die 1 Mol H_2O enthielten. Aus II die *p-Ureidophenylarsinsäure*, $NH_2CONH{\cdot}C_6H_4AsO_3H_2$ (III); ferner *4.4'-Diguanidinoarsenobenzol* $[NH_2C(=NH)NHC_6H_4As]_2$ (IV) durch Red. von II. (Science [New York] [N.S.] 100. 526—27. 8/12. 1944. Columbia Univ., Organic Chem. Labor.) Rothmann

Frank Kipnis, **Nathan Weiner** und **Paul E. Spoerri**, *p-Toluolsulfonamide.* Die nachstehend beschriebenen p-Tosylamide wurden aus den Aminen mit $p\text{-}CH_3{\cdot}C_6H_4{\cdot}SO_2Cl$ in Pyridin in Krystallen erhalten, nämlich das *N-[6-Nitro-2-methylphenyl]*-, $C_{14}H_{14}O_4N_2S$, F. 121,5—123,5°, korr.; *N-[6-Nitro-2.4-dimethylphenyl]*-, $C_{15}H_{16}O_4N_2S$, F. 133,5—135,5°, korr.; u. das *N-[3.4-Dimethylphenyl]-p-toluolsulfonamid*, $C_{15}H_{17}O_2NS$, F. 144,5—145,0°, korr. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1989. Nov. 1944. Richmond Hill 18, N. Y., Endo Prod. Inc., Res. Labor.; Brooklyn 2, N. Y., Polytechn. Inst. of Brooklyn.) Behrle

C. M. Suter und **William E. Truce**, *Sulfonierung der Phenylpropylene.* In Fortsetzung früherer Unterss. (zuletzt Suter u. Bordwell, J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 507) wird die Sulfonierung der 3 Phenylpropylene beschrieben. — Die bei 5—20° gut vor sich gehende Sulfonierung von *α-Methylstyrol* (I) mit ca. 1,8 Mol SO_3 + Dioxan in Äthylenchlorid liefert als Hauptbestandteil *2-Phenylpropen-1.3-disulfonsäure* (II), isoliert als Ba-Salz $C_9H_8O_6S_2Ba$ u. charakterisiert als *S-4-Chlorbenzylthiuroniumsalz*, $C_{25}H_{28}O_6N_4Cl_2S_4 = [C_6H_5{\cdot}C(CH_2{\cdot}SO_3){:}CH{\cdot}SO_3](ClC_6H_4{\cdot}CH_2{\cdot}SCN_2H_4)_2$, Krystalle aus verd. A. oder Methanol, F. 215—217°. Bei teilweisem Ersatz von Äthylenchlorid durch CCl_4 als Lösungsm. entsteht das *Dioxansalz von* II, $C_6H_5{\cdot}C(CH_2{\cdot}SO_3H){:}CH{\cdot}SO_3H$; $C_4H_8O_2$, hygroskop. krystallisierte M.; *Na-Salz von* II, $C_9H_8O_6S_2Na_2$, Krystalle aus W. — *2-Phenylpropen-1.3-disulfonamid*, $C_9H_{12}O_4N_2S_2$, aus dem Dioxansalz von II mit PCl_5 u. Äthylenchlorid (3 Stdn. Kochen) u. Behandeln des Reaktionsprod. mit fl. NH_3, Krystalle aus W., F. 197—200°. — Das aus symm. Dichloraceton u. C_6H_5 MgBr nach Bayer u. Co. (D. R. P. 168 941) hergestellte *1.3-Dichlor-2-oxy-2-phenylpropan* geht bei 60std. Erhitzen mit wss. Na_2SO_3 über in das *Na-Salz der 2-Oxy-2-phenylpropan-1.3-disulfonsäure*, $C_9H_{10}O_7S_2Na_2$ (III), Krystalle aus verd. A.; *S-4-Chlorbenzylthiuroniumsalz*, $(ClC_6H_4{\cdot}CH_2{\cdot}SCN_2H_4)_2[C_6H_5{\cdot}CH(OH)(CH_2{\cdot}SO_3)_2]$, F. 164—166°. Die Dehydratation von III durch 10std. Erwärmen in Acetanhydrid fast bis zum Kp. oder mit PCl_5 + $POCl_3$ auf 75° (4 Stdn.) liefert II. — *Allylbenzol* wird durch SO_3 + Dioxan in Äthylenchlorid bei 10—20° leicht sulfoniert; es schied sich bei der Hydrolyse

des Sulfonierungsgemischs mit Barytwasser in ca. 48% Ausbeute das Ba-Salz eines Oxysulfonats ab, während aus dem Filtrat *3-Phenyl-2-propen-1-sulfonsäure* (IV) (s. u.) erhalten werden konnte. Der größere Teil des verbleibenden Materials ließ sich nicht durch fraktionierte Krystallisation reinigen. Als ziemlich beständiges Zwischenprod. der Hydrolyse ist wohl das Ba-Salz der β-Benzyläthionsäure, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot SO_3) \cdot CH_2 \cdot SO_3]Ba$, anzusprechen. Das Verh. von durch Behandeln von *3-Brom-2-oxy-1-phenylpropan* (aus Allylbenzol mit wss. Br + KBr) mit wss. Na_2SO_3 auf dem Dampfbad (2 Tage) gewonnenem *Na-Salz der 2-Oxy-3-phenylpropan-1-sulfonsäure*, $C_9H_{11}O_4SNa$ (V), Krystalle aus W., erwies sich als ident. mit dem des bei der Sulfonierung von Allylbenzol erhaltenen Oxysulfonats. Letzteres lieferte mit PCl_5 in Äthylenchlorid auf dem Dampfbad (12 Stdn.) u. Behandeln mit fl. NH_3 ein *3-Phenylpropen-1-sulfonamid*, $C_9H_{11}O_2NS$, Krystalle aus W., F. 65—67°, das nicht ident. war mit dem *3-Phenylpropen-1-sulfonamid*, $C_9H_{11}O_2NS$, vom F. 126—127°, das nach obigem Verf. aus IV dargestellt war. Sowohl synthet. wie aus Allylbenzol erhaltene 2-Oxy-3-phenylpropan-1-sulfonsäure lieferten ein *S-4-Chlorbenzylthiuroniumsalz*, $C_{17}H_{21}O_4N_2ClS_2$, Krystalle aus W. F. 158—159°, u. beim 1std. Erhitzen des Na-Salzes mit Acetanhydrid auf 120° das *Na-Salz der 2-Acetoxy-3-phenylpropan-1-sulfonsäure*, $C_{11}H_{13}O_5SNa$, Krystalle aus A. + Ae., F. 172—174°, das beim Erhitzen auf 210—215° (90 Min.) neben Essigsäure IV lieferte als *Na-Salz*, $C_9H_9O_3SNa$, Krystalle, das auch aus Cinnamylchlorid u. Na_2SO_3 synthetisiert wurde; *S-4-Chlorbenzylthiuroniumsalz*, $C_{17}H_{19}O_3N_2ClS_2$, Krystalle aus W., F. 196—198°. — Sulfonierung von *Propenylbenzol* mit SO_3-Dioxan in Äthylenchlorid bei 15—20° ergab *1-Phenyl-1-propen-2-sulfonsäure* (V) in prakt. theoret. Ausbeute als *Ba-Salz*, wasserhaltige Krystalle aus W., die mit $KMnO_4$ zu Benzoesäure oxydierbar waren. Das *Na-Salz von* V, $C_9H_9O_3SNa$, lieferte beim Erhitzen auf 230° *Propenylbenzol*. — *S-4-Chlorbenzylthiuroniumsalz von* V, $C_{17}H_{19}O_3N_2ClS_2$, Krystalle aus W., F. 162—163°. — *1-Phenyl-1-propen-2-sulfonamid*, $C_9H_{11}O_2NS$ (VI), Krystalle aus Äthylenchlorid + Ligroin, F. 138—139°. — *2-Brom-1-oxy-1-phenylpropan* ergab bei 36std. Erhitzen mit wss. Na_2SO_3 *1-Oxy-1-phenylpropan-2-sulfonsäure* (VII) als *Na-Salz*, $C_9H_{11}O_4SNa$, Krystalle aus A., die sich oberhalb 250° zers.; dieses war ebenfalls in VI überführbar. — *S-4-Chlorbenzylthiuroniumsalz von* VII, Krystalle aus verd. A., F. 184 bis 185°. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1105—09. Juli 1944. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) Behrle

H. A. Shonle und **A. M. VanArendonk**, *Unsymmetrische Diacylderivate des 4.4'-Diaminodiphenylsulfons.* Vff. berichten über die Darst. u. pharmakol. Unters. einer Reihe von unsymm. 4.4'-Diacylaminodiphenylsulfonen. Die Verbb. wurden an Mäusen geprüft, die mit hämolyt. Streptokokken (C 203) u. mit Pneumokokken vom Typ I infiziert waren, die erhaltenen Resultate sind bei den einzelnen Verbb. aufgeführt. Im Falle der Streptokokkeninfektionen diente Sulfanilamid, im Falle der Pneumokokkeninfektionen Sulfapyridin als Vergleichstest.

Versuche: *4.4'-Diaminodiphenylsulfon*, durch Oxydation von techn. Thioanilin nach Van Arendonk u. Kleiderer (C. **1941**. I. 2932). — *4-Acetylamino-4'-aminodiphenylsulfon*, aus 0,1 Mol des vorigen in 200 ccm Dioxan mit 0,1 Mol Acetanhydrid; nach kurzem Kochen wurde in mit HCl angesäuertes W. eingegossen, wobei 4.4'-Diacetylaminodiphenylsulfon ausfiel, u. das Filtrat mit NH_3 partiell neutralisiert. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank wurde das Monoacetylderiv., aus Methanol, F. 232 bis 233°, erhalten. In gleicher Weise wurden dargestellt: *4-Propionylamino-4'-aminodiphenylsulfon*, F. 201—202°, u. *4-Butyrylamino-4'-aminodiphenylsulfon*, F. 192—193°. — *4-Acetylamino-4'-propionylaminodiphenylsulfon*, aus 4-Acetylamino-4'-aminodiphenylsulfon in Pyridin mit Propionylchlorid, aus A., F. 227—228°. — Entsprechend vorigem wurden die folgenden Diacylderivv. der allg. Formel $RNH \cdot C_6H_4SO_2C_6H_4NHR'$ dargestellt (angegeben R u. R'). Bei Angabe der relativen Wirksamkeit (W.) bedeutet +++ größere, ++ etwa gleiche, + verringerte, ± geringe oder unsichere, 0 keine Wirksamkeit im Vgl. zur Kontrollsubstanz u. — Toxizität (Tod der Tiere vor Kontrolle). R = CH_3CO, R' = CH_3CH_2CO, F. 227—228°, W. gegen Streptococcus (S) +++, gegen Pneumococcus (P) ++; R = CH_3CO, R' = $CH_3(CH_2)_2CO$, F. 223,4°, W. gegen S +++, gegen P +; R = CH_3CO, R' = $CH_3(CH_2)_4CO$, F. 197—198°, W. gegen S +, gegen P +; R = CH_3CO, R' = $CH_3(CH_2)_8CO$, F. 176—178°, W. gegen S 0, gegen P +; R = CH_3CO, R' = $CH_3(CH_2)_{10}CO$, F. 168—170°, W. gegen S 0, gegen P +; R = CH_3CO, R' = $CH_3(CH_2)_{12}CO$, F. 164—165°, W. gegen S 0, gegen P +; R = CH_3CO, R' = $CH_3(CH_2)_{14}CO$, F. 158—160°, W. gegen S 0, gegen P +; R = CH_3CO, R' = $CH_3(CH_2)_{16}CO$, F. 157—162°, W. gegen S +, gegen P +; R = CH_3CO, R' = $CH_3CH : CHCO$, F. 231—232°, W. gegen S +++, gegen P 0; R = CH_3CO, R' = $HOOC \cdot CH : CHCO$, F. 230—231°, W. gegen S ++, gegen P +; R = CH_3CO, R' = $(C_6H_5)CH : CHCO$, F. 180—181°, W. gegen S ++, gegen P 0; R = CH_3CO, R' =

$ClCH_2CO$, F. 214—215°, W. gegen S +++, gegen P +; R = *CH_3CO*, R' = *Cl_3CCO*, F. 268—270°; W. gegen S +++, gegen P +; R = *CH_3CO*, R' = *β-$(C_5H_4N)CO$*, F. 282 bis 283°, W. gegen S 0, gegen P +,; R = *CH_3CO*, R' = *C_6H_6CO*, F. 212—213°, W. gegen S 0, gegen P ±; R = *CH_3CO*, R' = *p-$(NO_2)C_6H_4CO$*, F. 239—240°, W. gegen S +, gegen P 0; R = *CH_3CO*, R' = *α-$(C_4H_3O)CO$*, F. 240—241°, W. gegen S 0, gegen P ±, R = *CH_3CH_2CO*, R' = *$CH_3(CH_2)_2\cdot CO$*, F. 201—202°, W. gegen S +++, gegen P +++; R = *CH_3CH_2CO*, R': *$HOOC\cdot CH$: $CH\cdot CO$*, F. 223—224°, W. gegen S +++, gegen P +; R = *CH_3CH_2CO*, R' = *$ClCH_2CO$*, F. 201—202°, W. gegen S +++, gegen P +; R = *$CH_3(CH_2)_2CO$*, R' = *$ClCH_2CO$*, F. 178—179°, W. gegen S +++, gegen P +; R = *H*, R' = *H*, W. gegen S +++, gegen P +++. *Sulfanilamid*, W. gegen S ++, gegen P 0; *Sulfapyridin*, W. gegen S 0, gegen P ++. (J. Amer. chem. Soc. **65**. 2375—77. Dez. 1943. Indianopolis, Ind., Billy Res. Labor.)

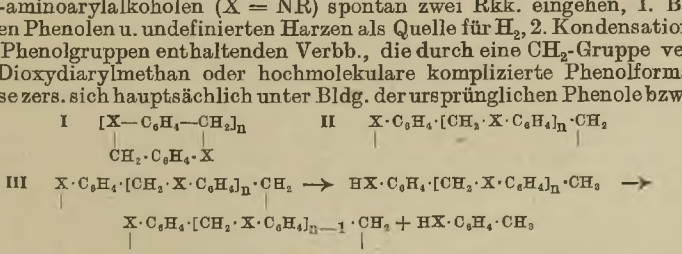
Schicke

Henry Gilman und **R. K. Abbott jr.**, *Thalliumsalze als Derivate von Sulfonsäuren.* Gegenüber der Charakterisierung der Sulfonsäuren mit p-Toluidin u. Phenylhydrazin (vgl. C. **1929. II.** 1793; Latimer u. Bost, C. **1939. I.** 392) bietet die Verwendung der Thalliumsalze große Vorteile. Es werden in quantitativer Ausbeute gut kryst. hochschmelzende Derivv. erhalten, die zudem der titrimetr. Best. zugänglich sind.

Versuche: Darst. der Salze aus freier Sulfonsäure oder aus den Na-Salzen mit Tl-Formiat. — *Tl-Sulfamat*, H_2O_3NSTl; F. 139—140°. — *Tl-Salz der o-Toluolsulfonsäure*, $C_7H_7O_3STl$; F. 213—216°. — *Tl-Salz der p-Toluolsulfonsäure*, $C_7H_7O_3STl$; F. 226—228°. — *Tl-Salz der p-Brombenzolsulfonsäure*, $C_6H_4O_3BrSTl$; F. 274—276°. — *Tl-Salz der m-Nitrobenzolsulfonsäure*, $C_6H_4O_5NSTl$; F. 307—309°.—*Tl-Salz der Sulfanilsäure*, $C_6H_6O_3NSTl$; F. 207—209°. — *Tl-Salz der 2-Bromtoluol-4-sulfonsäure*, $C_7H_6O_3BrSTl$; F. 220—222°. — *Tl-Salz der 2-Aminotoluol-4-sulfonsäure*, $C_7H_8O_3NSTl$; F. 101—103°. — *Tl-Salz der 2-Naphthochinon-4-sulfonsäure*, $C_{10}H_5O_5STl$; F. 228—232° Zers. — *Tl-Salz der d-Camphersulfonsäure*, $C_{10}H_{15}O_4STl$; F. 267—269°. — *Tl-Salz der 1.2.3.4-Tetramethylbenzol-5-sulfonsäure*, $C_{10}H_{13}O_3STl$; F. 260—262°; sehr leicht lösl. in W. — *Tl-Salz der 1.2.3.5-Tetramethylbenzol-4-sulfonsäure*, $C_{10}H_{13}O_3STl$; F. 283—285; mittlere Löslichkeit in W. — *Tl-Salz der 1.2.4.5-Tetramethylbenzol-3-sulfonsäure*, $C_{10}H_{13}O_3STl$; F. 340—341° Zers.; wenig lösl. in W. — *Tl-Salz der Pentamethylbenzolsulfonsäure*, $C_{11}H_{15}O_3STl$; F. 325—326°. — Wiedergewinnung der freien Sulfonsäuren aus den Tl-Salzen durch Ansäuern mit HCl. (J. Amer. chem. Soc. **65**. 123—24. Jan. 1943. Ames, Iowa, Iowa State Coll., Chem. Labor.)

Zopff

M. G. Barclay, A. Burawoy und **G. H. Thomson**, *Eine Methode zur Kernmethylierung phenolartiger Substanzen.* o- u. p-Oxyarylalkohole sowie -Oxyarylamine bilden beim Erhitzen auf 250° Anhydrooxyarylalkohol (**I**, X = O oder **II**, X = O), die gleich den Anhydro-4-aminoarylalkoholen (X = NR) spontan zwei Rkk. eingehen, 1. Bldg. von methylierten Phenolen u. undefinierten Harzen als Quelle für H_2, 2. Kondensation zu zwei oder mehr Phenolgruppen enthaltenden Verbb., die durch eine CH_2-Gruppe verbunden sind, wie Dioxydiarylmethan oder hochmolekulare komplizierte Phenolformaldehydharze. Diese zers. sich hauptsächlich unter Bldg. der ursprünglichen Phenole bzw. Amine.



3.5-Bisoxymethyl-p-kresol (vgl. v. Auwers, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**. [1907.] 2531) wurde eingehend untersucht. Beim Erhitzen auf hohe Temp. erfolgt Zers. zu *m-4-Xylenol*, *Mesitol*, *p-Kresol* u. *Formaldehyd*. In Ggw. von Alkalien, Alkali- oder Erdalkalisalzen, Alkaliboraten sowie von Oxyden wechselt die Ausbeute an m-4-Xylenol u. Mesitol u. liegt für letztere Verb. höher als beim Erhitzen ohne Katalysator. Mesitol wurde quantitativ bestimmt u. die Resultate sind in einer Tabelle wiedergegeben. Die Bldg. von Formaldehyd beruht auf der Zers. der intermediär entstandenen Kondensationsprodd. (s. Punkt 2). Die Bldg von Mesitol erfolgt in 2 Stufen aus 3.5-Bisoxymethyl-p-kresol: a) Bldg. der Anhydroverb. u. Zers. dieser zu 2.4-Dimethyl-6-(oxymethyl)-phenol, b) Bldg. von Anhydro-2.4-dimethyl-6-(oxymethyl)-phenol u. Zersetzung. 3.5-Bisoxymethyl-p-kresol u. p-Aminoarylalkohol verhalten sich analog u. liefern Anhydride (vgl. **III**), die bei hoher Temp. methylierte Phenole bzw. Amine u. H_2 abgebende Harze geben. Beide kondensieren zu hochmol. Verbb., die schnell in die Phenole bzw. Amine zerfallen. — *3.5-Bisoxymethyl-o-kresol* (Granger, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **24**. [1932.] 444) gibt in Ggw. von $Ca(OH)_2$ ein Gemisch von *2.4-* u. *2.5-Dimethylphenol*

sowie weniger Mesitol als bei dem entsprechenden p-Kresol. Es beruht dies auf dem großen Kondensationsbestreben. Dabei entsteht 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-5.5'-bisoxymethyldiphenylmethan. — Die Isolierung u. Reinigung der Oxymethyl- u. Aminomethylphenole ist schwierig u. mit viel Verlust verbunden. Man geht dabei am besten über die Formaldehydkondensationsprodd. u. erhitzt, eventuell unter Zusatz eines Katalysators. p-Kresol z. B. wird mit Formaldehyd in Ggw. von $Ca(OH)_2$ kondensiert, das Reaktionsgemisch destilliert. Das Destillat, m-4-Xylenol, p-Kresol u. Mesitol enthaltend, wird erneut mit Formaldehyd u. $Ca(OH)_2$ behandelt, wodurch bei Dest. 30% Mesitol erhalten werden. — Die Zersetzungsprodd. der folgenden Verbb. wurden untersucht: *3.5-Bisoxymethyl-p-kresol.* — *3-Oxymethyl-p-kresol,* Katalysator $Ca(OH)_2$. — *3-Piperidinomethyl-p-kresol,* Katalysator $Ca(OH)_2$. — *2.2'-Dioxy-5.5'-dimethyldiphenylmethan* (Na_2CO_3). — *4-Oxy-3.5-bis-(6-oxy-3-methylbenzyl)-toluol.* Allein u. mit Na_2CO_3. — Die vorstehenden Verbb. liefern p-Kresol, m-4-Xylenol u. Mesitol in wechselnder Ausbeute. — *4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyldiphenylmethan.*[Na_2CO_3 oder $Ca(OH)_2$].Hauptprod.: *o-Kresol;* Spuren von Mesitol. — *4.4'-Dioxy-3.3'-bisoxymethyl-5.5'-dimethyldiphenylmethan* $C_{17}H_{20}O_4$. Bldg. aus o-Kresol u. Formaldehyd in NaOH, Nadeln aus A., F. 163°. Entsteht ferner aus 4.4'-Dioxy-5.5'-dimethyldiphenylmethan u. Formaldehyd in NaOH. Destillationsprodd. mit $Ca(OH)_2$ sowie allein: Mesitol u. *m-2-Xylenol.* — *3.5-Bisoxymethyl-o-kresol.* Aus o-Kresol, HCHO u. NaOH. Krystalle aus Nitrobenzol, F. 94°. Dest. mit $Ca(OH)_2$ gibt Mesitol. — *2-Piperidinomethyl-3.5-dimethylphenol.* [$Ca(OH)_2$]. Hauptprod.: *m-5-Xylenol* sowie *2.3.5-Trimethylphenol* u. *2.3.5.6-Tetramethylphenol.* — *2.6-Bisoxymethyl-3.5-dimethylphenol.*[$Ca(OH)_2$]. Es wurde 2.3.5.6-Tetramethylphenol erhalten. — *1-Piperidinomethyl-2-naphthol.* Allein oder mit $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ oder Na_2CO_3. Prod.: *1-Methyl-2-naphthol.* — *2.2'-Dioxy-1.1'-dinaphthylmethan.* Allein u. mit Na_2CO_3 oder $Ca(OH)_2$. Prodd.: viel *β-Naphthol* sowie *1-Methylnaphthalin* u. 1-Methyl-2-naphthol. (J. chem. Soc. [London] **1944**. 400—04. Aug. Manchester I, Coll. of Techn.)

Ott

J. K. Cline, E. Campaigne und **J. W. Spies,** *Thiocarbonyle.* I. Mitt. *Kondensation von Thioacetophenon mit aktiviertem Nickel.* Die Darst. von *Thioacetophenon,* $C_6H_5 \cdot CS \cdot CH_3$, erfolgte durch Erhitzen von *Trithioacetophenon,* $C_{24}H_{24}S_3$ (I), Krystalle aus A. + Aceton, F. 121—122,1°, korr., über den Schmelzpunkt. Beim $1^1/_2$std. Erhitzen von I mit Raney-Ni (dargestellt nach Org. Syntheses **21**. [1941.] 15) auf 145—150° in Xylol bildet sich in einer Rk. vom Wurtz-Typus eine C : C-Bindung aus, u. es entsteht in 18% Ausbeute *trans-α.α'-Dimethylstilben,* $C_{16}H_{16} = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot C_6H_5$, Platten, F. 105—106°, korr.; *Dibromid,* $C_{16}H_{16}Br_2$, F. 152,5—153°, korr. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1136—37. Juli 1944. Bloomington, Ind., Univ. of Texas, Medical Branch, Anderson Hosp. for Cancer Res.)

Behrle

L. S. Fosdick und **R. Q. Blackwell,** *Die Synthese einiger Alkyl- und Dialkylaminoalkylester der 2-Nitro-5-fluorbenzoesäure und 2-Amino-fluorbenzoesäure.* $^1/_2$std. Erhitzen von *5-Fluor-2-nitrobenzoylchlorid,* $C_7H_3O_3NClF$, dargestellt aus der Säure durch 3std. Kochen mit $SOCl_2$, Kp.$_{6-7}$ 130—140°, mit den betreffenden Alkoholen lieferte folgende Ester von *5-Fluor-2-nitrobenzoesäure: Methyl,* F. 36,5—37,0°; *Äthyl,* F. 43,5—44,0°; *n-Propyl,* Kp.$_3$ 127—128°; *n-Butyl,* Kp.$_7$ 152°; *Dimethylaminoäthyl-HCl,* F. 154—155°; *Diäthylaminoäthyl-HCl,* F. 147,5—148,3°, *Diäthylaminopropyl-HCl,* F. 137,5—138,2°; *Di-n-propylaminoäthyl-HCl,* F. 131,0—131,5°; *Di-n-propylaminopropyl-HCl,* F. 122,0 bis 122,5°; *Di-n-butylaminoäthyl-HCl,* F. 74,5—75,5°; u. *Di-n-butylaminopropyl-HCl,* F. 98,3—99,3°. Red. dieser Ester mit H_2(+PtO_2) ergab an Estern der *5-Fluor-2-aminobenzoesäure*: *Methyl,* Kp.$_2$ 105°; *Äthyl,* Kp.$_2$ 110°; *n-Propyl,* Kp.$_2$ 116°; *n-Butyl,* Kp.$_2$ 130°; *Dimethylaminoäthyl-HCl,* F. 175°; *Diäthylaminoäthyl-HCl,* F. 125°; *Diäthylaminopropyl-HCl,* F. 133—134°; *Di-n-propylaminoäthyl-HCl,* F. 165°; *Di-n-propylaminopropyl-HCl,* F. 145°; *Di-n-butylaminoäthyl-HCl,* F. 125°; u. *Di-n-butylaminopropyl-HCl,* F. 107—108°. — Alle diese Ester haben anästhet. Wrkg., verursachten beträchtliche lokale Reizung u. in einigen Fällen Gewebsnekrose. Sie sind sehr unbeständig u. bilden stark gefärbte Lösungen. Als Anästhetica haben sie keinen prakt. Wert. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1165—66. Juli 1944. Chicago, Ill., Northwestern Univ.)

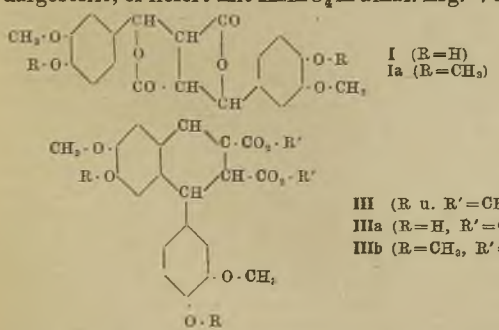
Behrle

Julian R. Reasenberg und **G. B. L. Smith,** *Herstellung und katalytische Reduktion von 3-Nitrobutyl-2-p-nitrobenzoat.* Das aus Nitroäthan u. Acetaldehyd erhältliche 3-Nitrobutanol-2 besitzt 2 asymm. C-Atome u. tritt daher in 2 stereoisomeren Formen auf. Bei der Kondensation mit p-Nitrobenzoesäure bildet nur die eine Form einen beständigen Ester, während der Ester der anderen Form Zers. zu 3-Nitrobuten-2 erleidet. — Bei der katalyt. Hydrierung des 3-Nitrobutyl-2-p-nitrobenzoats [$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NO_2$] wird zunächst die aromat. gebundene Nitrogruppe zur Amino-

gruppe red. [$H_2N \cdot C_6H_4COO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NO_2$]. Sodann sind 3 Fälle zu unterscheiden: Benutzt man PtO_2 in Ggw. von HCl, so tritt Kernhydrierung ein, während die aliphat. gebundene Nitrogruppe erhalten bleibt [$HCl \cdot H_2N \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NO_2$]. Hydriert man mittels Raney-Ni in neutraler Lsg., so findet keine Kernhydrierung statt, sondern die aliphat. gebundene Nitrogruppe wird gleichfalls zur Aminogruppe red. [$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot COO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$], worauf spontan Umlagerung dieses Esters des β-Aminoalkohols in das entsprechende β-Oxysäureamid [$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot OH$] erfolgt. Bei Verwendung von PtO_2 in neutraler Lsg. tritt derselbe Vorgang ein; daneben aber entsteht noch ein Öl [$C_{15}H_{24}O_2N_2$], dessen Struktur noch nicht aufgeklärt ist u. das anästhet. Eigg. besitzt.

Versuche: *3-Nitrobutanol-2* (I), aus Nitroäthan u. Acetaldehyd in Ggw. von NaOH u. A. (daraus *2.3-Butanolamin* durch katalyt. Red.). — *3-Nitrobutyl-2-p-nitrobenzoat* (II), $C_{11}H_{12}O_6N_2$, aus I u. p-Nitrobenzoylchlorid in Ggw. von Pyridin u. Bzl., F. 107—108°. — *3-Nitrobutyl-2-p-aminobenzoat* (III), $C_{11}H_{14}O_4N_2$, durch Hydrierung von II mittels Raney-Ni u. $PtCl_4$ in Dioxan, F. 103° (*Hydrochlorid*, F. 182—183° Zers.; *Nitrat*, F. 167—169° Zers.; *Acetylderiv.*, F. 110°). — *3-Nitrobutyl-2-p-aminohexahydrobenzoathydrochlorid*, $C_{11}H_{21}O_4N_2Cl$, durch Hydrierung von III-Hydrochlorid mit PtO_2 in A., F. 184° Zers., daraus *p-Aminohexahydrobenzoesäure* u. *3-Nitrobuten-2* durch Verseifung mit H_2SO_4. — *N-(p-Aminobenzoyl)-2.3-butanolamin* (IV), $C_{11}H_{16}O_2N_2$, durch Hydrierung von III mit Raney-Ni in A., F. 145—146° (*Acetylderiv.*, F. 194—195°). — *Verb.* $C_{12}H_{24}O_2N_2$, neben IV durch Hydrierung von III mit PtO_2 in Methanol, gelbes Öl (*Acetylderiv.*, F. 151°; *Pikrat*, F. 171,5—172°). (J. Amer. chem. Soc. **66**. 991—94. Juni 1944. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.) Nouvel

Neville J. Cartwright und **Robert D. Haworth**, *Die Bestandteile natürlicher Phenolharze.* XIX. Mitt. *Die Oxydation von Ferulasäure.* (XVIII. vgl. Haworth, C. **1941**. II. 1974.) Die früher geäußerte Ansicht, daß natürliche Lignane sich von Propenylphenolderivv. ableiten, die durch oxydative Kupplung am β-Kohlenstoffatom der Seitenkette entstanden sind, wurde am Beispiel der *Ferulasäure* bestätigt. Ausgehend von *5-Bromvanillin* wurde zunächst versucht, durch Dehydrierung des mit $C_2H_5 \cdot MgJ$ dargestellten *α-[5-Brom-4-oxy-3-methoxyphenyl]-propylalkohols* *5-Bromisoeugenol* zu gewinnen. Die Ausbeuten waren jedoch bei Anwendung von überschüssigem $C_2H_5 \cdot MgJ$ wechselnd, u. mit dehydrierenden Agenzien bildeten sich beträchtliche Mengen an Polymerisationsprodukten. Bei der Oxydation von Ferulasäure mit $FeCl_3$ in verd. A. wurde ein braunes Eisensalz gewonnen, das mit Säuren in eine krystalline Verb. $C_{20}H_{16}O_8$ (I) vom F. 211° Zers. übergeht. Dieselbe Verb. wurde bereits von Erdtman (Svensk kem. Tidskr. **47**. [1935.] 223; C. **1935**. II. 3648) beschrieben, ohne daß es ihm gelungen wäre, die Struktur derselben aufzuklären. I konnte auch durch Oxydation von Ferulasäure mit Ammoniumpersulfat erhalten werden. Es wurde bewiesen, daß ihr die Struktur eines *Dilactons der 1.4-Dioxy-1.4-bis-[4-oxy-3-methoxyphenyl]-butandicarbonsäure-(2.3)* zukommt. Analyse, Molekulargewichtsbest. u. die Unlöslichkeit in Natriumdicarbonatlsg. stehen mit der angegebenen Struktur in Einklang. I gibt mit Eisen(III)-salzen eine grüne Färbung, löst sich in kalter NaOH unter Zers. u. bildet ein *Di-p-nitrobenzoylderivat*. Der *Dimethyläther* Ia wurde in guter Ausbeute mit Diazomethan in Aceton dargestellt; er liefert mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. *Veratrumsäure* in 60%ig. Ausbeute, wo-



durch das Vorhandensein von zwei Veratrylgruppen in Ia bewiesen ist. Ia ist unlösl. in Natriumdicarbonatlsg., löst sich in sd. wss. NaOH unter Zers. u. wird durch alkohol. NaOH in *Veratrumaldehyd* u. *Veratrylidenbernsteinsäure* (II) gespalten. Dadurch wird bewiesen, daß die beiden Ferulareste am β-C-Atom der Seitenkette verknüpft sind. Ein weiterer Beweis für die angenommene Struktur von I wurde durch die Einw. von sd.

methylalkohol. HCl auf Ia erbracht. Der entstandene *Dimethylester der 6.7-Dimethoxy-1-[3.4-dimethoxyphenyl]-1.2-dihydronaphthalindicarbonsäure-(2.3)* (III) wurde auch erhalten durch Einw. von Diazomethan auf den durch Einw. von methylalkohol. HCl auf I gewonnenen *7-Oxy-6-methoxy-1-[4-oxy-3-methoxyphenyl]-1.2-dihydronaphthalindicarbonsäure-(2.3)-dimethylester* (IIIa). III liefert bei der alkal. Hydrolyse die entsprechende dibas. Säure (IIIb), die beim Behandeln mit Acetylchlorid in ein gelbes Anhydrid vom F. 234—235° übergeht. Letztgenannte Verb. liefert bei der Dehydrierung mit Pd-Schwarz bei 220° das *Anhydrid der 6.7-Dimethoxy-1-[3.4-dimethoxyphenyl]-naphthalindicarbonsäure-(2.3)* (IV) vom F. 304°, das mit einem synthet. in Teil II (J. chem. Soc. [London] 1935. 640) beschriebenen Prod. gleicher Konst. identifiziert werden konnte.

Versuche: *α-[5-Brom-4-oxy-3-methoxyphenyl]-propylalkohol*, $C_{10}H_{13}O_3Br$, aus *5-Bromvanillin* u. $C_2H_5 \cdot MgJ$ in sd. Bzl., Nadeln aus Bzl. oder Bzl. + PAe., F. 88—89°. — *5-Brom-4-acetoxy-3-methoxybenzaldehyd*, $C_{10}H_9O_4Br$, aus 5-Bromvanillin u. Acetanhydrid, Plättchen aus verd. Essigsäure, F. 84°. Liefert mit $C_2H_5 \cdot MgJ$ in Ae. ein Öl, das bei der Hydrolyse in alkal. Lsg. in die Verb. vom F. 88—89° übergeht. — *5-Bromisoeugenol*, $C_{10}H_{11}O_2Br$, aus der Verb. vom F. 88—89° u. überschüssigem $C_2H_5 \cdot MgJ$ in Ae. u. Erhitzen des Reaktionsprod. auf 100°, Nadeln aus PAe., F. 59—60°. Gibt mit Eisen-(III)-salzen Grünfärbung. Bei Anwendung von Kaliumdisulfat, Acetanhydrid, P_2O_5, wasserfreier Oxalsäure u. Magnesiummethylat wurden schlechtere Ausbeuten erhalten. — *5-Brom-4-oxy-3-methoxyzimtsäure*, *5-Bromferulasäure*, $C_{10}H_9O_4Br$, aus 5-Bromvanillin beim Erhitzen mit Malonsäure u. wenig Piperidin in Pyridin auf dem Wasserbad, Nadeln aus Eisessig oder Nitrobenzol, F. 246° Zers. — Gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung. *Äthylester*, $C_{12}H_{13}O_4Br$, Nadeln aus A., F. 129°. — *Dilacton der 1.4-Dioxy-1.4-bis-[4-oxy-3-methoxyphenyl]-butandicarbonsäure-(2.3)*, *„Dehydrodiferulasäure“*, $C_{20}H_{18}O_8$ (I), aus *4-Oxy-3-methoxyzimtsäure* bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat in sd., mit wenig Ferrosulfat versetztem W., oder mit $FeCl_3$ in verd. Methanol unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft u. Zers. des entstandenen schokoladebraunen Eisensalzes mit verd. HCl bei 70—80°, Plättchen aus Aceton + Methanol oder Eisessig, F. 211° Zers., fast unlösl. in Ae., wenig lösl. in A., leicht lösl. in Aceton u. Chloroform. Löst sich leicht in kalter NaOH, nicht jedoch in Natriumdicarbonatlsg.; gibt mit Eisen(III)-salzen Grünfärbung. *Dinitrobenzoat*, $C_{34}H_{24}O_{14}N_2$, blaßgelbe Prismen aus Dioxan, F. 257 bis 258° Zers. — *Dilacton der 1.4-Dioxy-1.4-bis-[3.4-dimethoxyphenyl]-butandicarbonsäure-(2.3)*, $C_{22}H_{22}O_8$ (Ia), aus I u. Diazomethan in Ae. + Aceton, Plättchen aus Eisessig, F. 207°. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in warmer alkal. Lsg. *Veratrumsäure*. — *Dinitroverb. von* Ia, $C_{22}H_{20}O_{12}N_2$, blaßgelbe Nadeln aus wasserfreier Ameisensäure, F. 265° Zers., wenig lösl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. — Ia liefert beim Kochen mit methylalkohol. KOH *Veratrumaldehyd* u. *Veratrylidenbernsteinsäure*, $C_{13}H_{14}O_6$ (II), Krystalle aus heißem W., F. 175°. — *Veratrylidenbernsteinsäureanhydrid*, $C_{13}H_{12}O_5$, aus vorst. Verb. mit sd. Acetylchlorid, orangefarbene Prismen mit Krystallbenzol oder gelbe, benzolfreie Prismen aus Bzl., wird bei 95° benzolfrei u. schmilzt bei 166°. — *6-Nitroveratrylidenbernsteinsäure*, $C_{13}H_{13}O_8N$, blaßgelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 215° Zers. — *7-Oxy-6-methoxy-1-[4-oxy-3-methoxyphenyl]-1.2-dihydronaphthalindicarbonsäure-(2.3)-dimethylester*, $C_{22}H_{22}O_8$ (IIIa), aus I beim Kochen mit methylalkohol. HCl, Prismen aus Eisessig, F. 203—205°. Gibt mit Eisen (III)-salzen Grünfärbung. Die Lsg. in Pyridin zeigt auf Zusatz von wenig W. grüne Fluorescenz. — *6.7-Dimethoxy-1-[3.4-dimethoxyphenyl]-1.2-dihydronaphthalindicarbonsäure-(2.3)-dimethylester*, $C_{24}H_{26}O_8$ (III), aus Ia beim Kochen mit methylalkohol. HCl oder aus IIIa mit überschüssigem Diazomethan in Ae. + Aceton u. Zers. des Reaktionsprod. mit konz. HCl, Prismen aus Methanol, F. 145°. [Bei Anwendung von weniger Diazomethan u. kürzerer Reaktionsdauer wurde eine aus Methanol in Prismen krystallisierende Verb. $C_{23}H_{24}O_8$ vom F. 179—180° (vermutlich *7-Oxy-6-methoxy-1-[3.4-dimethoxyphenyl]-1.2-dihydronaphthalindicarbonsäure-(2.3)-dimethylester*) gewonnen, die mit überschüssigem Diazomethan in Ae. + Aceton in III übergeht.] — *6.7-Dimethoxy-1-[3.4-dimethoxyphenyl]-1.2-dihydronaphthalindicarbonsäure-(2.3)*, $C_{22}H_{22}O_8$ (IIIb), aus III beim Kochen mit überschüssiger 10%ig. methylalkohol. KOH, Prismen mit $^1/_2CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ aus Essigester, F. 134° Zers.; wird bei 1std. Erhitzen auf 100° vom Krystallester befreit u. schmilzt dann bei 154°. Liefert beim Erhitzen mit methylalkohol. HCl III. — *Anhydrid von* IIIb, $C_{22}H_{20}O_7$, gelbe Blättchen aus Eisessig, F. 234—235°. — Letztgenannte Verb. oder IIIb wurden durch 1std. Erhitzen mit Pd-Schwarz auf 220° u. nachfolgende Sublimation unter 0,4 mm bei 250—270° in das *Anhydrid der 6.7-Dimethoxy-1-[3.4-dimethoxyphenyl]-naphthalindicarbonsäure-(2.3)* (IV) übergeführt (gelbe Blättchen aus Nitrobenzol, F. 304°), das sich in heißer verd. NaOH langsam löst u. bei vorsichtigem Ansäuern die entsprechende Säure (Nadeln aus Methanol, F. 232—234° Zers.) ausfallen ließ. (J. chem. Soc. [London] 1944. 535—37. Okt. Sheffield, Univ.) Hillger

Donald E. Bowman, *Faktoren, welche die reduzierende Wirkung von l-Tyrosin verstärken.* (Vgl. auch C. **1943.** I. 2192). Die an sich langsame Rk. von Tyrosin mit Jod in vitro wird durch Phosphationen stark beschleunigt. Mäßige Temperaturerhöhung u. Zunahme des p_H steigern die Rk. bis zum sofortigen Eintritt. KJ wirkt dagegen hemmend. Unter den genannten Bedingungen scheint die reduzierende Wrkg. der phenol. Hydroxylgruppe ebenso stark zuzunehmen wie die Geschwindigkeit der Jodsubstitution. Wird die reduzierende Wrkg. anderer Rk.-Produkte ausgeschaltet, so nimmt der Phenolfärbewert des Tyrosins mit den reagierenden Jodmengen ab. Acetylierung der phenol. Hydroxylgruppe setzt die in Rk. gehende Jodmenge herab u. verlangsamt die Geschwindigkeit der Jodsubstitution stark. (J. biol. Chemistry **140**, Proc. 18—19. Juli 1941. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Medicine, Dep. of Biochemistry.) Zipf

Ewald Rohrmann, R. G. Jones und **H. A. Shonle,** *Die Verwendung von Chalkonen in der Synthese von medizinischen Zwischenprodukten.* Die Darst. von *Desoxyanisoin*, eines wichtigen Zwischenprod. bei der Gewinnung von Diäthylstilböstrol, in 50—70% Ausbeute, ausgehend von Anisaldehyd u. p-Methoxyacetophenon, wird beschrieben. Letztgenannte 2 Verbb. kondensieren sich in A. bei Ggw. von $NaOCH_3$ zu *Anisyl-[p-methoxystyryl]-keton*, $C_{17}H_{16}O_3$, gelbe Krystalle, F. 97—99°. Daraus mit H_2O_2 in Aceton + wss.-alkohol. NaOH bei 40° *p-Anisyl-[α.β-epoxy-p-anisyläthyl]-keton*, $C_{17}H_{16}O_4$, Krystalle aus A., F. 123—124° Zers. Kochen mit wss.-alkohol. NaOH liefert *p-Anisyl-[p-methoxybenzyl]-glykolsäure*, $C_{17}H_{18}O_5$, F. 173—174° Zers., die mit Pb-Tetraacetat übergeht in *Desoxyanisoin*, $C_{16}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, F. 110—112°. — *[p-Äthoxyphenyl]-[p-methoxystyryl]-keton*, $C_{18}H_{18}O_3$, gelbe Krystalle, F. 106,5—108°. — *[p-Äthoxyphenyl]-[p-methoxybenzyl]-keton*, $C_{17}H_{18}O_3$, Krystalle aus A., F. 103—104°. (J. Amer. chem. Soc. **66**, 1856—57. Nov. 1944. Indianopolis, Ind., Lilly Res. Labor.) Behrle

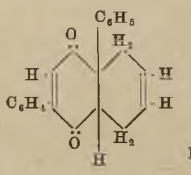
Dorothy Nightingale und **Virgil Tweedie,** *Die Darstellung einiger alicyclischer Amine.* Hydrierung von *4-Nitro-5-phenylcyclohexen-1* (I) mit H_2(+Raney-Ni) in $CH_3 \cdot OH$ unter Druck führte bei niedriger Temp. zur Red. der NO_2-Gruppe, während bei höherer Temp. auch die Olefindoppelbindung red. wurde. Auf diese Art u. Weise entstand bei 50° u. 200 at ein Gemisch von *6-Phenylcyclohexen-3-yl-1-amin*, das rein aus I mit $SnCl_2$ u. konz. HCl erhalten wurde, Kp.$_3$ 78—81°; *Hydrochlorid*, F. 220°; *Benzoylderiv.*, F. 163°; u. von *2-Phenylcyclohexylamin*, F. 58—59°, Kp.$_3$ 110—112°; *Hydrochlorid*, F. 253°; *Benzoylderiv.*, F. 182°. Analog liefert 4-Nitro-4.5-dimethylcyclohexen-1 *6-Phenyl-3.4-dimethylcyclohexylamin*, Kp.$_3$ 110—111°; *Hydrochlorid*, F. 259° Zers.; *Benzoylderiv.*, F. 205°; u. *6-Phenyl-3.4-dimethylcyclohexen-1-yl-1-amin*, Kp.$_3$ 120—125°; *Hydrochlorid*, F. 173°; *Benzoylderiv.*, F. 146°. Aus 4-Nitro-3.5.6-triphenylcyclohexen-1 entstehen *2.3.6-Triphenylcyclohexylamin*, F. 157—158°, sublimierbar; *Hydrochlorid*, F. 270° Zers.; *Benzoylderiv.*, F. 220°; u. *2.3.6-Triphenylcyclohexen-1-yl-1-amin*, F. 137 bis 138°, sublimierbar; *Hydrochlorid*, F. 284°; *Benzoylderiv.*, F. 158°. (J. Amer. chem. Soc. **66**, 1968—69. Nov. 1944. Columbia, Univ. of Missouri.) Behrle

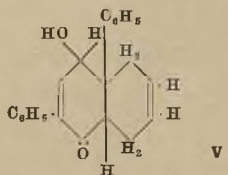
Arthur Michael und **Charles M. Saffer jr.,** *Die Addition von Triphenylmethylnatrium und Phenyllithium an Zimtsäureester und Benzalacetophenon.* Bei der Kondensation von *Triphenylmethylnatrium* mit *Zimtsäuremethyl-* oder *-äthylester* sowie mit *Benzalacetophenon* entstehen die in der Literatur bisher nicht beschriebenen Ester der *β.γ.γ.γ-Tetraphenylbuttersäure* u. *Phenyl-β.γ.γ.γ-tetraphenylpropylketon*; die Ausbeute beträgt infolge Bldg. beträchtlicher Mengen teeriger Prodd. nur 25—35%. Es ist erforderlich, bei niederen Tempp. unter Ausschluß von Feuchtigkeit zu arbeiten (vgl. dagegen Hauser u. Abramowitch, J. Amer. chem. Soc. **62**, [1940.] 1764; C. **1940**. II. 3458). Mit Crotonsäuremethylester verläuft die Rk. nicht in der gewünschten Weise. Die Umsetzung von Zimtsäuremethylester mit $Li \cdot C_6H_5$ ergab *1.1.2.3.3-Pentaphenylpropanol*, das auch aus Benzalacetophenon u. überschüssigem $Li \cdot C_6H_5$ neben viel *Diphenylstyrylcarbinol* gebildet wird (Gilman u. Kirby, J. Amer. chem. Soc. **63**, [1941.] 2046; C. **1942**. I. 1873).

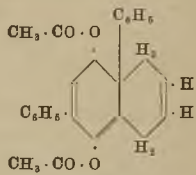
Versuche: *β.γ.γ.γ-Tetraphenylbuttersäuremethylester*, $C_{29}H_{26}O_2$, aus *Zimtsäuremethylester* u. *Triphenylmethylnatrium* in absol. Ae. unter N_2 bei —20°, Prismen aus Methanol, F. 170,5—171° (alle FF. sind korr.). Sublimiert unter Atmosphärendruck bei 280—310° unter Bldg. von *Triphenylmethan* u. Zimtsäuremethylester. — *β.γ.γ.γ-Tetraphenylbuttersäure*, $C_{28}H_{24}O_2$, aus vorst. Ester durch Verseifen mit sd. alkohol. KOH, Krystalle aus Ae., F. 227—228°. Liefert beim Erhitzen mit methylalkohol. HCl den Methylester zurück. — *β.γ.γ.γ-Tetraphenylbuttersäureäthylester*, $C_{30}H_{28}O_2$, Bldg. analog dem Methylester, Krystalle aus Methanol, F. 127—127,5°. — Bei der Einw. von Triphenylmethylnatrium auf *Crotonsäuremethylester* entstanden Triphenylmethan u.

teerige Produkte. — *Phenyl-β.γ.γ.γ-tetraphenylpropylketon*, $C_{34}H_{28}O$, aus *Benzalacetophenon* u. Triphenylmethylnatrium in absol. Ae. unter N_2, Nadeln aus Ligroin, F. 169,5 bis 170°. — *1.1.2.3.3-Pentaphenylpropanol*, $C_{33}H_{28}O$, aus Zimtsäuremethylester u. $Li{\cdot}C_6H_5$ in absol. Ae. bei —20°, Prismen aus Ligroin, F. 160,5—161°. Liefert beim Erhitzen auf 180—200° unter 4 mm Druck *1.1.2.3.3-Pentaphenylpropylen*, $C_{33}H_{26}$, Krystalle aus Bzl., F. 214—215°. — *Lithiumsalz der Zimtsäure*, $LiC_9H_7O_2$, Plättchen aus A., zers. sich bei 303—305°. — *Diphenylstyrylcarbinol*, aus Benzalacetophenon u. $Li{\cdot}C_6H_5$ in absol. Ae. neben *1.1.2.3.3-Pentaphenylpropanol* (F. 159°). Krystalle aus Lg., F. 110—111°. (J. org. Chemistry 8. 60—63. Jan. 1943. Cambridge, Harvard Univ.)
Hillger

C. F. H. Allen, A. Bell, J. H. Clark und **J. E. Jones**, *Einige reduzierte Naphthochinone, die eine angulare Phenylgruppe enthalten.* Das nach Shildneck u. Adams (J. Amer. chem. Soc. 53. [1931.] 2375) gewonnene *2.5-Diphenylchinon* (I), Krystalle aus Bzl., F. 217—218°, war in geringer Menge verunreinigt durch *Tetraphenylchinon*, $C_{30}H_{20}O_2$, orangefarbene Nadeln, F. 305—307°, das von I schwer zu trennen ist. — *3.6-Dibrom-2.5-diphenylhydrochinon*, $C_{18}H_{12}O_2Br_2$, aus I mit HBr in Eisessig, Nadeln aus Ligroin, F. 233—235°. — I addiert Butadien in A. bei 80—90° in einer Druckflasche (4 Tage) zu *3.9-Diphenyl-5.8.9.10-tetrahydro-1.4-naphthochinon*, $C_{22}H_{18}O_2$ (II), hellgelbe Prismen aus $CH_3{\cdot}OH$, F. 112—113°; *Monoxim*, $C_{22}H_{19}O_2N$, F. 169—171°. — *6.7-Dimethyl-3.9-diphenyl-5.8.9.10-tetrahydro-1.4-naphthochinon*, $C_{24}H_{22}O_2$ (III), durch 6tägiges Kochen von I mit 2.3-Dimethylbutadien-1.3 in A., gelbe Krystalle aus $CH_3{\cdot}OH$, F. 99—100°. — *3.5.9-Triphenyl-5.8.9.10-tetrahydro-1.4-naphthochinon*, $C_{28}H_{22}O_2$ (IV), mit 1-Phenyl-


II

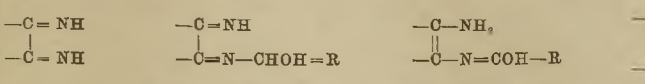

V


VII

butadien, gelbe Nadeln aus Ligroin, F. 140—141°; *Monoxim*, $C_{28}H_{23}O_2N$, gelbbraunes Pulver aus A., F. 90—93° Zers. — Addition von I an 1-Phenylpentadien-1.3 ergab eine *Verb.* $C_{29}H_{24}O_2$, vermutlich ein Isomerengemisch, Nadeln u. Platten aus $CH_3{\cdot}OH$, F. 160—190°. — *1-Oxy-4-oxo-3.9-diphenyl-1.4.5.8.9.10-hexahydronaphthalin*, $C_{22}H_{20}O_2$ (V), aus II mit Zn-Staub u. sd. Eisessig, Platten aus A., F. 123—125°; *6.7-Dimethylderiv.*, $C_{24}H_{24}O_2$ (VI), aus III mit Zn-Staub u. Eisessig sowie auch mit H_2 (+ Raney-Ni) in A. oder Dioxan unter Druck, Nadeln aus A., F. 170—171°; *5-Phenylderiv.*, $C_{28}H_{24}O_2$, aus IV mit Zn u. Eisessig, Platten aus A., F. 215—216°. — *1.4-Diacetoxy-3.9-diphenyl-1.5.8.9-tetrahydronaphthalin*, $C_{26}H_{24}O_4$ (VII), aus V durch Acetylierung, Nadeln aus A., F. 144—145°; *6.7-Dimethylderiv.*, $C_{28}H_{28}O_4$, aus VI, Prismen aus Hexan, F. 135—136°; *5-Phenylderiv.*, $C_{32}H_{28}O_4$, Krystalle aus A., F. 230—232° Zers. — *Verb.* $C_{24}H_{26}O_2N_2$, aus VI mit 2 Mol $NH_2{\cdot}OH$, Krystalle aus Dioxan + A., F. 275° Zers. — *1-Oxy-4-oxo-3.9-diphenyl-1.4.5.6.7.8.9.10-octahydronaphthalin*, $C_{22}H_{22}O_2$ (VIII), aus II oder V mit H_2 (+ Raney-Ni) in A. oder Dioxan unter Druck, Krystalle aus A., F. 106—107°; *5-Phenylderiv.*, $C_{28}H_{26}O_2$ (IX), Krystalle aus A., F. 200—201°. — *Acetat von* VIII, $C_{24}H_{24}O_3$, aus VIII mit Acetanhydrid + Na-Acetat, Öl; *Acetat von* IX, $C_{30}H_{28}O_3$, Krystalle aus A., F. 170—171°. — *Verb.* $C_{22}H_{24}O_2N_2$, aus VIII mit 2 Mol $NH_2{\cdot}OH$, Krystalle aus Dioxan + A., F. 278—280° Zers. — *3.9-Diphenyl-5.6.7.8.9.10-hexahydro-1.4-naphthochinon*, $C_{22}H_{20}O_2$, aus VIII mit Br in warmem Chlf., Platten aus A., F. 130—131°; *5-Phenylderiv.*, $C_{28}H_{24}O_2$, aus IX, Nadeln aus A., F. 191—192°. — *6.7-Dibrom-2.3-diphenyl-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-naphthochinon*, $C_{22}H_{16}O_2Br_2$ (X), aus II mit Br in Chlf., hellgelbe Nadeln aus Methanol, F. 137—138°, gibt mit sd. methylalkohol. KOH *2.3-Diphenylnaphthochinon*, $C_{22}H_{14}O_2$, F. 138—140°. — *6.7-Dibrom-6.7-dimethyl-2.3-diphenyl-5.6.7.8-tetrahydro-1.4-naphthochinon*, $C_{24}H_{20}O_2Br_2$, Krystalle aus Methanol, F. 178 bis 179° Zers.; daraus *6.7-Dimethyl-2.3-diphenylnaphthochinon*, $C_{24}H_{18}O_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 193—194°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1617—21. Okt. 1944. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labor.)
Behrle

Edgar A. Steck und **Allan R. Day**, *Reaktionen von Phenaathrenchinon und Retenchinon mit Aldehyden und Ammoniumacetat in essigsaurer Lösung.* Die Entstehung von 2-substituierten Phenanthrimidazolen aus Phenanthrenchinon, Ammoniumacetat u. Aldehyden geht nach Ansicht der Vff. in folgender Weise vor sich: Zunächst bildet sich aus dem Chinon u. Ammoniumacetat ein Phenanthrenchinondiimin (I). Dieses konnte isoliert werden. Mit ihm reagiert der Aldehyd nach Art einer Aldolkonden-

sation (II). Der Vorgang wird sowohl durch Säuren wie auch durch Basen bewirkt. Unter Bindungswechsel (III) u. Abspaltung von W. erfolgt dann der Übergang zum Imidazol (IV). — Aus Retenchinon u. Ammoniumacetat konnte ein Diimin als Zwischenprod. nicht gewonnen werden. Das dabei entstehende Erzeugnis setzt sich mit Aldehyden nicht um. Seine analyt. Daten stimmen mit denen eines Aminoretenols überein; dessen Bldg. ist jedoch unter den angegebenen Bedingungen unwahrscheinlich.

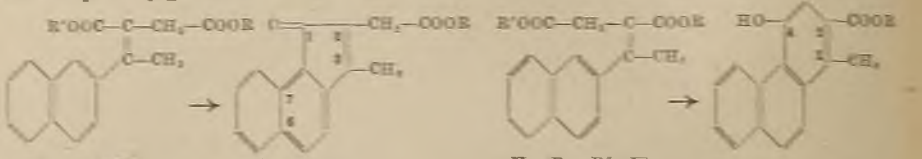


I II III IV

Versuche: *Phenanthrenchinondiimintriacetat*, $C_{14}H_{10}N_2 \cdot 3CH_3CO_2H$, durch lstd. Kochen von Phenanthrenchinon mit NH_4-Acetat in Ggw. von Eisessig u. mehrtägiges Erhitzen des zuerst entstehenden *Tetraacetats* (F. 243—244°) auf 120°, weiße Mikrokrystalle, F. 240—250° (*Diacetat*, weiße Nadeln, F. 259—260°). — *2-Phenylphenanthrimidazol*, $C_{21}H_{14}N_2$, durch Erhitzen des vorigen mit Benzaldehyd in Ggw. von Eisessig oder alkohol. NaOH oder Piperidin oder direkt durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit NH_4-Acetat u. Benzaldehyd in Ggw. von Eisessig, Platten, F. 314° (*Pikrat*, F. 289—290°). — Zur Herst. der folgenden Verbb. wurden Phenanthrenchinon u. NH_4-Acetat in Eisessiglsg. jeweils mit dem betreffenden Aldehyd umgesetzt. *Phenanthrimidazol*, $C_{15}H_{10}N_2$, aus Hexamethylentetramin, Mikrokrystalle, F. 292°. — *2-Isopropylphenanthrimidazol*, $C_{18}H_{16}N_2$, aus Isobutyraldehyd, Mikrokrystalle, F. 228—229°. — *2-(α-Furyl)-phenanthrimidazol*, $C_{19}H_{12}ON_2$, aus Furfurol, Nadeln, F. 279,5—280,5°. — *2-(2'-Oxyphenyl)-phenanthrimidazol*, $C_{21}H_{14}ON_2$, aus Salicylaldehyd, F. 287—287,5°. — *2-(3'-Oxyphenyl)-phenanthrimidazol*, $C_{21}H_{14}ON_2$, aus m-Oxybenzaldehyd, Nadeln, F. 343 bis 344°. — *2-(4'-Oxyphenyl)-phenanthrimidazol*, $C_{21}H_{14}ON_2$, aus p-Oxybenzaldehyd, F. 360°. — *2-(2'-Methoxyphenyl)-phenanthrimidazol*, $C_{22}H_{16}ON_2$, aus o-Methoxybenzaldehyd, Nadeln, F. 214—215°. — *2-(4'-Methoxyphenyl)-phenanthrimidazol*, $C_{22}H_{16}ON_2$, aus Anisaldehyd, Mikrokrystalle, F. 254—255°. — *2-(3'-Nitrophenyl)-phenanthrimidazol*, $C_{21}H_{13}O_2N_3$, aus m-Nitrobenzaldehyd, gelbe Nadeln, F. 271,5—272°. — *2-(4'-Nitrophenyl)-phenanthrimidazol*, $C_{21}H_{13}O_2N_3$, aus p-Nitrobenzaldehyd, orange Nadeln, F. 341°. — *2-(2'-Chlorphenyl)-phenanthrimidazol*, $C_{21}H_{13}N_2Cl$, aus o-Chlorbenzaldehyd, Nadeln, F. 235—235,5°. — *2-(4'-Dimethylaminophenyl)-phenanthrimidazol*, $C_{23}H_{19}N_3$, aus p-Dimethylaminobenzaldehyd, gelbe Platten, F. 259—260°. — *2-(3'.4'-Methylendioxyphenyl)-phenanthrimidazol*, $C_{22}H_{14}O_2N_2$, aus Piperonal, Nadeln, F. 257—257,5°. — Bei der Herst. der folgenden Verbb. wurden Retenchinon u. NH_4-Acetat in Eisessiglsg. jeweils mit dem betreffenden Aldehyd umgesetzt. *Retenimidazol*, $C_{19}H_{18}N_2$, aus Hexamethylentetramin, Prismen, F. 128—132°; nach Wiedererstarren u. erneutem Schmelzen F. 167—168°. — *2-Phenylretenimidazol*, $C_{25}H_{22}N_2$, aus Benzaldehyd (*Acetat*, Nadeln, F. 93—100°). — *2-(2'-Oxyphenyl)-retenimidazol*, $C_{25}H_{22}ON_2$, aus Salicylaldehyd, Nadeln, F. 216—217°. Als Hauptprod. der Rk. entsteht *2-(2'-Oxyphenyl)-retenoxazol*, $C_{25}H_{21}O_2N$, Nadeln, F. 243—244°. (J. Amer. chem. Soc. **65**. 452—56. März 1943. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania.) Nouvel

William S. Johnson und **Arthur Goldman**, *Die Kondensation von 2-Acetylnaphthalin mit Diäthylsuccinat*. Bei 15std. Kochen der Ausgangsstoffe in Ggw. von Na-Äthylat u. A. entstehen 2 isomere Halbester der Itaconsäure. Der eine (Ia) vom F. 119° liefert bei der Verseifung mit $Ba(OH)_2$ die freie Säure I vom F. 180°. Diese bildet ein Anhydrid vom F. 156°, das sich mit A. in Ggw. von H_2SO_4 zu einem Halbester (Ib) vom F. 118° kondensieren läßt. Beide Halbester, deren Konst. sich durch Ozonisierung u. Identifizierung der Spaltprodd. ermitteln läßt, gehen bei der Kondensation mit A. in Ggw. von HCl in einen Diester (Ic) über. Bei der Behandlung von I mit H_2F_2 entsteht unter Ringschluß eine Methylbenzindonessigsäure (III). Der Halbester Ib (aber nicht Ia) gibt beim Ringschluß mittels Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid den Ester von III (IIIa). Aus diesem erhält man bei der Oxydation mit HNO_3 die Benzol-1.2.3.4-tetracarbonsäure, bei der Hydrierung einen Methylbenzhydrindonessigester u. bei der Hydrolyse mit HCl das Lacton einer Methyloxybenzhydrindonessigsäure. Das Lacton wird durch Alkali zur freien Säure aufgespalten. — Der bei der ursprünglichen Kondensation neben Ia entstehende isomere Halbester IIa ist ein Öl, das bei der Verseifung mit $Ba(OH)_2$ die freie Säure II vom F. 168° liefert. Diese bildet ein Anhydrid vom F. 116°, das sich mit A. in Ggw. von H_2SO_4 zu einem Halbester (IIb) vom F. 102° kondensieren läßt. Letzterer geht bei der Kondensation mit A. in Ggw. von HCl in einen Diester (IIc) über. Bei der Behandlung von II mit H_2F_2 entsteht unter Ringschluß eine Oxymethylphenanthrencarbonsäure (IV). Der Halbester IIa (aber nicht IIb) gibt beim

Ringschluß mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid das Acetylderiv. des Esters von IV. Aus diesem erhält man durch Abspaltung der Acetylgruppe mittels HCl den Ester von IV (IVa) u. daraus durch Verseifung mit KOH die freie Säure IV. Man kann IVa methylieren, den Äther verseifen u. durch Entcarboxylieren zu dem bereits bekannten Methoxymethylphenanthren gelangen.



I (R u. R' = H)
Ia (R = H. R' = C_2H_5)
Ib (R = C_2H_5, R' = H)
Ic (R u. R' = C_2H_5)
III (R = H)
IIIa (R = C_2H_5)
II (R u. R' = H)
IIa (R = C_2H_5, R' = H)
IIb (R = H, R' = C_2H_5)
IIc (R u. R' = C_2H_5)
IV (R = H)
IVa (R = C_2H_5)

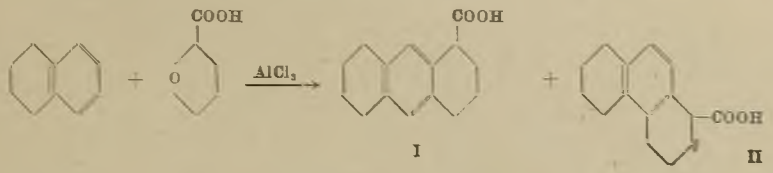
Versuche: *3-Carbäthoxy-4-(2-naphthyl)-cis-3-pentensäure* (Ia), $C_{18}H_{20}O_4$, aus 2-Acetylnaphthalin u. Diäthylsuccinat, Platten, F. 119—119,5°. — *3-Carboxy-4-(2-naphthyl)-cis-3-pentensäure* (I), $C_{16}H_{16}O_4$, beim Verseifen von Ia mit $Ba(OH)_2$, F. 179,5 bis 180,5°. — *Anhydrid von* I, $C_{16}H_{14}O_3$, durch Behandeln von I mit Acetylchlorid, Blättchen, F. 155,5—156°. — *3-Carboxy-4-(2-naphthyl)-cis-3-pentensäureäthylester* (Ib), $C_{18}H_{20}O_4$, durch Verestern des vorigen mit A. in Ggw. von wenig H_2SO_4, F. 117—118°. — *3-Carbäthoxy-4-(2-naphthyl)-cis-3-pentensäureäthylester* (Ic), $C_{20}H_{22}O_4$, durch Veresterung von Ia oder Ib mit A. in Ggw. von HCl, $Kp_{0,05-0,1}$ 184—186°. — *3-Methyl-6,7-benz-1-indon-2-essigsäure* (III), $C_{16}H_{12}O_3$, aus I u. H_2F_2, rote Stäbchen, F. 215,5—219,5°. — *3-Methyl-6,7-benz-1-indon-2-essigsäureäthylester* (IIIa), $C_{18}H_{16}O_3$, aus Ib, Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid, orangefarbige Nadeln, F. 96,5—97°. — *3-Methyl-3-oxy-6,7-benz-1-hydrindon-2-essigsäurelacton*, $C_{16}H_{12}O_3$, durch Kochen von IIIa mit HCl in Essigsäure, Platten, F. 168,5—169°. — *3-Methyl-3-oxy-6,7-benz-1-hydrindon-2-essigsäure*, $C_{16}H_{14}O_4$, durch Behandeln des vorigen mit NaOH, lederfarbige Stäbchen, F. 169 bis 169,5°. — *3-Methyl-6,7-benz-1-hydrindon-2-essigsäureäthylester*, $C_{18}H_{18}O_3$, durch Hydrierung von IIIa mittels Pd-Holzkohle, Platten, F. 70,2—70,6°. — *3-Carbäthoxy-4-(2-naphthyl)-trans-3-pentensäure* (IIa), $C_{18}H_{20}O_4$, aus 2-Acetylnaphthalin u. Diäthylsuccinat oder durch partielle Verseifung des Diesters IIc mit $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, Öl (*Anilid*, $C_{28}H_{29}O_3N$, F. 153—154°). — *3-Carboxy-4-(2-naphthyl)-trans-3-pentensäure* (II), $C_{16}H_{16}O_4$, beim Verseifen des vorigen mit $Ba(OH)_2$, F. 167—168° Zers. — *Anhydrid von* II, $C_{16}H_{12}O_3$, durch Behandeln von II mit Acetylchlorid, Prismen, F. 116—116,5°. — *3-Carboxy-4-(2-naphthyl)-trans-3-pentensäureäthylester* (IIb), $C_{18}H_{20}O_4$, durch Veresterung des vorigen mit A. in Ggw. von wenig H_2SO_4, Prismen, F. 102—102,5°. — *3-Carbäthoxy-4-(2-naphthyl)-trans-3-pentensäureäthylester* (IIc), $C_{20}H_{22}O_4$, durch Veresterung des vorigen mit A. in Ggw. von HCl, Öl. — *4-Oxy-1-methylphenanthren-2-carbonsäure* (IV), $C_{16}H_{12}O_3$, aus II u. H_2F_2 oder durch Verseifung von IVa, schwachgelbe Stäbchen, F. 253—254° Zers. — *4-Acetoxy-1-methylphenanthren-2-carbonsäure*, $C_{18}H_{14}O_4$, durch Acetylierung des vorigen mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von H_2SO_4, Nadeln, F. 227,5—229°. — *4-Acetoxy-1-methylphenanthren-2-carbonsäureäthylester*, $C_{20}H_{18}O_4$, aus IIa, Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid, Prismen, F. 127,5—128°. — *4-Oxy-1-methylphenanthren-2-carbonsäureäthylester* (IVa), $C_{18}H_{18}O_3$, durch Abspaltung der Acetylgruppe des vorigen mit HCl in A., Plättchen, F. 178,5—179°. — *4-Methoxy-1-methylphenanthren-2-carbonsäureäthylester*, $C_{19}H_{18}O_3$, aus dem vorigen u. Dimethylsulfat in Ggw. von NaOH, Nadeln, F. 74—74,5°. — *4-Methoxy-1-methylphenanthren-2-carbonsäure*, $C_{17}H_{14}O_3$, durch Verseifung des vorigen mit alkohol. KOH, Nadeln, F. 225—225,5°. — *4-Methoxy-1-methylphenanthren*, durch Erhitzen des vorigen mit Cu-Pulver in Chinolin, F. 78—79°. (J. Amer. chem. Soc. 66, 1030—37. Juni 1944. Madison, Wis., Univ.) Nouvel

Charles K. Bradsher und E. Studley Smith, *Aromatischer Ringschluß unter Wasserabspaltung. X. Mitt. 9-Alkyl- und 9-Aryl-10-phenylanthracene.* (IX. vgl. C. 1941, II. 745.) Die Vff. haben in o-Chlortriphenylmethan das Cl mittels CuCN durch CN ersetzt, auf das Nitril aromat. bzw. aliphat. Grignard-Verbb. zur Einw. gebracht, die entstandenen Imine zu Ketonen verseift u. mit diesen den Ringschluß vollzogen.

Versuche: *o-Chlortriphenylmethan*, durch Red. von o-Chlortriphenylcarbinol mit rotem P u. J in Ggw. von Essigsäure, F. 76—77°. — *o-Cyantriphenylmethan*, durch 48std. Erhitzen des vorigen mit CuCN auf 200° in Ggw. von Pyridin, F. 82—84°. — *o-Benzoyltriphenylmethan*, durch Behandlung des vorigen mit C_6H_5MgBr u. Verseifung des entstandenen Imins mit verd. HCl, weiße Nadeln, F. 84—86°. — *9,10-Di-*

phenylanthracen, durch 10tägiges Erhitzen des vorigen mit HBr + Essigsäure oder durch $^3/_4$std. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Ggw. einiger Tropfen konz. H_2SO_4, gelbe Platten, F. 247—248°. — *9-Phenyl-10-methylanthracen*, analog dem vorigen unter Verwendung von CH_3MgJ als Grignards Reagens u. von HBr + Essigsäure als wasserabspaltendem Mittel für den Ringschluß, gelbe Platten, F. 112,5—113,5°. — *9-Phenyl-10-äthylanthracen*, $C_{22}H_{18}$, analog dem vorigen unter Verwendung von C_2H_5MgBr als Grignards Reagens, gelbe Platten, F. 107—108,5°. (J. Amer. chem. Soc. 65. 451—52. März 1943. Durham, N. C., Duke Univ.) Nouvel

Charles C. Price und **Norman C. Deno**, *Die Reaktion von Furan-α-carbonsäure mit Tetralin*. Bei der Kondensation von Furan-α-carbonsäure mit Tetralin in Ggw. von $AlCl_3$ entsteht ein Gemisch saurer Reaktionsprodd. aus denen 2 isomere, kryst. Säuren in geringer Ausbeute isoliert werden konnten. Diese Säuren enthalten 4 H-Atome mehr als die erwarteten *Tetrahydroanthracen-* oder *-phenanthrencarbonsäuren*, wahrscheinlich infolge Disproportionierung von H bei Anwendung von überschüssigem Tetralin. Sie konnten als *symm. Octahydroanthracen-1-carbonsäure* u. *symm. Octahydrophenanthren-1-carbonsäure* identifiziert werden.



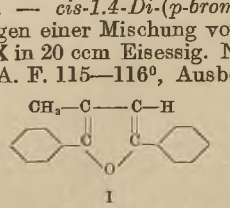
I II

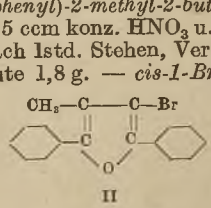
Versuche: *symm. Octahydroanthracen-1-carbonsäure* (I), $C_{15}H_{18}O_2$, durch portionsweise Zugabe von 120 g $AlCl_3$ zu einer gerührten Suspension von 48 g Furan-α-carbonsäure in 400 ccm Tetralin unter Eiskühlung u. 12std. Stehen bei 50—60°. Eingießen in HCl-Eis (400 ccm) u. 6std. Rühren bei 50—60°. Zugabe von 1 Liter Bzl. u. Extraktion mit $NaHCO_3$-Lösung. Durch Ansäuern wurden 0,3 g I erhalten. Extraktion des Bzl. 3 mal mit 200 ccm 2%ig. NaOH-Lsg. u. Ansäuern des roten Extrakts, wobei 68 g harziger Nd. erhalten wurden. Lösen in Alkali u. fraktionierte Fällung entweder mit HCl oder CO_2. Nach Entfernung des zuerst gefällten braunen Harzes weiteres Ansäuern, wobei 10 g weißer Nd. erhalten wurden, mehrmals aus 50%ig. A. umkryst. 6,2 g weiße Platten vom F. 153—153,5°, Ausbeute 6,3%. — Decarboxylierung durch 18std. Erhitzen von 0,5 g I in 5 ccm Chinolin auf 235° in Ggw. von 0,2 g Cu-Chromit, Zugabe von A. u. Waschen der Lsg. mit verd. HCl u. NaOH, Trocknen u. Verdampfen. Aus 70%ig. A. 0,2 g *Tetrahydroanthracen* vom F. 102—104°. Durch 10std. Erhitzen von 1 g I mit 0,56 g S auf 180—190° entsteht H_2S. Aufnehmen des Rückstands in Bzl. u. Extraktion mit $NaHCO_3$. Beim Ansäuern werden 0,4 g orangegelbes Pulver vom F. 216—226° erhalten. Durch Sublimation bei 210° prächtige Nadeln, jedoch vom gleichen F. wie das Rohprodukt. — *symm. Octahydrophenanthren-1-carbonsäure* (II), $C_{15}H_{18}O_2$, durch langsames Verdunsten der Mutterlauge; bei der ersten Krystallisation von I scheiden sich Nadeln neben den Platten ab. Mechan. Trennung u. 6maliges Umkrystallisieren aus 50%ig. A. ergaben 0,25 g glänzende Nadeln vom F. 143—143,5°, Ausbeute 0,25%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2601—02. Nov. 1942. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) Pleisteiner

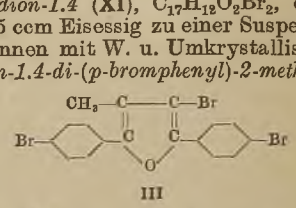
Robert E. Lutz und **C. Edward McGinn**, *Halogenderivate des 4-Methyl-2.5-diphenyl-furans*. Die Bromierung von *4-Methyl-2.5-diphenylfuran* (I) erfolgt schrittweise unter Bldg. des Mono-, Tri- u. Tetrabromderiv. (II, III u. IV), das heißt in der β-Stellung des Furans, in den p-Phenylstellen u. in der Methylgruppe. Die verschied. bromierten Furane dieser Serie geben bei der Oxydation *cis-ungesätt. 1.4-Diketone*, die hydriert wurden. Durch Oxydation des Furanderiv. X ist das *cis Di-(p-brombenzoyl)-propylen* (XI) zugänglich geworden, das bei der Red. das gesätt. Diketon (VIII) liefert. Die entsprechende trans-Verb. dieser Reihe zu erhalten, gelang bis jetzt nicht.

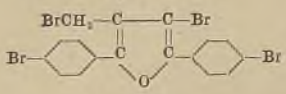
Versuche: *3-Methyl-2.5-di-(p-bromphenyl)-furan* (X), $C_{17}H_{12}OBr_2$, in guter Ausbeute erhalten durch Red. von 1-Brom-1.2-(di-p-brombenzoyl)-propylen (VII), 1.2-Di-(p-brombenzoyl)-propylen (XI) oder 1.3-Dibrom-1.2-di-(p-brombenzoyl)-propylen (IX) mit $SnCl_2$. Allg. Darst.: Erhitzen einer Mischung von 30 ccm Eisessig, 25 ccm HCl u. 18 g $SnCl_2$ zum Sieden u. Zugabe von 5 g XI in 15 ccm Eisessig unter Rühren. Beim Verdünnen mit W. krystalline Abscheidung, F. 158—159°, aus Äthylacetat, Ausbeute 3,1 g. — *3-Brom-2.5-di-(p-brombenzoyl)-4-methylfuran* (III), $C_{17}H_{11}OBr_3$, a) durch direkte Bromierung von 4-Methyl-2.5-diphenylfuran (I) mit der berechneten Menge Brom in Chlf.-Lsg., jedoch schwierige Trennung der Bromierungsprodukte;

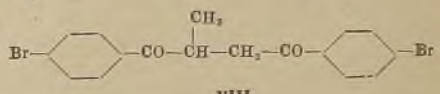
b) durch Kochen einer Mischung von 2 g *3-Brom-4-brommethyl-2.5-di-(p-bromphenyl)-furan* (IV) u. 2 g Zn-Staub in 70 ccm Eisessig 5 Min. unter Rückfluß. Beim Verdünnen mit W. krystalliner Nd., aus Chlf./A. Krystalle vom F. 168—169°, Ausbeute 1,6 g. — IV, $C_{17}H_{10}OBr_4$, durch Zugabe einer Lsg. von 30 g Brom in 50 ccm Chlf. zu einer Lsg. von 10 g I in 100 ccm Chlf. u. 20std. Stehenlassen bei Zimmertemperatur. Abscheidung farbloser Krystalle. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren F. 212—213°, Ausbeute 75%. — *cis-1.4-Di-(p-bromphenyl)-2-methyl-2-butendion-1.4* (XI), $C_{17}H_{12}O_2Br_2$, durch Zufügen einer Mischung von 5 ccm konz. HNO_3 u. 15 ccm Eisessig zu einer Suspension von X in 20 ccm Eisessig. Nach 1std. Stehen, Verdünnen mit W. u. Umkrystallisieren aus A. F. 115—116°, Ausbeute 1,8 g. — *cis-1-Brom-1.4-di-(p-bromphenyl)-2-methyl-2-*

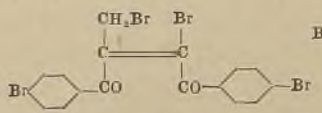

I

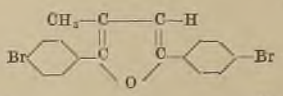

II

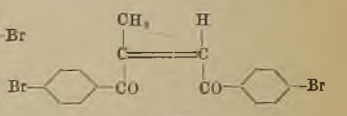

III


IV


VIII

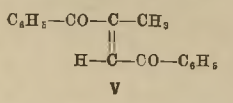

IX

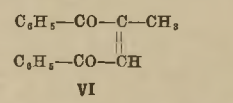

X

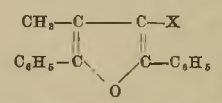

XI

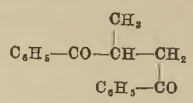
butendion-1.4 (VII), $C_{17}H_{11}O_2Br_3$, durch Zufügen einer Mischung von 5 ccm konz. HNO_3 u. 15 ccm Eisessig zu einer Suspension von 5 g III in 25 ccm Eisessig, 1std. Erhitzen auf 50° u. Verdünnen mit Eiswasser. Aus A. F. 117—117,5°, Ausbeute 90%. — *1.4-Di-(p-bromphenyl)-2-methylbutandion-1.4* (VIII), $C_{17}H_{14}O_2Br_2$, ausgehend von VII, IX oder XI nach folgender Vorschrift: Kochen einer Mischung von 5 g VII, 5 g Zn-Staub u. 100 ccm Eisessig unter Rückfluß (15 Min.), Filtrieren u. Verdünnen mit W., Extraktion mit Ae., Eindampfen u. Umkrystallisieren des Rückstands aus A.; farblose Prismen vom F. 120 bis 120,5°, Ausbeute 3 g. (J. Amer. chem. Soc. 64, 2583—85. Nov. 1942. Charlottesville, Va., Virginia Univ., Cobb Chem. Labor.) Pleisteiner

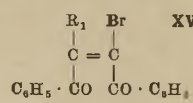
Robert E. Lutz und **C. Edward McGinn**, *Umwandlung ungesättigter 1.4-Diketone in Furane und Oxyfuranone.* (Vgl. C. **1938**. I. 2540 u. früher.) Einige cis-ungesätt. Diketone, die nur schwer oder überhaupt nicht aus den trans-Isomeren durch Sonnenlicht zu erhalten sind, können über die entsprechenden Furanderivv. durch Oxydation mit HNO_3 in guter Ausbeute dargestellt werden. Die Meth. war bes. erfolgreich bei der Darst. von *cis-Dibenzoylmethyläthylen* (VI). Es wird gezeigt, daß mehrere cis-ungesätt. 1.4-Diketone gegenüber der Furanisierung durch Addition u. Dehydrierung empfindlicher sind als die trans-Isomeren. Der diesbzgl. Reaktionsmechanismus wird erörtert. Über die Analogie zwischen *Furanisierung* u. der Bldg. von *2.3-Oxyfuranonen* werden Betrachtungen angestellt u. neue Beispiele für die letztere Rk. beschrieben.


V

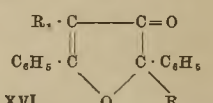

VI


VII X=Br
VIII X=H
X X=OCOCH$_3$


IX


a: R_1=C_6H_5·CO
b: R_1=C_6H_5
c: R_1=CH_3

XV

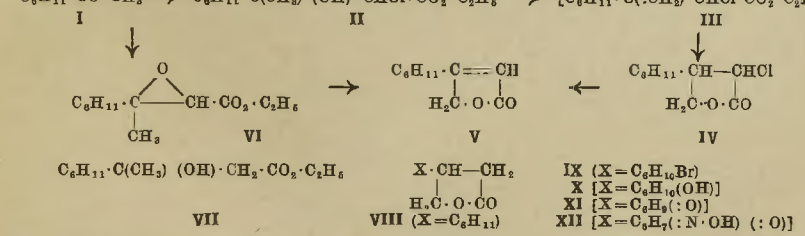

d: R_2=O·CO·CH_3
e: R_2=O·CH_3
f: R_2=Cl
g: R_2=Br

XVI

Versuche: *trans-2-Methyl-1.4-diphenyl-2-butendion-1.4* (V), dargestellt nach Fuson, Fleming u. Johnson (C. **1938**. II. 2743). *cis-Form von* V (VI) durch Zugabe einer Mischung von 10 ccm konz. HNO_3 u. 30 ccm Eisessig bei 0° zu einer Lsg. von 10 g VIII in 50 ccm Eisessig. Verdünnen mit W. u. Extrahieren des harzigen Nd. mit

Ae., Umkrystallisieren aus A., Ausbeute 81%; identifiziert durch Misch-F. mit einer Probe, hergestellt nach der Belichtungsmethode. — *3-Methyl-2.5-diphenylfuran* (**VIII**), Erhitzen einer Mischung von 250 ccm Eisessig u. 200 ccm HCl zum Sieden, Zugabe von 120 g $SnCl_2$ u. Eintragen von 35 g trans-Dibenzoylmethyläthylen in 100 ccm Eisessig. Verdünnen mit 700 ccm W. u. Umkrystallisieren aus A., Ausbeute 96%, F. 58 bis 59° (Lauer u. Spielman, C. **1934**. II. 598). — *3-Brom-2.5-diphenyl-4-methylfuran* (**VII**) (C. **1938**. I. 2541), a) durch Behandlung einer Lsg. von 1 g **VIII** in 20 ccm Chlf. mit 0,8 ccm Brom, Verdampfen u. Umkrystallisieren des Rückstands aus A., ergibt 1,1 g **VII**, b) durch Behandlung einer Suspension von 5 g **VI** in 50 ccm Acetanhydrid mit 10 ccm 30%ig. HBr in Eisessig bei 0°, Zugabe von 3 Tropfen konz. H_2SO_4 u. Hydrolyse mit W.; identifiziert wie **VII**, Ausbeute 5,1 g. *3-Acetoxy-4-methyl-2.5-diphenylfuran* (**X**), $C_{19}H_{16}O_3$, durch Kühlen einer Lsg. von 5 g **VI** in 20 ccm Acetanhydrid auf —5° u. Zugabe von 3 Tropfen konz. H_2SO_4 bei —1°. Verdünnen mit W. u. Umkrystallisieren des Nd. aus Isopropylalkohol. Gelbe Nadeln, die bei der Vakuumsublimation farblos werden, F. 94—95°. Ausbeute 68%. Versuche, ein kryst. Chlorfuranon zu erhalten, schlugen fehl. — *2-Brom-4-methyl-2.5-diphenylfuranon-3* (**XVIc,g**), $C_{17}H_{13}O_2Br$, durch Zufügen einer Lsg. von 0,8 ccm Brom in 8 ccm CCl_4 zu einer Lsg. von 1 g **X** in 15 ccm CCl_4. Verdampfen u. Umkrystallisieren des Rückstandes aus Ligroin, farblose Prismen vom F. 88—89°. — *cis-2-Brom-3-methyl-1.4-diphenyl-2-butendion-1.4* (**XVc**) (Lutz u. Stuart l. c.). Zugabe einer Mischung von 5 ccm konz. HNO_3 u. 15 ccm Eisessig zu einer Lsg. von 5,1 g **VII** in 25 ccm Eisessig u. 1std. Erhitzen auf 80°. Beim Verdünnen mit W. 4,2 g **XVc**. — *Furanon XVIc,d*, durch Behandlung einer Suspension von 1 g **XVc** in 10 ccm Acetanhydrid bei 0° mit 2 Tropfen konz. H_2SO_4. Hydrolyse mit W. u. Umkrystallisieren aus A. ergab 0,5 g **XVIc,d**. — *Furanon XVIc,f*, Zugabe von 1 Tropfen konz. H_2SO_4 zu einer Suspension von 1 g **XVc** in 10 ccm Acetylchlorid bei 0°, Stehenlassen bei Zimmertemp. u. Hydrolyse. Aus Ligroin 0,2 g **XVIc,f**. — *Furanon XVIc,e*, Sättigen einer Lsg. von 1 g **XVc** in 20 ccm 99%ig. Methanol mit trocknem HCl u. Stehenlassen bei Zimmertemp., Ausbeute 0,6 g **XVIc,e**. — *3-Brom-2.4.5-triphenylfuran* (Japp u. Klingemann, J. chem. Soc. [London] **57**. [1890.] 674; Allen, J. Amer. chem. Soc. **49**. [1927.] 2110), in sehr guter Ausbeute erhalten durch Einw. von 30%ig. HBr in Eisessig auf Dibenzoylphenyläthylen. — *cis-2-Brom-1.2.4-triphenyl-2-butendion-1.4* (**XVb**) (Lutz, Tyson, Sander u. Fink, C. **1935**. I. 1706), durch Zugabe einer Mischung von 50 ccm konz. HNO_3 u. 30 ccm Eisessig zu einer Lsg. von 10 g *3-Bromtriphenylfuran* in 50 ccm Eisessig, Erhitzen auf 100° (15 Min.), Gießen in kaltes W. u. Umkrystallisieren aus A., Ausbeute 7,2 g. — Zu einer Lsg. von 1 g **XVb** in 10 ccm Acetanhydrid werden 2 Tropfen konz. H_2SO_4 gefügt, 15 Min. bei Zimmertemp. stehen lassen u. mit W. hydrolysiert. Aus Isopropylalkohol 0,73 g *Furanon XVIb, d*. — Bei Anwendung von Acetylchlorid an Stelle von Acetanhydrid entsteht in 85%ig. Ausbeute das *Furanon XVIb,f*. — *Furanon XVIb,e* wurde erhalten durch Sättigen einer Lsg. von 0,5 g **XVb** in 10 ccm Methanol mit HCl u. Stehenlassen in einer verschlossenen Flasche. (J. Amer. chem. Soc. **64**. 2585—88. Nov. 1942. Charlottesville, Va., Virginia Univ., Cobb Chem. Labor.) Pleisteiner

Elkan R. Blout und **Robert C. Elderfield**, *Studien über Lactone in Beziehung zu Herzaglykonen*. XI. Mitt. *Synthese von β-substituierten $\Delta^{\alpha.\beta}$-Butenoliden aus Methylketonen*. (X. vgl. Linville, C. **1942**. I. 2654.) *Methylcyclohexylketon* (**I**) läßt sich mit Dichloressigester in Ggw. von Magnesiumamalgam nach Darzens (C. **1937**. I. 4087. 4356) zu *α-Chlor-β-oxy-β-cyclohexylbuttersäureäthylester* (**II**) kondensieren, der mit HBr in Eis-



essig in *α-Chlor-β-cyclohexylbutyrolacton* (**IV**) übergeht. Zwischenprod. ist der nicht isolierte ungesätt. Ester **III** (Fittig, Liebigs Ann. Chem. **283**. [1894.] 47). Beim Erhitzen von **IV** mit wasserfreiem $CH_3 \cdot CO_2K$ in Eisessig wird HCl abgespalten unter Bldg. des gewünschten *β-Cyclohexyl-$\Delta^{\alpha.\beta}$-butenolids* (**V**). I läßt sich mit Monochloressigester bei Ggw. von $NaO \cdot C_2H_5$ in *α.β-Oxido-β-cyclohexylbuttersäureäthylester* (**VI**) überführen

(Yarnall u. Wallis, C. 1939. II. 3815), aus dem mit HBr in Essigsäure geringe Mengen von **V** gewonnen werden konnten. Da die Abspaltung von HCl aus **IV** mit organ. Basen unbefriedigend verlief, wurde versucht, die entsprechende Bromverb. herzustellen in der Hoffnung, daß sich HBr leichter abspalten lassen würde. *β-Oxy-β-cyclohexylbuttersäureäthylester* (**VII**) geht beim Erhitzen mit HBr in Essigsäure in guter Ausbeute in *β-Cyclohexylbutyrolacton* (**VIII**) über. Bei der Bromierung von **VIII** in Essigsäure wurde statt des erwarteten α-Brom-β-cyclohexylbutyrolactons eine im Cyclohexanring bromierte Verb. (**IX**) erhalten, derenBrom mit Hilfe von wss. alkohol. NaOH durch die OH-Gruppe ersetzt werden konnte unter Bldg. von *β-(x-Oxycyclohexyl)-butyrolacton* (**X**). **X** ließ sich mit Chromsäure in Essigsäure zu *β-(x-Oxocyclohexyl)-butyrolacton* (**XI**) oxydieren, aus dem eine *Isonitrosoverb.* (**XII**) hergestellt werden konnte. Daraus geht hervor, daß eine unsubstituierte Methylengruppe der Carbonylgruppe benachbart sein muß u. daß das Brom in den Cyclohexanring eingetreten ist. *Acetophenon* kondensiert sich mit Dichloressigester unter Bldg. von *α-Chlor-β-oxy-β-phenylbuttersäureäthylester* (**XIII**), $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Bei der Einw. von HBr auf **XIII** in Essigsäure bildeten sich Acetophenon, *α-Chlor-β-phenylcrotonsäureäthylester* (**XIV**), $C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ u. *β-Phenyl-$\Delta^{x\,\beta}$-butenolid* (**XV**) (analog **V**).

Versuche: Alle FF. u. Kpp. sind korrigiert. *α-Chlor-β-oxy-β-cyclohexylbuttersäureäthylester*, $C_{12}H_{21}O_3Cl$ (**II**), aus **I** u. Dichloressigester in absol. Ae. unterhalb 30°, $Kp._{1,8}$ 110—135°, $n_D^{25} = 1{,}4776$, Ausbeute 68%. — *α-Chlor-β-cyclohexylbutyrolacton*, $C_{10}H_{15}O_2Cl$ (**IV**), aus **II** u. HBr in sd. Eisessig, aus Isopentan, Krystalle, F. 131—131,5°, $Kp._{0,9}$ 131—135°, leicht lösl. in organ. Lösungsmitteln. — *α-Oxy-β-cyclohexylbutyrolacton*, $C_{10}H_{16}O_3$, aus **IV** beim Kochen mit 4%ig. NaOH, Nadeln aus PAe., F. 144°. *p-Nitrobenzoat*, $C_{17}H_{19}O_6N$, hellgelbe Nadeln aus 50%ig. A., F. 154—154,5°. — *β-Cyclohexyl-$\Delta^{\alpha\,\beta}$-butenolid*, $C_{10}H_{14}O_2$ (**V**), beim Kochen von **IV** mit wasserfreiem $KO_2C \cdot CH_3$ in Eisessig, $Kp._{0,1}$ 115—117°, $D.^{25}{}_4 = 1{,}044$, $n_D^{25} = 1{,}5002$, Ausbeute 49%. — *α.β-Oxido-β-cyclohexylbuttersäureäthylester*, $C_{12}H_{20}O_3$ (**VI**), aus **I** u. Monochloressigester in Natriumäthylatlsg. bei —80°, $Kp._{0,3}$ 86—90°, $n_D^{23} = 1{,}4588$, Ausbeute 22%. Gibt mit HBr in sd. Eisessig **V** u. a. Produkte. — *α-Chlor-β-oxy-β-phenylbuttersäureäthylester* (**XIII**), aus Acetophenon u. Dichloressigester, $Kp._{1,5}$ 124—126°, Ausbeute 45—60%. Als Nebenprod. wurde *Acetophenonpinakol*, $C_{16}H_{18}O_2$ (F. 122°, $Kp._{1,5}$ 140—144°) erhalten. **XIII** liefert beim Erhitzen mit HBr in Essigsäure Acetophenon ($Kp._{0,3}$ 53—56°; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{14}H_{12}O_4N_4$, F. 233—233,5°), *α-Chlor-β-phenylcrotonsäureäthylester*, $C_{12}H_{13}O_2Cl$ (**XIV**) ($Kp._{0,5}$ 103°) u. *β-Phenyl-$\Delta^{x\,\beta}$-butenolid*, $C_{10}H_8O_2$ (**XV**) (Prismen aus Ae. + Isopentan, F. 93°). — *β-Cyclohexylbutyrolacton*, $C_{10}H_{16}O_2$ (**VIII**), beim Kochen von *β-Oxy-β-cyclohexylbuttersäureäthylester* (**VII**) mit HBr oder mit H_2SO_4 in Eisessig, $Kp._{1,2}$ 124—126°, $n_D^{25} = 1{,}4794$, Ausbeute 78—79%. — *β-(x-Bromcyclohexyl)-butyrolacton*, $C_{10}H_{15}O_2Br$ (**IX**), aus **VIII** mit Br_2 in Eisessig bei Ggw. von wenig HBr auf dem Wasserbad, Krystalle aus Isopentan, F. 63—63,5°, $Kp._1$ 130—135°, Ausbeute 77,5%. Liefert beim Kochen mit wasserfreiem $KO_2C \cdot CH_3$ in Eisessig ein Gemisch von Acetoxycyclohexylbutyrolacton u. Cyclohexenylbutyrolacton. — *β-(x-Oxycyclohexyl)-butyrolacton*, $C_{10}H_{16}O_3$ (**X**), aus **IX** beim Schütteln mit wss.-alkohol. NaOH, $Kp._{0,7}$ 140—152°, $n_D^{25} = 1{,}4946$, Ausbeute 74%. *p-Nitrobenzoat*, $C_{17}H_{19}O_6N$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 163—164,5°. — *β-(x-Oxocyclohexyl)-butyrolacton*, $C_{10}H_{14}O_3$ (**XI**), bei der Oxydation von **X** mit CrO_3 in Essigsäure unterhalb 30°, Nadeln aus 50%ig. Methanol, F. 82—83,5°, Ausbeute 73% (vermutlich Gemisch zweier rac. Formen). *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{16}H_{19}O_4N_3$, gelbe Prismen, erweicht bei 184° u. schmilzt bei 187—188° Zers. — *Isonitrosoverb. von* **XI**, $C_{10}H_{13}O_4N$ (**XII**), beim Schütteln von **XI** mit Isoamylnitrit in absol. A. + Ae. bei Ggw. von wenig konz. HCl, blaßgelbe Prismen aus Essigester u. PAe., F. 160—161° Zers. (J. org. Chemistry 8. 29—36. Jan. 1943. New York, Columbia Univ.) Hillger

Elkan R. Blout, Josef Fried und **Robert C. Elderfield,** *Studien über Lactone in Beziehung zu Herzaglykonen.* XII. Mitt. *Die Kondensation von Oxalsäureäthylester mit γ-Cyclohexylcrotonsäureäthylester und eine Methode für die Voraussage der bei derartigen Kondensationen erhaltenen Produkte.* (XI. vgl. vorst. Ref.) Bei der Kondensation von *Oxalsäurediäthylester* mit *γ-Cyclohexylcrotonsäureäthylester* bei Ggw. von $K \cdot OC_2H_5$ u. Pyridin in absol Ae. wurde als einziges Prod. das Kaliumsalz des *1-Oxy-4-cyclohexylbutadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylesters* [$C_6H_{11} \cdot CH : CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(OK) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$] (I) gebildet, der beim Ansäuern in *1-Oxo-4-cyclohexylbuten-(3)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester* [$C_6H_{11} \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$] (II) überging, woraus beim Kochen mit konz. HCl + Essigsäure *1-Oxo-4-cyclohexylbuten-(3)-carbonsäure-(1)* [$C_6H_{11} \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$] (III) erhalten wurde. Beim vorsichtigen Behandeln von II mit HCl in Essigsäure gelang es, die *1-Oxo-4-cyclohexylbuten-(3)-dicarbonsäure-(1.2)* [$C_6H_{11} \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CO_2H$] (IX) u. ihren *Halbester* $C_6H_{11} \cdot$

CH: $CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2H$ (X) zu fassen. II lieferte bei der katalyt. Red. *1-Oxy-4-cyclohexylbutandicarbonsäure-(1.2)-diäthylester* $[C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]$ (IV), aus dem durch Verseifen die entsprechende *Dicarbonsäure* $[C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H]$ (V) gewonnen werden konnte. Dieselbe Säure wurde auch auf folgende Weise dargestellt: Der durch Red. von I erhältliche *γ-Cyclohexylbuttersäureäthylester* $(C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$ (VI) gab bei der Kondensation mit Oxalsäurediäthylester das Kaliumsalz des *1-Oxy-4-cyclohexylbuten-(1)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylesters* $[C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(OK) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]$ (VII), das sich leicht zu *1-Oxo-4-cyclohexylbutandicarbonsäure-(1.2)-diäthylester* (VIII) verseifen läßt. Durch katalyt. Red. von VIII u. nachfolgende Verseifung der Estergruppen entstand V. — Auf Grund der durch obigen Reaktionsverlauf gewonnenen Erkenntnis u. der früher (J. org. Chemistry 6. [1941.] 566) (vgl. Kuhn u. Grundmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 70. [1937.] 1318; C. 1937. II. 781; Boese u. Major, J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 949) gesammelten Erfahrungen bei der Umsetzung von Oxalsäurediäthylester mit γ-substituierten $\Delta^{\alpha.\beta}$- oder $\Delta^{\beta.\alpha}$-Crotonestern läßt sich mit einiger Sicherheit folgende Voraussage für den Reaktionsverlauf machen: Die ursprüngliche Lage der Doppelbindung im Crotonester ist weniger entscheidend für den Reaktionsverlauf als die Elektronennatur des in γ-Stellung befindlichen Substituenten. Wenn derselbe H ist, findet die Kondensation in γ-Stellung statt; ist er eine gradlinige Alkylgruppe, findet die Kondensation ebenfalls am γ-C-Atom statt, wobei die Ausbeute mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Befindet sich in γ-Stellung eine Cyclohexyl- oder Phenylgruppe, dann erfolgt Kondensation in α-Stellung. Bei Ggw. von Pyridin wurde bei der Umsetzung von Oxalsäureäthylester mit $\Delta^{\alpha.\beta}$-Hexensäureäthylester die Ausbeute an γ-Kondensationsprod. verdoppelt. Bei der Behandlung von III mit Acetanhydrid entsteht das *Acetat des α-Oxy-δ-cyclohexyl-$\Delta^{\alpha\,\beta}$-valerolactons*.

Versuche: *1-Oxo-4-cyclohexylbuten-(3)-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester* (II), aus *Oxalsäurediäthylester* u. *γ-Cyclohexylcrotonsäureäthylester* (Kp.$_1$ 96—98°, n_D^{25} = 1,4687) bei Ggw. von $KO \cdot C_2H_5$ u. Pyridin in absol. Ae. bei 0° u. Versetzen des entstandenen Kaliumsalzes mit eiskalter verd. HCl, gelbes Öl, zers. sich bei der Destillation. Gibt mit $FeCl_3$ in A. Rotfärbung. *Kaliumsalz*, hellgelbe Krystalle. *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{22}H_{28}O_8N_4$, gelbe Nadeln aus A., F. 76—77°. — *Halbester der 1-Oxo-4-cyclohexylbuten-(3)-dicarbonsäure-(1.2)*, $C_{14}H_{20}O_5$ (X), beim Schütteln der Enolform des Kaliumsalzes von II mit konz. HCl u. Essigsäure bei Zimmertemp., Nadeln aus PAe., F. 83,5—84°. Gibt mit $FeCl_3$ in A. eine blutrote Färbung. *p-Bromphenacylester*, $C_{22}H_{25}O_6Br$, Plättchen aus A., F. 108—109°, gibt mit $FeCl_3$ in A. eine schwachgelbe Färbung. — *1-Oxo-4-cyclohexylbuten-(3)-dicarbonsäure-(1.2)*, $C_{12}H_{16}O_5$ (IX), als Nebenprod. bei der Darst. von X, Nadeln aus Ae. + PAe., beginnt bei 135° sich zu zers., ist aber bei 217° noch nicht vollständig geschmolzen. — *1-Oxo-4-cyclohexylbuten-(3)-carbonsäure-(1)*, $C_{11}H_{16}O_3$ (III), aus II oder X beim Kochen mit konz. HCl u. Eisessig, Plättchen aus Chlf. u. PAe., F. 93—94°; gibt mit $FeCl_3$ in A. eine rote Färbung. — *α-Acetoxy-cyclohexyl-$\Delta^{x.\beta}$-valerolacton*, $C_{13}H_{18}O_4$, beim Kochen von III mit Acetanhydrid, gelbe Krystalle aus PAe., F. 87—88°. — *1-Oxy-4-cyclohexylbutandicarbonsäure-(1.2)*, $C_{12}H_{20}O_5$ (V), bei der Red. von II bei Ggw. von Pt-Oxyd in absol. A. u. nachfolgender Verseifung mit KOH, Prismen aus Essigester u. PAe., F. 126—127°. *Di-p-bromphenacylester*, Nadeln aus A., F. 143—144°. — *γ-Cyclohexylbuttersäureäthylester*, $C_{12}H_{22}O_2$ (VI), aus γ-Cyclohexylcrotonsäureäthylester bei der Red. in Ggw. von Pt-Oxyd in absol. A., Öl, Kp.$_{0,6}$ 86—87°; n_D^{25} = 1,4482. — *1-Oxo-4-cyclohexylbutandicarbonsäure-(1.2)-diäthylester* (VIII), aus VI u. Oxalsäurediäthylester analog der Bldg. von II u. durch nachfolgende Verseifung des entstandenen *Kaliumsalzes* (blaßgelbe Krystalle) mit eiskalter verd. HCl, fast farbloses Öl. Gibt mit $FeCl_3$ in A. Rotfärbung. *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{22}H_{30}O_8N_4$, gelbe Nadeln aus A. oder PAe., F. 81—82,5°. Liefert bei der katalyt. Red. u. nachfolgenden Verseifung V. (J. org. Chemistry 8. 37—42. Jan. 1943. New York, Columbia Univ.) Hillger

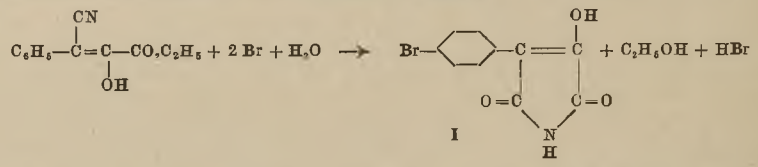
Max H. Hubacher, *Carvacrolphthalein*. In Gegensatz zu den Angaben von Ehrlich (D. R. P. 225 983) wurde der F. von *Carvacrolphthalein* (I) vom Vf. bei 294° gefunden u. keine abführende Wrkg. festgestellt. Der in der Literatur für I angegebene F. 247° ist falsch. Der F. des zu Vergleichszwecken hergestellten *Thymolphthaleins* (IV) liegt um 6° höher, als in der Literatur angegeben (Willstätter u. Waldschmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 56. [1923.] 488). IV hat ebenfalls keine abführende Wirkung. Die Diacetylderivv. u. Dimethyläther von I u. IV wurden neu dargestellt.

Versuche: *Carvacrolphthalein*, $C_{28}H_{30}O_4$, aus 15 g Carvacrol, 7,4 g Phthalsäureanhydrid u. 15 g wasserfreiem $SnCl_2$ durch lstd. Rühren bei 100°, Entfernen des unveränderten Carvacrols durch Dampfdest. u. Extrahieren der Phthalsäure mit

heißem Wasser. Umkrystallisieren des rohen I aus Essigsäure, Roh-F. 264—275°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigsäure F. 293,5—294,7°, Ausbeute 8%. — *Diacetylcarvacrolphthalein*, $C_{32}H_{34}O_6$, durch 1std. Kochen von 2,15 g I, 2 g Acetanhydrid, 10 ccm Essigsäure u. 1 Tropfen konz. H_2SO_4 unter Rückfluß. Aus A. Würfel vom F. 217,8—219,7°, Ausbeute 96%. *Carvacrolphthaleindimethyläther*, $C_{30}H_{34}O_4$, durch 10std. Kochen von 4,3 g I, 2,8 g K_2CO_3, 50 ccm Aceton u. 3,7 ccm Methyljodid unter Rückfluß. Reinigung durch Umkrystallisieren u. Sublimieren. F. teils bei 202°, dann Erstarren u. Wiederschmelzen bei 211,5—212,2°. — *Thymolphthalein* (IV), durch Erhitzen von 30 g Thymol u. 14,8 g Phthalsäureanhydrid auf 95° u. Zugabe von 25 g wasserfreiem $SnCl_2$ innerhalb 30 Min. unter Rühren. Aufnehmen in heißer 0,1nHCl, Filtrieren u. Waschen. Roh-F. 247—252° aus Essigsäure, F. des reinen IV 252,4—253,1° (Literatur 246—247°), Ausbeute 62—70%. — *Diacetylthymolphthalein*, $C_{32}H_{34}O_6$, durch 1std. Kochen einer Mischung von 2,15 g IV, 2 g Acetanhydrid, 10 ccm Essigsäure u. 1 Tropfen konz. H_2SO_4. Aus A. Krystalle vom F. 153°. *Thymolphthaleindimethyläther*, aus 4,3 g IV, 3,73 ccm Methyljodid, 50 ccm Aceton u. 2,76 g K_2CO_3 durch 16std. Kochen unter Rückfluß. Aus A. F. 175,9—176,7°, Ausbeute 80%. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2538—39. Nov. 1942. Brooklyn, N. Y., Ex-Lax, Inc., Res. Labor.)

Pleisteiner

Glenn S. Skinner, C. A. Coghlan und **A. S. Berlin**, *p-Bromphenyloxymaleinsäureimid*. Bei der Einw. von Brom auf *Cyanphenylbrenztraubensäureäthylester* entsteht über eine Reihe von Zwischenprodd. *p-Bromphenyloxymaleinsäureimid* (I). Die Identität des Prod. wurde bewiesen durch Hydrolyse von I zu p-Bromphenylessigsäure, Oxydation von I zu p-Brombenzoesäure u. Entstehung von I durch Einw. von Brom auf Phenyloxymaleinsäureimid. Der Bildungsmechanismus wird kurz erörtert.

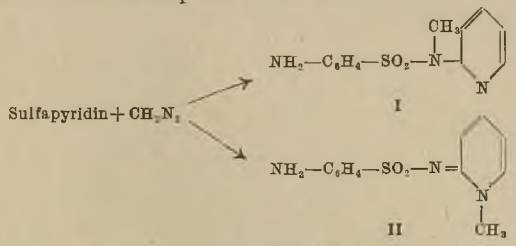


Versuche: *p-Bromphenyloxymaleinsäureimid* (I), $C_{10}H_6O_3NBr$, durch Bromierung von Cyanphenylbrenztraubensäureäthylester. Rasches Kühlen einer heißen Lsg. von 21,7 g Ester in 80 ccm Chlf. auf 45—50° u. abwechselnde Zugabe von 1,8 ccm W. u. 5,3 ccm Brom unter Rühren im Verlauf einiger Minuten. 6std. Rühren bei 50° u. 2tägiges Stehen bei Zimmertemperatur. Dekantieren des Chlf. u. Umkrystallisieren des Körpers aus A.; citronengelbe Krystalle, F. 239—240°, Ausbeute 22 g. Nachw. des bei der Rk. entstehenden A. durch Umwandlung in 3.5-Dinitrobenzoesäureäthylester. *o-Bromphenyloxymaleinsäureimid* konnte nicht gefunden werden. — Charakterisierung von I: Beständig gegen kalte, verd. $KMnO_4$-Lsg. u. Bromwasser. *Na-Salz von* I, aus A./W. ziegelrote Krystalle vom Zersetzungspunkt 321°, Ausbeute 88%. — *N-Äthylderiv. von* I, durch mehrtägiges, gelindes Kochen einer Mischung von 6,7 g Ag-Salz von I, 3,7 g Äthyljodid u. 50 ccm absol. Ae. unter Rückfluß. Krystalle vom F. 191 bis 192°, Ausbeute 1,4 g. *N-Benzylderiv. von* I, $C_{17}H_{12}O_3NBr$, durch 12std. Kochen einer Mischung aus 5,8 g Na-Salz von I u. 2,53 g Benzylchlorid in 25 ccm A. unter Rückfluß, F. 169—170° aus A., Ausbeute 5,6 g. (J. Amer. chem. Soc. 64. 2600—01. Nov. 1942. Newark, Del., Univ., Chem. Labor.)

Pleisteiner

Robert G. Shepherd, A. Calvin Bratton und **Kenneth C. Blanehard**, *Eigenschaften des Stickstoff-Kohlenstoff-Stickstoff-Systems in N^1-heterocyclischen Sulfanilamiden. 2-Sulfanilamidopyridin (Sulfapyridin), 2-Sulfanilamidothiazol (Sulfathiazol)* u. *2-(N^4-Acetylsulfanilamido)-pyridin* reagieren mit Diazomethan unter Bldg. zweier isomerer Methylderivv., des *N^1-Methyl-* (I) u. des *Ring-N-Methylderivats* (II). Das Entstehungsverhältnis von I u. II ist 70:30 für die beiden erstgenannten Verbb. u. 60:40 beim Acetylderivat. Bei der Alkylierung der Na-Salze dieser Sulfonamide mit Dimethylsulfat fanden Vff., im Gegensatz zu Arbeiten von Erwins u. Phillips (E. PP. 512 145 u. 517 272), daß sich in allen untersuchten Fällen Ring-N-Methylderivv. bilden. Die Struktur der bei den beiden Rkk. erhaltenen Prodd. wurde sowohl durch Abbau als auch durch die Synth. der betreffenden Körper bewiesen. Ferner schlagen Vff. eine Meth. zur Best. der Konst. der Sulfonamidoheterocyclen vor. Sie beruht auf dem Vgl. der UV-Absorptionsspektren der Sulfonamide mit den Spektren ihrer 2 isomeren N-Methylderivate. Die gewonnenen Daten zeigen die Ggw. großer Beträge *Pyridoniminstruktur* in Sulfapyridin- u. N^4-Acetylsulfapyridin-Lsgg. an u. von *Thiazolonimin-*

struktur in einer Sulfathiazollösung. Beim *1-(β-Oxyäthyl)-2-pyridon* wurde Dimorphismus festgestellt. Diese Tatsache erklärt die Abweichungen bei den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkten. Die chemotherapeut. Prüfungen haben gezeigt, daß die Ring-N-Derivv. des Sulfapyridins u. Sulfathiazols fast so akt. sind wie die Stammsubstanzen selbst, während die isomeren N^1-Verbb. prakt. unwirksam sind.



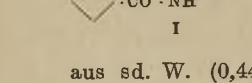
Versuche: *Methylierung mit Diazomethan*: 7,5 g Diazomethan wurden in eine gerührte Mischung von 0,25 Mol Sulfonamid u. 75 ccm Ae. bei 15—20° destilliert. Nach beendeter N_2-Entw. Erhitzen bis zum Sieden, Abfiltrieren u. Extrahieren des unlösl. Materials mit Ae. + 3% Alkohol. Schütteln des Extraktionsrückstands mit 2nNaOH u. Umkrystallisieren des zurückbleibenden unlösl. Ring-N-Deriv. aus 6nEssigsäure. Eindampfen des ursprünglichen Ae.-Filtrats zu einem Sirup, der allmählich kryst. u. das N^1-Methylderiv. darstellt. Gesamtausbeute an Methylierungsprodd. 50 bis 80% des angewandten Sulfonamids. Ausbeuteverhältnis von I: II = 70: 30. Verhältnis I: II bei der Methylierung von *2-(N⁴-Acetylsulfanilamido)-pyridin* 60: 40. — *N¹-Methyl-2-(N¹-Acetylsulfanilamido)-pyridin*, F. 119,5—120°. — *1-Methyl-2-(N⁴-acetylsulfanilimido)-1.2-dihydropyridin*, F. 239—240°. Methylierung der Na-Sulfonamide mit Dimethylsulfat: nach Erwins u. Phillips (E. PP. 512145 u. 517272), Ausbeute 40 bis 50%, nicht weiter erhöhbar. — *1-Benzyl-2-(N⁴-acetylsulfanilimido)-1.2-dihydropyridin*, modifiziertes Verf. von Erwins u. Phillips (l. c.), F. 213—214°. *1-Carbäthoxymethyl-2-sulfanilimido-1.2-dihydropyridin* (III), durch Zugabe von 48 g 2-Sulfanilamidopyridin-Na in 55 ccm 50%ig. A. zu einer Lsg. von 40 ccm Chloressigsäureäthylester in 95 ccm A. u. 1std. Erhitzen unter Rückfluß u. Fällung mit Eiswasser. Ausschütteln des Nd. mit A. u. 2nNaOH, sodann Waschen mit W., Krystalle vom F. 200,5—201° aus absol. A. oder Methanol, Ausbeute 18 g. — *1-Carbäthoxymethyl-2-(N⁴-acetylsulfanilimido)-1.2-dihydropyridin*, F. 212—213°. — *1-Carboxymethyl-2-sulfanilimido-1.2-dihydropyridin*, durch Verseifung von III mit 11%ig. methanol. KOH u. Ansäuern mit 2nHCl, aus W. Monohydrat vom F. 97—98°. — *1-Carbamidomethyl-2-sulfanilimido-1.2-dihydropyridin*, durch Umsetzung des Sulfonamids mit Chloracetamid in alkal. Lsg., F. 230° Zers. — *1-(β-Oxyäthyl)-2-(N -acetylsulfanilimido)-1.2-dihydropyridin*, $C_{15}H_{17}O_4N_3S$, durch $^1/_2$std. Erhitzen des trockenen Na-Salzes von N⁴-Acetylsulfapyridin mit 5 Mol Äthylenchlorhydrin auf 130° unter Rückfluß. Waschen mit A., Trocknen, Waschen mit verd. NaOH u. Wasser. Aus 6nEssigsäure mit Tierkohle umkryst., F. 217—218°. — *3-(β-Oxyäthyl)-2-(N⁴-acetylsulfanilimido-2.3-dihydrothiazol*, auf analoge Weise, Krystalle vom F. 231—232° Zers. — Strukturbest. durch Säureabbau: Alle Sulfanilamidderivv. wurden durch 1—2std. Erhitzen mit 10 Mol 12nHCl hydrolysiert u. die erhaltene Sulfanilsäure aus verd. HCl umkrystallisiert. Identifizierung durch Zersetzungspunkt u. quantitative Diazotierung. Die heterocycl. Base wurde aus dem sauren Filtrat entweder als Hydrochlorid isoliert oder nach Zugabe von Na-Acetat als Pikrat abgeschieden. Die erhaltenen Pikrate wurden mit den Salzen von Basen bekannter Struktur verglichen, wobei sich übereinstimmende FF. ergaben. Die zum Vgl. notwendigen Basen wurden nach bekannten Methoden synthetisiert, neu dargestellt wurde *2-Imino-3-(β-oxyäthyl)-2.3-dihydrothiazol* (IV), durch allmähliches Erhitzen einer Mischung von 4 g 2-Aminothiazol u. 8,6 g Jodessigsäureäthylester auf 130° unter Rühren. Sobald die Temp. plötzlich anstieg, wurde gekühlt, so daß 180° nicht überschritten wurden, sodann Weitererhitzen auf 150° (30 Min.), Kühlen u. Aufnahme in 15 ccm absol. A.; *2-Imino-3-acetoxyäthyl-2.3-dihydrothiazolhydrojodid*, $C_7H_{11}O_2N_2JS$, das so erhalten wurde, stellt Krystalle dar vom F. 153,5—154,5° aus Eisessig. Hydrolyse dieses Esters mit 1nHCl u. Zugabe von Pikrinsäure liefert das *Pikrat von* IV, $C_{11}H_{11}O_8N_5S$, F. 159,5—161° aus Methanol. — Strukturbest. durch alkal. Abbau: Durch 5std. Kochen von *1-(β-Oxyäthyl)-2-sulfanilimido-1.2-dihydropyridin* mit 6nNaOH wurden Sulfanilamid u. *1-(β-Oxyäthyl)-2-pyridon* erhalten, letzteres ist dimorph, F. 84—85° bei rascher Krystallisation der geschmolzenen Substanz, 93,5—95° bei langsamer Krystallisation aus verd. Lösung. — Strukturbest. durch Synth.: Die Umsetzung von Acetylsulfanilsäurechlorid mit 1-Alkyl-2-pyridoniminen u. 3-Alkyl-2-thiazoliminen liefert Sulfonamide, deren Konst. genau feststeht; auch bei der Umsetzung von N^1-Methyl-N^4-acetylsulfanilamid mit 2-Brompyridin nach der Meth. von Erwins u. Phillips (l. c.).

Die hierbei erhaltenen Acetylverbb., sowie die durch Entacetylierung gewonnenen Amine sind ident. mit den durch Alkylierung von Acetylsulfanilamido- u. Sulfanilamidoheterocyclen erhaltenen Produkten. Die Frage, ob ein *Carboxymethylpyridoniminderiv.* oder ein *Aminopyridinbetainderiv.* vorliegt, wurde durch Methylierung mit Diazomethan gelöst. Hierbei ergab sich das Vorhandensein der Carboxymethylpyridoniminstruktur u. keine N^1-Methylierung. — Die UV-Absorptionsmessungen wurden in absol. A. durchgeführt. (J. Amer. chem. Soc. **64**. 2532—37. Nov. 1942. Baltimore, Md., John Hopkins Univ., u. New York Univ., Dep. of Biology.) Pleisteiner

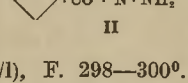
L. Carroll King, *Die Umsetzung von Jod mit einigen Ketonen in Anwesenheit von Pyridin.* Erhitzt man gewisse Ketone (1 Mol) mit J (1 Mol) in Ggw. von überschüssigem Pyridin (mindestens 2 Mol) 30 Min. auf dem Wasserbade, so entsteht ein Gemisch von substituierten β-Oxoalkylpyridiniumjodid u. Pyridinhydrojodid, das nach dem Stehen über Nacht getrennt wird. Die Pyridiniumjodide gehen beim Behandeln mit $HClO_4$ in die entsprechenden Pyridiniumperchlorate u. bei 1std. Erhitzen mit NaOH unter Aufspaltung der Verb. in Säuren über.

Versuche: (*Pyridiniumjodid* = **P**) *1-Phenacyl*-**P**, $C_{13}H_{12}ONJ$, aus Acetophenon, F. 215—219°, Ausbeute 88% (*Perchlorat*, $C_{13}H_{12}O_5NCl$, F. 189—190°); daraus beim Verseifen *Benzoesäure.* — *1-(α-Methylphenacyl)*-**P**, $C_{14}H_{14}ONJ$, aus Propiophenon, F. 152—153°, Ausbeute 41% (*Perchlorat*, $C_{14}H_{14}O_5NCl$, F. 141—142°); daraus beim Verseifen *Benzoesäure.* — *1-(1-Naphthoylmethyl)*-**P**, $C_{17}H_{14}ONJ$, aus 1-Naphthylmethylketon, F. 219—220°, Ausbeute 92% (*Perchlorat*, $C_{17}H_{14}O_5NCl$, F. 176—177°); daraus beim Verseifen *1-Naphthoesäure.* — *1-(1-Anthroylmethyl)*-**P**, $C_{21}H_{16}ONJ$, aus *1-Anthrylmethylketon*, F. 235—237°, Ausbeute 74% (*Perchlorat*, $C_{21}H_{16}O_5NCl$, F. 227—230°); daraus beim Verseifen *1-Anthracencarbonsäure.* (J. Amer. chem. Soc. **66**. 894—95. Juni 1944. Evanston, Ill., Univ.) Nouvel

Willet F. Whitmore und **Robert C. Cooney**, *Die Darstellung von cyclischem Homophthalylhydrazid und cyclischem 4-Aminohomophthalylhydrazid.* Durch kurzes Erhitzen von Inden mit $K_2Cr_2O_7$ u. verd. H_2SO_4 nach Meyer u. Vittenet (Ann. Chime [10] **17**. [1932.] 271) wurde *Homophthalsäure* in 58% Ausbeute dargestellt, F. 179—180°, Löslichkeit 1,6 g/ml H_2O bei 20°. Das daraus mit $CH_3 \cdot COCl$ oder besser $(CH_3 \cdot CO)_2O$ gewonnene Homophthalsäureanhydrid gibt bei 6std. Kochen mit Hydrazinhydrat (85%) in A. in 80% Ausbeute *cycl. Homophthalsäurehydrazid*, $C_9H_8O_2N_2$ (I), Krystalle aus A. oder aus sd. W. (0,44 g/l), F. 298—300°. Erhitzt man das Anhydrid mit Hydrazinhydrat in Eisessig, so entsteht unter Umlagerung des prim. gebildeten I in 75% Ausbeute *N-Aminohomophthalimid*, $C_9H_8O_2N_2$ (II), hellgelbe Nadeln aus A. oder W., ist ebenso wie I lösl. in verd. NH_3 u. wss. Essigsäure; im Gegensatz zu I löst es sich jedoch in verd. HCl u. red. heiße Fehlingsche Lsg.; *N-Acetylderiv.*, $C_{11}H_{10}O_3N_2$, Krystalle aus W., F. 239—240°. — *4-Nitrohomophthalsäureanhydrid*, $C_9H_5O_5N$, durch $1^1/_2$std. Kochen der Säure mit $CH_3 \cdot COCl$, gelbe Nadeln aus Eisessig + etwas Acetanhydrid oder aus Bzl.; liefert bei Zugabe von Hydrazinhydrat zur heißen (100°) Lsg. in Eisessig in 70% Ausbeute nicht rein erhaltenes *cycl. 4-Nitrohomophthalsäurehydrazid*, amorph, färbt sich an der Luft rot u. schmilzt bei 248—250° zu einer dunkelroten sich zers. Fl., unlösl. in allen gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln. Daraus mit H_2 (+Raney-Ni) in wss. NH_3 in 70% Ausbeute *cycl. 4-Aminohomophthalsäurehydrazid*, $C_9H_9O_2N_3$, Krystalle aus wss. NH_3 + wss. Essigsäure, schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zers. bei 210—212°; *cycl. 4-Acetaminohomophthalsäurehydrazid*, $C_{11}H_{11}O_3N_3$, Krystalle aus verd. NH_3 + verd. Essigsäure, die bei 320° nicht schmelzen. — Die beschriebenen cycl. Hydrazide zeigen bei der Oxydation mit H_2O_2 in NaOH bedeutend geringere Chemilumineszenz als cycl. Phthalsäurehydrazid. (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1237—40. Juli 1944. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst. of Brooklyn.) Behrle



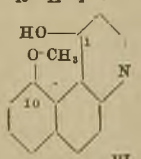
I

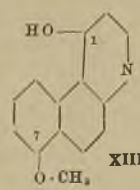


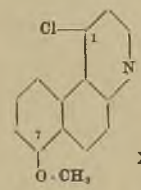
II

Albert C. Mueller und **Cliff S. Hamilton**, *Abkömmlinge des 7-Methoxy- und 10-Methoxybenzo(f)chinolins.* Die beiden Reihen von Verbb. werden in der Weise hergestellt, daß man in den entsprechenden Aminonaphtholen die NH_2-Gruppe acetyliert, die OH-Gruppe veräthert, die Acetylgruppe abspaltet, mit Oxalessigester kondensiert, den Ringschluß bewirkt, verseift u. die Carboxylgruppe abspaltet. Will man in 1-Stellung einen bas. Substituenten einführen, muß man zunächst die OH-Gruppe durch Cl ersetzen. Dies gelingt bei den 7-Methoxyisomeren leicht, ist aber bei den 10-Methoxyisomeren nicht durchführbar, da anscheinend der Substituent in 10-Stellung eine blockierende Wrkg. auf die 1-Stellung ausübt.

Versuche: *2-Acetamino-8-naphthol* (I), aus 2-Amino-8-naphthol u. Eisessig in Ggw. von Essigsäureanhydrid, F. 215—216°. — *2-Acetamino-8-methoxynaphthalin* (II), $C_{13}H_{13}O_2N$, aus I u. Dimethylsulfat in Ggw. von NaOH, F. 163—164°. — *8-Methoxy-2-naphthylaminhydrochlorid* (III), $C_{11}H_{12}ONCl$, durch Kochen von II mit alkohol. HCl. — *1-Oxy-3-carbäthoxy-10-methoxybenzo(f)chinolin* (IV), $C_{17}H_{15}O_4N$, aus III u. Diäthyl-Na-oxalacetat in Ggw. von HCl u. A. u. Erhitzen des entstandenen Methoxynaphthyliminosuccinats in Mineralöl auf 260°, F. 181—183°. — *1-Oxy-3-carboxy-10-methoxybenzo(f)chinolin* (V), $C_{15}H_{11}O_4N$, durch Verseifung von IV mit NaOH, F. 250—253° Zers. — *1-Oxy-10-methoxybenzo(f)chinolin* (VI), $C_{14}H_{11}O_2N$, durch Erhitzen von V auf 250°, hellgelb, F. 180—182°. — *2-Acetamino-5-naphtholmonohydrat* (VII), $C_{12}H_{13}O_2N$, aus 2-Amino-5-naphthol u. Eissesig in Ggw. von Essigsäureanhydrid, F. 117—121°. — *2-Acetamino-5-methoxynaphthalin* (VIII), $C_{13}H_{13}O_2N$, aus VII u. Dimethylsulfat in Ggw. von NaOH, F. 151—152°. — *5-Methoxy-2-naphthylaminhydrochlorid* (IX), $C_{11}H_{12}ONCl$, durch Kochen von VIII mit HCl. — *5-Methoxy-2-naphthylamin* (X), $C_{11}H_{11}ON$, durch Neutralisieren von IX mit alkohol. Alkali, F. 71—72°. — *1-Oxy-3-carbäthoxy-7-methoxybenzo(f)chinolin* (XI), $C_{17}H_{15}O_4N$, aus X u. Diäthyloxalacetat über konz. H_2SO_4 u. Erhitzen des entstandenen Anils in Mineralöl auf 250°, F. 256—258°. — *1-Oxy-3-carboxy-7-methoxybenzo(f)chinolin* (XII), $C_{15}H_{11}O_4N$, durch Verseifung von XI mit NaOH, F. 292—295° Zers. — *1-Oxy-7-methoxybenzo(f)chinolin* (XIII), $C_{14}H_{11}O_2N$, durch Erhitzen von XII auf 295° u. dann auf 280° in einem KNa-$(NO_3)_2$-Bad, F. 308—311°. — *1-Chlor-7-methoxybenzo(f)chinolin* (XIV), $C_{14}H_{10}ONCl$, aus XIII u. $POCl_3$, F. 118—119°. — *1-Morpholino-7-methoxybenzo(f)chinolin* (XV), $C_{18}H_{18}O_2N_2$, aus XIV u. Morpholin, F. 136—137°. — *1-Piperidino-7-methoxybenzo(f)chinolin* (XVI), $C_{19}H_{20}ON_2$, aus XIV u. Piperidin, F. 116—117°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 860—62. Juni 1944. Lincoln, Nebr., Univ.)

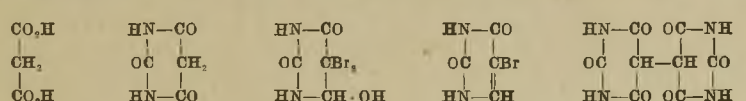






Nouvel

Treat B. Johnson und **Mary G. Winton**, *Die Einwirkung von Dibromoxyhydrouracil auf Malon- und Barbitursäure.* Da bekanntlich *Malonsäure* (I) u. *Barbitursäure* (II) infolge der Anwesenheit der reaktionsfähigen CH_2-Gruppe zu mancherlei Umsetzungen fähig sind, war es von besonderem Interesse, das Verh. dieser beiden Reagenzien gegen *Dibromoxyhydrouracil* (III) zu untersuchen, dessen Fähigkeit, Brom abzugeben u. als Oxydationsmittel in wss. u. nicht wss. Lsg. zu dienen, beschrieben wird. I u. II liefern beim Erhitzen mit III in W. *5-Bromuracil* (IV), das leicht gefaßt werden konnte. I wird unter Abspaltung von CO_2 u. Bldg. von *Tribromessigsäure* (V) (F. 129—130°) vollständig



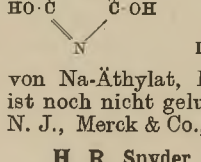
zerstört. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der von Petriew (Ber. dtsch. chem. Ges. 8. [1875.] 730) gefundenen Tatsache, daß I mit Brom in wss. Lsg. (HOBr) dieselbe Säure (V) liefert. II reagiert mit dem Pyrimidinderiv. (III) auf ganz andere Weise: Im Gegensatz zu den Prodd. der direkten Bromierung erhält man in diesem Falle weder Monobrom- noch Dibrombarbitursäure, sondern *Hydurilsäure* (VI), die auch, wie Biltz u. Helm (Ber. dtsch. chem. Ges. 52. [1919.] 1302) fanden, bei der Oxydation von II mit $KMnO_4$ in wss. Lsg. bei 100° entsteht:

Versuche: Beim Lösen von 2,0 g *Dibromoxyhydrouracil* (III) (1 Mol) mit 2, 1, 0, 5 oder 0,25 Mol *Malonsäure* (I) in W. u. Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 100° bis zum Aufhören der Wheeler-Johnson-Farbrk. für *Uracil* (J. biol. Chemistry 3. [1907.] 183) entwichen 0,2924, 0,1930, 0,1300 u. 0,0593 g CO_2. Das nach dem Abkühlen erhaltene Filtrat enthielt HBr u. hinterließ nach dem Verdampfen im Vakuum einen öligen Rückstand, der sich teilweise in Ae. löste. Der in Ae. unlösl. Teil krystallisierte aus sd. W. u. Prismen (F. 298°) u. wurde als *Monobromuracil* (IV) erkannt. Die nach dem Verdampfen der äther. Lsg. sich abscheidenden Krystalle (F. 129—130°) erwiesen sich als *Tribromessigsäure* (V). Sie lösen sich rasch in kalter NaOH u. werden

beim Erwärmen mit W. unter Bldg. von $CHBr_3$ zersetzt. Nebenher entstand ein Gemisch von Mono- u. Dibromessigsäure. — Bei der Umsetzung von III mit *Barbitursäure* (II) wurden 0,5, 1 u. 2 Mol von III mit 1 Mol von II in W. bis zum Verschwinden der Uracilrk. erhitzt. Das nach der Beendigung der Rk. gebildete Monobromuracil wurde abgetrennt u. das Filtrat bei 100° eingeengt. Die unveränderte Barbitursäure u. ihr Oxydationsprodukt — *Hydurilsäure*, $C_8H_6O_6N_4$ (VI) — wurden durch fraktionierte Krystallisation voneinander getrennt. VI färbt sich nach dem Umkrystallisieren aus W. bei 295° dunkel u. ist bei 320° noch nicht geschmolzen. Daß der Pyrimidinring der Barbitursäure teilweise aufgespalten wird, wurde durch Entstehung geringer Mengen CO_2 u. Bldg. von NH_4Br bewiesen. (J. Amer. chem. Soc. 63. 2379—81. Sept. 1941. New Haven, Conn.) Hillger

Joseph R. Stevens und **Ralph H. Beutel**, *3.4-Substituierte Pyridine*. II. Mitt. *β-(4-Pyridyl)-propionsäure* (I. vgl. C. 1945. I. 26). Durch Kondensation von β-Ketoestern mit Cyanacetamid in Ggw. von Piperidin entstehen Verbb. der Formel I, worin n = 0 oder 1 ist. Soll n = 2 sein, so führt man den durch Kondensation von Na-Acetessigester mit β-Carbäthoxypropionsäurechlorid erhältlichen α-Acetyl-β-ketoadipinsäurediäthylester durch Säurespaltung in β-Ketoadipinsäurediäthylester über u. kondensiert den letzteren mit Cyanacetamid. Bei der Behandlung der Körper nach Formel I mit $POCl_3$ erhält man reaktionsträge Substanzen. Entfernt man dagegen zunächst die CN-Gruppe, so lassen sich die OH-Gruppen glatt durch Cl-Gruppen ersetzen. Die letzteren können dann durch katalyt. Red. abgespalten werden.

Versuche: *2.6-Dioxy-3-cyan-4-carboxyäthylpyridin*, $C_9H_8O_4N_2$, aus Oxalessigsäureäthylester u. Cyanacetamid in Ggw. von Piperidin u. Zers. des entstandenen Piperidinsalzes mit HCl, erweicht bei 120° u. wird fl. bei 150° (*Piperidinsalz*, $C_{14}H_{19}O_4N_3$, orangerote Krystalle, F. 180—181°). — (*2.6-Dioxy-3-cyan-4-pyridyl)-essigsäureäthylester*, $C_{10}H_{10}O_4N_2$, aus Acetondicarbonsäureäthylester u. Cyanacetamid in Ggw. von Piperidin u. Methanol, Krystalle, F. 239°. — *α-Acetyl-β-ketoadipinsäurediäthylester*, $C_{12}H_{18}O_6$, aus Acetessigester, Na in Bzl. u. β-Carbäthoxypropionsäurechlorid, $Kp._{0,005}$ 65—76°. — *β-Ketoadipinsäurediäthylester*, $C_{10}H_{16}O_5$, durch Einw. von NH_3 auf eine Lsg. des vorigen in Ae., $Kp._{0,001}$ 65—70°. (Geht mit Phenylhydrazin in das *1-Phenyl-3-[β-carbäthoxyäthyl]-pyrazolon*, $C_{14}H_{16}O_3N_2$, Krystalle, F. 107,5°, über.) — *β-(2.6-Dioxy-3-cyan-4-pyridyl)-propionsäureäthylester*, $C_{11}H_{12}O_4N_2$, aus dem vorigen u. Cyanacetamid in Ggw. von Piperidin, Krystalle, F. 247°. — *β-(2.6-Dioxy-4-pyridyl)-propionsäure*, $C_8H_9O_4N$, durch 7std. Erhitzen des vorigen mit konz. HCl auf 150°, Krystalle, F. 268 bis 269°. — *β-(2.6-Dichlor-4-pyridyl)-propionsäure*, $C_8H_7O_2NCl_2$, durch 7std. Erhitzen des vorigen mit $POCl_3$ auf 175°, Krystalle, F. 127°. — *β-(4-Pyridyl)-propionsäurehydrochlorid*, $C_8H_{10}O_2NCl$, durch Behandlung des vorigen mit H_2 unter Druck in Ggw. von $PdCl_4$, Methanol u. HCl, Krystalle, F. 208°. — *α-(β-Äthoxyäthyl)-β-ketoadipinsäurediäthylester*, $C_{14}H_{24}O_6$, aus β-Ketoadipinsäurediäthylester u. β-Äthoxyäthylbromid in Ggw. von Na-Äthylat, $Kp._{0,0005}$ 90°; die Kondensation dieses Prod. mit Cyanacetamid ist noch nicht gelungen. (J. Amer. chem. Soc. 65. 449—51. März 1943. Rahway, N. J., Merck & Co., Inc.) Nouvel



I

H. R. Snyder und **M. E. Chiddix**, *Synthetische Aminosäuren. Einige Reaktionen von 3.6-Bis-(β-chloräthyl)-2.5-diketopiperazin*. *3.6-Bis-(β-chloräthyl)-2.5-diketopiperazin* (I) wird durch Behandlung mit alkohol. NaOH leicht enthalogeniert u. liefert *3.6-Divinyl-2.5-diketopiperazin* (II). Bei Behandlung mit Acetoxim + Na erfolgt ebenfalls Halogenabspaltung, u. ebenso erwiesen sich Substitutionsverss. unwirksam, indem bei Behandlung mit Hydroxylaminderivv., Alkalicyaniden, Na-Acetessigester ebenfalls Cl-Abspaltung erfolgte. Ersatz des Cl gelang durch Behandlung von I mit Na-Benzylmercaptid (Erhitzen von 5 g I mit 3,25 g Na-Äthylat in 100 ccm abs. A. für 1 Stde., zusammen mit 6 g Benzylmercaptan) u. lieferte nach Umkrystallisation aus A. mit 50%ig. Ausbeute *3.6-Bis-(β-thioäthyl)-2.5-diketopiperazin*, F. 176°, korr. — Behandlung von I mit Morpholin (5 g + 15 ccm) bei 85° lieferte ein kryst. Prod., das nach Extraktion mit Chlf. u. Umkrystallisation aus 95%ig. A. *3.6-Bis-(α-N-morpholinoäthyl)-2.5-diketopiperazin*, F. 229—232°, korr., in 40%ig. Ausbeute ergab. In analoger Weise ergab Piperidin *3.6-Bis-(β-piperidinoäthyl)-2.5-diketopiperazin*, F. 242—243°, korr., u. Behandlung mit KSCN in Aceton *3.6-Bis-(β-thiocyanäthyl)-2.5-diketopiperazin*, F. 207—208°, korr., mit 15% Ausbeute. II wurde unter bestimmten Bedingungen mit 82% Ausbeute erhalten. F. beim Eintauchen direkt in Bad von Schmelztemp. 192,5°, korr. — Durch Erhitzen von 4 g I in 30 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen konz. HCl u. W. durch 8 Stdn., Einengen, Aufnehmen des Rückstandes in W. u. neuerliches

Konzentrieren wurde in 59% Ausbeute das *Hydrochlorid des α-Amino-γ-butyrolactons*, F. 199—200°, korr., erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1000—02. Juni 1944. Univ. of Ill., Noyes Chem. Labor.) Junkmann

H. R. Snyder und **M. E. Chiddix**, *Nicht-Marknownikoff-Addition bei Reaktionen des 3.6-Divinyl-2.5-diketopiperazins.* (Vgl. vorst. Ref.) Das durch Enthalogenieren von *3.6-Bis-(β-chloräthyl)-2.5-diketopiperazin* (I) erhaltene *3.6-Divinyl-2.5-diketopiperazin* (II) liefert bei Anlagerung von HCl in Eisessig mit 59% Ausbeute I zurück. I gibt bei Behandlung mit CH_3SNa *Methioninanhydrid*, F. 230—231°. Durch Verseifung u. Benzoylierung wurde *dl-Benzoylmethionin* erhalten, F. 151—151,5°. Durch Behandlung von II mit trockenem HBr in Eisessig wurde *3.6-Bis-(β-bromäthyl)-2.5-diketopiperazin*, F. 221—222° Zers., korr., erhalten, das mit CH_3SNa ebenfalls Methioninanhydrid in 30%ig. Ausbeute ergab. Addition von H_2S an II in Eisessig lieferte *Homocysteinanhydrid*, F. 185—186° Zers., korr., welches nach Behandlung mit HCl für 2 Stdn. unter Rückfluß *Homocysteinthiolacton-HCl*, F. 199—200°, ergab. HCl, HBr u. H_2S werden demnach entgegen der Regel von Marknownikoff angelagert. II verhält sich wie eine α.β-ungesätt. Carbonylverbindung. Dieses Verh. wird auf eine Polarisation der Doppelbindung durch die Carbonylgruppe des Piperazins zurückgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1002—04. Juni 1944.) Junkmann

Norman H. Cromwell und **Herman Hoeksema**, *Aminoketone.* II. Mitt. *Die Synthese von α.β-Diaminen aus α-Aminoketonen* (I. vgl. C. 1945. I. 1568). Verss., die Oxime von pharmakol. wichtigen substituierten Aminoacetophenonen in guter Ausbeute herzustellen, verliefen in etlichen Fällen negativ. Beim ω-Morpholino- u. ω-Piperidinoacetophenon führten sie zum Erfolge. Aus den Oximen erhält man durch katalyt. Hydrierung u. namentlich durch Red. mit Na u. A. leicht die α.β-Diamine, die beim Behandeln mit Benzoylchlorid in die entsprechenden Benzamide übergehen. Diese besitzen lokalanästhet. Wirksamkeit.

Versuche: *ω-Morpholinoacetophenonoxim* (I), $C_{12}H_{16}O_2N_2$, aus ω-Morpholinoacetophenonhydrochlorid u. $NH_2OH \cdot HCl$ in Ggw. von KOH, W. u. Methanol, F. 147 bis 149°. — *α-Phenyl-β-morpholinoäthylamin* (II), $C_{12}H_{18}ON_2$, aus I durch Hydrierung in Ggw. von Ni oder Pd oder durch Red. mit Na u. A., hellgelbes Öl, $Kp._3$ 150—152°. — *α-Phenyl-β-morpholino-N-benzoyläthylamin*, $C_{19}H_{22}O_2N_2$, aus II u. Benzoylchlorid in Ae.-Lsg. bei 0°, F. 143—144°. — *ω-Piperidinoacetophenonoxim* (III), $C_{13}H_{18}ON_2$, aus ω-Piperidinoacetophenonhydrochlorid u. $NH_2OH \cdot HCl$ in Ggw. von KOH, W. u. Methanol, 2 Isomere vom F. 117—118,5° bzw. 136—138,5°. — *α-Phenyl-β-piperidinoäthylamin* (IV), $C_{13}H_{20}N_2$, aus III durch Red. mit Na u. A., hellgelbes Öl, $Kp._3$ 128°. — *α-Phenyl-β-piperidino-N-benzoyläthylamin*, $C_{20}H_{24}ON_2$, aus IV u. Benzoylchlorid in Ae.-Lsg. bei 0°, F. 135—136°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 870—71. Juni 1944. Lincoln, Nebr., Univ.) Nouvel

Norman H. Cromwell und **John S. Burch**, *Aminoketone.* III. Mitt. *β-Tetrahydroisochinolinoketone und Derivate. Reaktion mit Grignardreagenzien.* (II. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von Tetrahydroisochinolin auf Benzalaceton u. Benzalacetophenon entstehen die entsprechenden β-Aminoketone. Das Oxim des ersteren läßt sich zum Diamin reduzieren u. dieses in das Benzamid überführen. Die Ausbeuten sind jedoch schlecht. Die β-Aminoketone setzen sich mit C_6H_5MgBr u. CH_3MgJ zu den entsprechenden Aminoalkoholen um. Die Prüfung der pharmakol. Wrkg. der Prodd. ist noch nicht abgeschlossen.

Versuche: *β-Tetrahydroisochinolinobenzylaceton* (I), $C_{19}H_{21}ON$, aus Tetrahydroisochinolin u. Benzalaceton in A., F. 71—72°. — *β-Tetrahydroisochinolinobenzylacetonoxim* (II), $C_{19}H_{22}ON_2$, aus I u. $NH_2OH \cdot HCl$ in Ggw. von Na-Acetat, W. u. Methanol, F. 155—157°. — *1-Phenyl-1-tetrahydroisochinolino-3-aminobutan* (III), $C_{19}H_{24}N_2$, durch Red. von II mit Na u. A., Kp.$_1$ 178—180°. — *1-Phenyl-1-tetrahydroisochinolino-3-benzamidobutan*, $C_{26}H_{28}ON_2$, aus III u. Benzoylchlorid, F. 159—161°. — *β-Tetrahydroisochinolinobenzylacetophenon* (IV), $C_{24}H_{23}ON$, aus Tetrahydroisochinolin u. Benzalacetophenon in A., F. 90—91°. — *β-Tetrahydroisochinolinobenzylacetophenonoxim*, $C_{24}H_{24}ON_2$, aus IV u. $NH_2OH \cdot HCl$ in Ggw. von Na-Acetat, W. u. Methanol, F. 173—175°. — *4-Tetrahydroisochinolino-2.4-diphenylbutanol-2*, $C_{25}H_{27}ON$, aus I u. C_6H_5MgBr in Ae. oder aus IV u. CH_3MgJ in Ae., F. 115—116°. — *4-Tetrahydroisochinolino-2-methyl-4-phenylbutanol-2*, $C_{20}H_{25}ON$, aus I u. CH_3MgJ in Ae., F. 95—96°. — *3-Tetrahydroisochinolino-1.1.3-triphenylpropanol-1*, $C_{30}H_{29}ON$, aus IV u. C_6H_5MgBr, F. 78—80°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 872—73. Juni 1944. Lincoln, Nebr., Univ.) Nouvel

Henry Gilman und **David A. Shirley**, *Einige Derivate des Phenothiazins.* Vff. stellten in der Hoffnung, nichttox. Mittel gegen Malaria zu finden, zahlreiche Derivv. des Phenothiazins her, bes. solche, die in der 10-Stellung substituiert sind u. eine bas.

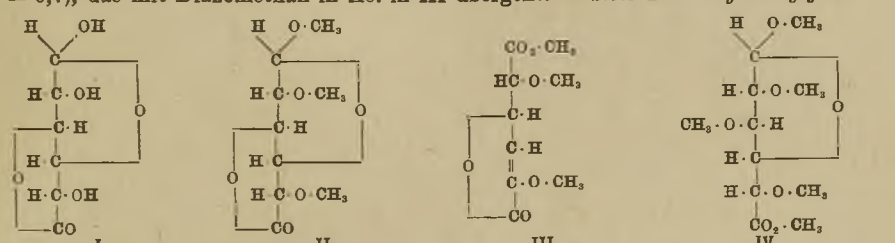
Seitenkette enthalten. Es zeigte sich jedoch, daß alle, bis auf eins von zweifelhaftem Charakter, die gewünschte Wirksamkeit vermissen lassen.

Versuche: (*Phenothiazin* = P) *10-(2'-Nitro)-phenyl*-P, $C_{18}H_{12}O_2N_2S$, aus P u. o-Jodnitrobenzol in Ggw. von Cu-Bronze, K_2CO_3 u. Xylol, gelbbraune Prismen, F. 156—157°. — *10-(2'-Amino)-phenyl*-P, $C_{18}H_{14}N_2S$, durch Red. des vorigen mit Sn u. HCl, hellgelbe Nadeln, F. 139—139,5°. — *10-(2'-γ-Diäthylaminopropylamino)-phenyl*-P, $C_{25}H_{29}N_3S$, aus dem vorigen u. γ-Diäthylaminopropylchloridhydrochlorid (F. 66—68°), gelbgrünes Öl. — *10-(4'-Nitro)-phenyl*-P, aus P u. p-Jodnitrobenzol, gelbe Prismen, F. 157°; daraus *10-(4'-Amino)-phenyl*-P, gelbe Prismen, F. 132—133°; daraus *10-(4'-γ-Diäthylaminopropylamino)-phenyl*-P, gelbes Öl. — *10-(2'-Nitro-4'-methyl)-phenyl*-P, aus P u. 3-Nitro-4-jodtoluol, braune Krystalle, F. 179,5—180°; daraus *10-(2'-Amino-4'-methyl)-phenyl*-P, F. 140—140,5°; daraus *10-(2'-γ-Diäthylaminopropylamino-4'-methyl)-phenyl*-P, gelbes Öl. — *10-(2'-Nitro-4'-methoxy)-phenyl*-P, aus P u. 3-Nitro-4-jodanisol, F. 184—186°; daraus *10-(2'-Amino-4'-methoxy) phenyl*-P, olivgrüne Prismen, F. 180—181°; daraus *10-(2'-γ-Diäthylaminopropylamino-4'-methoxy)-phenyl*-P, rotgelbes Öl. — *10-(2'-Methoxy-4'-nitro)-phenyl*-P, aus P u. 2-Jod-5-nitroanisol, orangerote Platten, F. 159—160°. — *10-(2'-Nitro-4'-chlor)-phenyl*-P, aus P u. 2-Nitro-4-chlorjodbenzol, braune Prismen, F. 185—186,5°; daraus *10-(2'-Amino-4'-chlor)-phenyl*-P, F. 125,5—126°; daraus *10-(2'-γ-Diäthylaminopropylamino-4'-chlor)-phenyl*-P, gelbes Öl. — *10-β-Chloräthyl*-P, aus 10-Lithio-P (aus P u. Butyl-Li in Ae.) u. β-Chloräthyl-p-toluolsulfonat, hellgelbe Nadeln, F. 96—97° (daraus durch Oxydation mit H_2O_2 in A. *10-β-Chloräthyl*-P-*5-oxyd*, $C_{14}H_{12}ONClS$, Prismen, F. 154—155°). — *10-β-Diäthylaminoäthyl*-P, $C_{18}H_{22}N_2S$, aus dem vorigen u. Diäthylamin in Ggw. von Cu-Bronze, gelbes Öl, $Kp._{0,5}$ 161—165° [ebenso *10-β-Dipropylaminoäthyl*-P, hellgelbes Öl, $Kp._1$ 225—230°; *10-β-Morpholinoäthyl*-P, F. 74,5—75,5°; *10-β-(6'-Methoxy-8'-chinolyl)-aminoäthyl*-P, gelbe Prismen, F. 118,5—119,5°]. — *10-γ-Chlorpropyl*-P, $C_{15}H_{14}NClS$, aus 10-Lithio-P u. γ-Chlorpropyl-p-toluolsulfonat, Prismen, F. 60°. — *10-γ-Diäthylaminopropyl*-P, $C_{19}H_{24}N_2S$, aus dem vorigen u. Diäthylamin in Ggw. von Cu-Bronze, gelbes Öl (*Dipikrat*, $C_{31}H_{30}O_{14}N_8S$, gelbe Prismen, F. 103—104°). (Ebenso *10-γ-Dipropylaminopropyl*-P, hellgelbes Öl, $Kp._2$ 257—262°; *10-γ-Diallylaminopropyl*-P, gelbes Öl; *10-γ-Piperidylpropyl*-P, gelbes Öl). — *3-Methyl*-P, $C_{13}H_{11}NS$, aus 4-Methyldiphenylamin u. S in Ggw. von J, F. 166—168°. — *3-Methoxy*-P, aus 4-Methoxydiphenylamin u. S in Ggw. von J, gelbes Pulver, F. 158—159°. — *3-Methoxy-10-acetyl*-P, $C_{15}H_{13}O_2NS$, aus dem vorigen u. Essigsäureanhydrid, Rosetten, F. 121—121,5°. — *3-Methoxy-10-γ-chlorpropyl*-P, aus 3-Methoxy-10-lithio-P u. γ-Chlorpropyl-p-toluolsulfonat, orangegelbes Öl. — *3-Methoxy-10-γ-diäthylaminopropyl*-P, $C_{20}H_{26}ON_2S$, aus dem vorigen u. Diäthylamin, gelbes Öl. (Ebenso *3-Methoxy-10-γ-dipropylaminopropyl*-P, $C_{22}H_{30}ON_2S$, rotes Öl). — *3.7-Dinitro-10-acetyl*-P-*5-oxyd*, $C_{14}H_9O_6N_3S$, aus P, Eisessig u. HNO_3, gelbes Pulver, F. 265—267°. — *3-Nitro-10-äthyl*-P-*5-oxyd*, $C_{14}H_{12}O_3N_2S$, aus 10-Äthyl-P u. HNO_3 in Eisessig, gelbe Krystalle, F. 204,5—205°. — *10-Allyl*-P, $C_{15}H_{13}NS$, aus P u. Allylbromid in Ggw. von Cu-Pulver, Na_2CO_3 u. Bzl., hellbraunes Öl. — *10-Decyl*-P, $C_{22}H_{29}NS$, aus P u. Decylbromid in Ggw. von Cu-Pulver u. Na_2CO_3, gelbes Öl. — *3-Nitro-10-decyl*-P-*5-oxyd*, $C_{22}H_{28}O_3N_2S$, aus dem vorigen u. HNO_3 in Ggw. von Eisessig, gelbe Prismen, F. 102,5—103°. — *10-Octadecyl*-P, $C_{30}H_{45}NS$, aus P u. Octadecylbromid in Ggw. von Cu-Pulver u. Na_2CO_3, Nadeln, F. 53°. — *10-Octadecyl*-P-*5-oxyd*, $C_{30}H_{45}ONS$, durch Oxydation des vorigen mit H_2O_2 in A., Platten, F. 98°. — *10-Phenyl*-P-*5-oxyd*, $C_{18}H_{13}ONS$, durch Oxydation von 10-Phenyl-P mit H_2O_2 in A., Prismen, F. 170—171°. — *3-Nitro-10-phenyl*-P-*5-oxyd*, $C_{18}H_{12}O_3N_2S$, aus Phenyl-P u. HNO_3 in Ggw. von Eisessig, gelbe Krystalle, F. 223,5—224,5°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 888—93. Juni 1944. Ames, Iowa, Iowa State Coll.) Nouvel

Alfred Russell und **W. G. Tebbens**, *Chemische Konstitution und gerbende Wirkung.* III. Mitt. *Die Synthese und Prüfung von Fructosepentagallat, d-Arabinosetetragallat und α-Methyl-d-glucosidtetragallat.* (Vgl. Russell, Tebbens u. Arey, C. 1945. I. 979.) Von den 3 über die mittels Triacetylgalloylchlorid in Chinolin + Chlf. erhaltenen Acetylverbb. dargestellten galloylierten Zuckern zeigte *Fructosepentagallat* (I) gar keine, *d-Arabinosetetragallat* (II) u. *α-Methyl-d-glucosidtetragallat* (III) dagegen gute gerbende Eigenschaften. Sie stellten wasserlösl. zerbrechliche glasige MM. dar u. gaben in wss. Lsg. typ. Ndd. mit Gelatinelösung. — *Pentakis-[triacetylgalloyl]-fructose*, $C_{71}H_{62}O_{41}$, F. 88°, $[\alpha]_D^{23} = +11{,}50°$, $[\alpha]_D^{24} = +11{,}63°$ (Chlf.; c = 2). — I, $C_{41}H_{38}O_{26}$, F. 136°, $[\alpha]_D^{23} = +15{,}75°$, $[\alpha]_D^{24} = +16{,}00°$ (Essigester; c = 2). — *Tetrakis-[triacetylgalloyl]-d-arabinose*, $C_{57}H_{50}O_{33}$, amorphes Pulver, F. 87°, lösl. in A., Aceton u. Chlf., unlösl. in PAe. u. Wasser. — II, $C_{33}H_{26}O_{21}$, F. 127—128°, $[\alpha]_D^{25} = -132{,}0°$ (Essigester; c = 2). — *Tetrakis-[triacetylgalloyl]-α-methyl-d-glucosid*, $C_{59}H_{54}O_{34}$, F. 92°, $[\alpha]_D^{21} = -27{,}38°$ (Chlf.; c = 2). — III, $C_{35}H_{30}O_{22}$, F. 141°, $[\alpha]_D^{25} = +60{,}88°$ (Essigester; c = 2) (vgl. Fischer u. Freudenberg,

Ber. dtsch. chem. Ges. **45**. [1912.] 934). (J. Amer. chem. Soc. **66**. 1866—67. Nov. 1944. Chapel Hill, Univ. of North Carolina.) Behrle

F. Smith, *Glucuron*. Für *Glucuron* wird jetzt die Konst. I, die 2 fünfgliedrige Ringe aufweist, dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, daß für *Trimethylglucuron* die Konst. II bewiesen werden konnte. Infolge des hohen positiven Drehungsvermögens wird letzteres als α-Glucosid angesehen u. ist als *2.5-Dimethyl-α-methylglucofururonosid-3.6-lacton* zu bezeichnen. Es wurde erhalten aus I, CH_3J u. Ag_2O in Methanol nach Pryde u. Williams (Biochemic. J. **27**. [1933.] 1205), Krystalle aus A. + Ae., F. 132—133°, $[\alpha]_D^{20} = +179°$ (Anfangswert) → $+134°$ (13 g Tage; W.; c = 0,4); daneben entstand *2.5-Dimethyl-Δ⁴-glucosaccharo-3.6-lacton-1-methylester* (III), F. 89°. — *2.5-Dimethylmethylglucofururonosidamid*, $C_9H_{17}O_6N$, aus II u. methylalkohol. NH_3 bei —5°, Krystalle aus A. + Ae. + APe., F. 121°, $[\alpha]_D^{16} = +149,5°$ (W.; c = 1). — Hydrolyse von II mit 1 nH_2SO_4 bei 100° (2 Stdn.) führt zu *2.5-Dimethylglucuronsäure*. Daraus durch Oxydation mit Br in W. u. Veresterung mit sd. 2% methylalkohol. HCl nicht rein erhaltener sirupöser *2.5-Dimethylglucosaccharo-3.6-lacton-1-methylester*, $C_9H_{14}O_7$ (gibt mit methylalkohol. NH_3 bei —5° *2.5-Dimethylglucosaccharinsäurediamid*, $C_8H_{16}O_6N_2$, Krystalle, F. 175°, $[\alpha]_D^{22} = +17°$ in W. mit c = 2, Weerman-Test negativ) u. *2.5-Dimethyl-Δ²-glucosaccharo-3.6-lacton*, $C_8H_{10}O_6$, F. 171°, $[\alpha]^{18}_D = +76°$ (Methylalkohol; c = 0,7), das mit Diazomethan in Ae. in III übergeht. — *2.3.5-Trimethylmethylglucofururonosidmethylester*, $C_{11}H_{20}O_7$, aus 2.5-Dimethylmethylglucofururonosid-3.6-lacton erst mit Methylsulfat u. NaOH in Aceton, dann mit CH_3J u. Ag_2O, $Kp._{0,03}$ 120° (Badtemp.), $n_D^{16} = 1,4480$, $[\alpha]_D^{18} = +122°$ (W.; c = 0,7); gibt mit HNO_3 (D. 1,42) bei 90°, Verestern mit Diazomethan in Ae. u. Dest. *2.3.5-Trimethylglucosaccharo1.4-lacton-6-methylester*, $C_{10}H_{16}O_7$, Krystalle aus Ae., F. 78—79°, $[\alpha]_D^{16} = -10°$ (W.; c = 3). (J. chem. Soc. [London] **1944**. 584—87. Nov. Birmingham 15, Edgbaston, Univ.)



I II III IV

Behrle

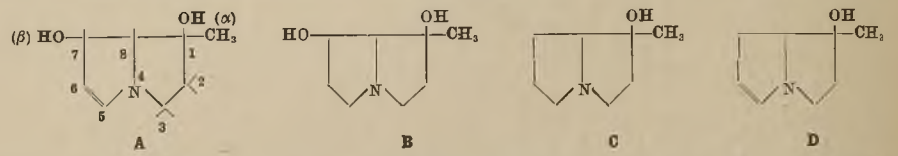
Lawrence P. Miller, *Synthese von β-2-Chloräthylgentiobiosid- und β-2-Chloräthylprimverosidacetat*. Vf. beschreibt die Synth. von *β-2-Chloräthylgentiobiosidheptacetat* 1. aus Äthylenchlorhydrin u. Acetobromgentiobiose u. 2. durch Kondensation von 2.3.4-Triacetyl-β-2-chloräthyl-d-glucosid mit Acetobromglucose. *2.3.4-Triacetyl-β-2-chloräthyl-d-glucosid* wurde aus β-2-Chloräthyl-d-glucosid über das 6-Trityl-2.3.4-triacetylderiv. erhalten. Mit Acetobrom-d-xylose wurde es zu *β-2-Chloräthylprimverosidhexacetat* kondensiert.

Versuche: *β-2-Chloräthylgentiobiosidheptacetat*, $C_{28}H_{39}O_{18}Cl$, aus Acetobromglucose, Äthylenchlorhydrin, Drierit, Ag_2O u. J_2 in Chlf. (alkoholfrei) über Nacht bei Zimmertemp., aus A., F. 128—129° u. F. 167—168°, korr., $[\alpha]_D^{25} = -20,2°$ (Chlf.; c = 3,755), Ausbeute 81%. — *6-Trityl-2.3.4-triacetyl-β-2-chloräthyl-d-glucosid*, $C_{33}H_{35}O_9Cl$, aus β-2-Chloräthyl-d-glucosid u. Tritylchlorid in Pyridin (6 Stdn., Zimmertemp.), aus 95%ig. A., F. 158—159°, korr., $[\alpha]_D^{25} = +30,2°$ (Chlf.; c = 2,545), Ausbeute 47%. — *2.3.4-Triacetyl-β-2-chloräthyl-d-glucosid*, $C_{14}H_{21}O_9Cl$, aus 6-Trityl-2.3.4-triacetyl-β-2-chloräthyl-d-glucosid in Eisessig u. HBr, aus Chlf., Ae. u. PAe., F. 120—121°, korr., $[\alpha]_D^{28} = -17,6°$ (Chlf.; c = 3,375), Ausbeute 55%. *Tetracetat*, durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin, aus A., F. 118—119°, korr.; nach Misch-F. ident. mit dem aus Äthylenchlorhydrin u. Acetobromglucose erhaltenen Tetracetat. — *β-2-Chloräthylgentiobiosidheptacetat*, aus 2.3.4-Triacetyl-β-chloräthyl-d-glucosid u. Acetobromglucose wie oben, aus A., F. u. Misch-F. 167—168°, korr., $[\alpha]_D^{27} = -20,2°$ (Chlf.; c = 2,875), Ausbeute 49%. — *β-2-Chloräthylprimverosidhexacetat*, $C_{25}H_{35}O_{16}Cl$, aus 2.3.4-Triacetyl-β-2-chloräthyl-d-glucosid u. Acetobrom-d-xylose, aus A., F. 176,5 bis 177,5°, korr., $[\alpha]_D^{27} = -39,9°$ (Chlf.; c = 4,105), Ausbeute 41%. (J. Amer. chem. Soc. **63**. 3342—43. Dez. 1941. Jonkers, N. J., Boyce Thompson Inst. for Plant Res.)

Amelung

Roger Adams und **E. F. Rogers**, *Die Zusammensetzung von Monocrotalin*. VI. Mitt. *Die Zusammensetzung von Retronecin, Platynecin und Retronecanol*. (V. vgl. C. **1941**.

II. 888.) *Monocrotalin* (I), $C_{16}H_{23}O_6N$, gibt bei der katalyt. Hydrierung *Retronecanol* (II), $C_8H_{15}ON$, u. *Monocrotalsäure* (III), $C_8H_{12}O_5$, während durch Verseifung *Retronecin* (IV), $C_8H_{13}O_2N$, u. III entstehen, sowie weiter aus III *Kohlensäure* u. *α.β-Dimethyllävulinsäure*, woraus sich ergibt, daß I ein Ester von IV ist, in dem eine OH-Gruppe durch III verestert ist. Bei der Hydrierung nimmt I 2 Mol H_2 auf; die Doppelbindung von IV wird red. unter Bldg. von II. Nach BARGER u. Mitarbeiter (J. chem. Soc. [London] 1935. 11; C. 1935. I. 3, 4) wird IV durch H_2 u. PtO_2 unmittelbar zu II red., was zeigt, daß IV eine labile OH-Gruppe enthält. Vff. bezeichnen die beiden OH-Gruppen in IV mit α u. β, wobei α die stabile, wie z. B. bei II, u. β die labile ist. In I ist die β-OH-Gruppe esterifiziert. Wenn die OH-Gruppen in IV durch Cl ersetzt werden u. die entstandenen Dichloride unter Zusatz von PtO_2 hydriert werden, dann entsteht ein gesätt. Monochlorid, wobei also ein Cl durch H ersetzt ist u. die Doppelbindung 2 H addiert hat. Bei der Veresterung entstehen aus IV ein Mono- u. ein Diester, wobei die β-OH-Gruppe leichter verestert wird. Die katalyt. Hydrierung von I in Ggw. von Pt oder Ni gibt nach Aufnahme von 1 Mol H_2 III u. eine Base $C_8H_{13}ON$, für die der Name *Desoxyretronecin* (V) vorgeschlagen wird, da die OH-Gruppe hierbei verschwunden ist, die Doppelbindung dagegen noch vorhanden ist. Aus IV entsteht bei der katalyt. Red. mit Ni durch Sättigung der Doppelbindung *Platynecin* (VI), das auch durch Verseifung des Alkaloids *Platyphyllin* erhalten wird. Durch weitere Einw. von H_2 unter Zusatz von PtO_2 oder RANEY-Ni wird VI selbst bei 80° nicht weiter reduziert. Für IV wird die Formel A eines *1-Methylpyrrolizidins* vorgeschlagen: Die Formel A erklärt auch, daß das β-Chlorid weniger stabil als das α-Chlorid ist, ebenso werden die beiden OH-Gruppen verschieden leicht esterifiziert, wie dies auch bei aliphat. tert. Alkoholen der Fall ist. Auf Grund der Struktur von A ergibt sich für VI die Formel B, für II die Formel C, für V die Formel D, für I selbst die Formel E, wo RCOO- den Rest von III bedeutet.



A B C D E

Versuche: (Alle FF. korrigiert.) Hydrierung von *Monocrotalin* (I). 5,4 g I, gelöst in 100 ccm A., werden unter Zusatz von RANEY-Ni bei 2—3 at hydriert, wobei 2 Mol H_2 aufgenommen wurden. Das Filtrat wird im Vakuum vom A. befreit, der Rückstand in 17 ccm nHCl gelöst. Die Aufarbeitung (vgl. C. 1941. II. 888) ergab 2,38 g III vom F. 181—182° u. 2,22 g II, F. 95—96°. — *Desoxyretronecin-HCl* (V), $C_8H_{13}ON \cdot HCl$. Eine Lsg. von 43,2 g I in 130 ccm nHCl wurde mit 0,1 g PtO_2 bei 2—3 at bis zur Aufnahme von 1 Mol H_2 innerhalb 25 Min. hydriert; nach Filtration wurde mit Ae. extrahiert; der Ae.-Rückstand gab 15,5 g III; aus Aceton-PAe. F. 181 bis 182°. Die HCl-Lsg. wurde geklärt u. im Vakuum eingedampft. Der sirupöse Rückstand wurde in wenig kochendem Methanol gelöst u. mit der 10 fachen Menge Aceton versetzt. Es scheidet sich das V-HCl-Salz ab; aus Methanol-Aceton, F. 182—183°, weiße Plättchen; $[\alpha]_D^{24} = -15{,}9°$ (l, 2). Die freie Base V wird aus vorstehendem Salz durch Zers. mit Alkali u. Extraktion mit Ae. gewonnen, $Kp._{20}$ 121°. Das Destillat erstarrt u. hat den F. 77—78°, rote Nädelchen. *Pikrat*, $C_8H_{13}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Aus A. gelbe Nadeln, F. 157—158°. — *Retronecanol* (II). 1,4 g V, gelöst in 10 ccm nHCl, werden in Ggw. von 0,05 g PtO_2 hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol H_2 wurde filtriert, das Filtrat alkal. gemacht u. ausgeäthert. Erhalten wurden 1,35 g; nach Dest. F. 95—96°. — *Platynecin* (VI), $C_8H_{15}O_2N$. Eine Lsg. von 10,3 g IV in 50 ccm A. wurde in Ggw. von 3 g RANEY-Ni bei 2—3 at hydriert. Nach Absorption von 1,1 Mol H_2 wurde filtriert, der A. im Vakuum entfernt u. der Rückstand in 100 ccm kochendem Aceton gelöst. In der Kälte schieden sich 6,2 g ab; aus Aceton stäbchenförmige Prismen, F. 148 bis 149°; $[\alpha]_D^{30} = -57{,}7°$ (l, 2; Chlf.). — *Jodmethylat*, $C_8H_{15}O_2N \cdot CH_3J$; lange Nadeln, F. 207—207,5°. — *Monobenzoat*, $C_{15}H_{19}O_3N$; Prismen aus Ae.-PAe., F. 118—119°. — Hydrierung von *Monobenzoylretronecinhydrochlorid*. 3 g, gelöst in 30 ccm A., wurden in Ggw. von 0,05 g PtO_2 hydriert. Nach Aufnahme von 2 Mol H_2 wurde filtriert, der A. im Vakuum entfernt u. der Rückstand in 30 ccm kochendem W. gelöst. Nach Abkühlen schieden sich 0,9 g *Benzoesäure* vom F. 121—122° ab; im Filtrat hiervon ließen sich 1,20 g II vom F. 95—96° isolieren. (J. Amer. chem. Soc. 63. 537—41. Febr. 1941. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) ROTHMANN

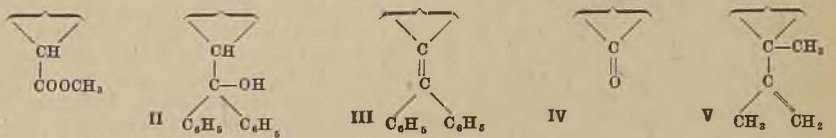
C. F. Woodward, Abner Eisner und Paul G. Haines, *Pyrolyse von Nicotin zu Myosmin.* Vff. untersuchen die Pyrolyse des Nicotins, über die bisher nur CAHOURS u. ÉTARD (C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 90. [1880]. 275; 92. [1881.] 1079) kurze Angaben gemacht haben, an einem Quarzkontakt bei Tempp. von 500—700°. Als Reaktionsprodd. werden gefunden: *NH_3, Methylamin, HCN, Pyridin, β-Picolin, β-Äthylpyridin, β-Vinylpyridin, 3.2'-Nicotyrin* u. *Myosmin;* die Identifizierung der Basen erfolgt in Form ihrer Pikrate. Bei 570° ist die Bldg. von Myosmin bedeutend (18,1% der eingesetzten Nicotinmenge), so daß dieses bisher nur im Zigarrenrauch aufgefundene Alkaloid außer durch Synth. auch auf diesem Wege zugänglich ist. Bei 700°, oder unter Verwendung eines Tonerdekontaktes schon bei 500°, tritt die Myosminbldg. ganz hinter der von Pyridin zurück, während andererseits bei tieferen Tempp. kein Pyridin gefunden wird. Bzgl. der Bildungsweise des Myosmins aus Nicotin halten Vff. eine direkte Abspaltung von CH_4 für wahrscheinlich, obwohl dessen Auftreten nicht beobachtet wird. — Für β-Äthylpyridin wird eine neue Synth. angegeben, bestehend in der WOLFF-KISHNER-Red. von β-Acetylpyridinsemicarbazon. (J. Amer. chem. Soc. 66. 911—14. Juni 1944. Philadelphia, Pa., Eastern Regional Res. Labor.) BOIT

Walter A. Jacobs und **Lyman C. Craig,** *Die Veratrinalkaloide.* XXII. Mitt. *Über Pseudojervin und Veratrosin, ein Begleitglucosid in Veratrum viride.* (Vgl. CRAIG u. JACOBS, C. 1943. I. 842.) Im alkohol. Auszug von erst mit Bzl. extrahierten Wurzeln u. Rhizomen von Veratrum viride fanden sich in einer Menge von ca. je 3 g auf 6 kg ursprüngliches Material die beiden Glucoside *Pseudojervin* (**I**) (zuerst isoliert von WRIGHT u. LUFF, J. chem. Soc. [London] 5. [1879.] 405) u. *Veratrosin* (**II**) (neu). I ist wahrscheinlich ein Glucosid des *Jervins* u. II eines des *Veratramins.* — I, $C_{33}H_{49}O_8N$, Blättchen, F. 300—301° Zers., $[\alpha]_D^{26} = -133°$ (1 Vol A. + 3 Vol Chlf.; c = 0,5). Kochen mit 2%ig. HCl oder Behandeln mit methylalkohol. HCl bei Zimmertemp. ergab neben 1 Mol d-Glucose nicht Jervin, sondern ein als *Isojervin* bezeichnetes Isomeres, $C_{27}H_{39}O_3N$, das auch beim Erhitzen von Jervin mit wss. oder besser alkohol. HCl entsteht, hat lösungsmittelfrei keinen F., sondern nur einen niederen Erweichungspunkt, kommt aus Chlf. mit Krystallchlf. in Blättchen, die oberhalb 100° sintern u. von 135—150° erweichen, aus ca. 50%ig. A. mit wahrscheinlich Krystallalkohol in Nadeln, die oberhalb 108° erweichen u. bei 114—116° unter Aufschäumen schmelzen, u. aus trockenem Aceton in Prismen oder Platten mit 1 C_3H_6O, F. 110—114° unter Aufschäumen nach vorhergehendem Sintern, $[\alpha]_D^{30} = -32°$ (A.; c = 1). — *Veratrosin,* $C_{33}H_{49}O_7N$, lösungsmittelhaltige Nadeln (aus Methanol), erweicht nach vorherigem Sintern oberhalb 235° u. wird bei 242—243° zu einer gefärbten schäumenden M., $[\alpha]_D^{26} = -53°$ (A. + Chlf. zu gleichem Vol., c = 0,3), wenig lösl. in den meisten Lösungsmitteln außer CH_3OH, ist lösungsmittelfrei etwas hygroskopisch. Einstd. Kochen mit 2 nHCl liefert neben 1 Mol d-Glucose *Veratramin,* $C_{27}H_{39}O_2N$, Nadeln, $[\alpha]_D^{33} = -69°$ (Methanol; c = 1). (J. biol. Chemistry 155. 565—72. Okt. 1944. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) BEHRLE

J. Zimmermann, *Triterpene und Pigmente in Blüten und Früchten.* VIII. Mitt. *über Triterpene.* (VII. C. 1945. II. 2822.) An bisher untersuchten Blüten u. Früchten stellte Vf. eine Regelmäßigkeit im Vork. von Triterpenen u. Pigmenten in diesen Pflanzenteilen in dem Sinne fest, daß Oxytriterpensäuren stets mit Anthocyanen u. Triterpendiole mit Carotinoiden vergesellschaftet sind, u. es wurde auf die Möglichkeit einer Beziehung zwischen diesen Pigmenten u. den funktionellen Gruppen der Triterpene geschlossen. Als weitere Bestätigung dieser Auffassung konnte aus den weißen Strahlenblüten der Margueriten (Chrysanthemumarten), welche keines der beiden Pigmente führen, ein einwertiger Triterpenalkohol isoliert werden. Die getrockneten u. zerriebenen Blüten wurden zweimal mit Bzl. ausgekocht u. der nach dem Abdestillieren des Lösungsm. verbleibende Rückstand mit 10%ig. alkohol. KOH verseift u. die Lsg. etwas eingeengt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Nadeln wurden abgesaugt, getrocknet, in Benzollsg. über Al-Oxyd filtriert u. mit Bzl. die Paraffin-KW-stoffe ausgewaschen. Das alkohol. Eluat wurde zur Trockne eingedampft u. der Rückstand 1 Stde. mit Essigsäureanhydrid gekocht. Aus dem erhaltenen Acetat, glänzende Blättchen aus Essigester, F. 252°, wurde durch Verseifung der freie Triterpenalkohol, lange Nadeln aus A., F. 222°, gewonnen. Dieser Triterpenalkohol wurde bereits früher beschrieben: HESSE [1886] nannte ihn α-Lactucerol, KLOBB [1909] Anthesterin, POWER u. BROWNING [1912] Taraxasterol, u. schließlich wurde er von ZELLNER [1927] als α-Lactucerol beschrieben. Da der aus Margueriten isolierte Triterpenalkohol mit dem von KLOBB aus den römischen Kamillen isolierten ident. ist, bezeichnet ihn Vf. als *α-Lactucerol,* in Übereinstimmung mit HESSE, der ihn erstmalig isolierte. (Helv. chim. Acta 28. 127—28. 1/2. 1945. Zürich, Univ., Chem. Inst.) SCHICKE

L. Ruzicka, W. Huber und **O. Jeger,** *Zur Kenntnis der Triterpene.* 92. Mitt. *Abbau des Bisnorlupansäuremethylesters zur C_{27}-Stufe.* (91. vgl. Helv. chim. Acta 27. [1944.]

1859.) Durch Umsetzung des Bisnorlupansäuremethylesters (Teilformel I) mit C_6H_5MgBr erhielten Vff. das *Diphenylcarbinol* II, dessen UV-Absorptionsspektrum ein Maximum bei 255 mμ, log ε = 3,3 aufweist. Durch Kochen mit Acetanhydrid-Pyridin wurde aus ihm das *Diphenylmethenderiv.* III erhalten, dessen UV-Absorptionsspektrum ein Maximum bei 247 mμ, log 2 = 4,22 zeigt; die W.-Abspaltung II → III hat sicher ohne Umlagerungen des Gerüstes stattgefunden. Mit O_3 wurden aus III zwei neutrale Abbauprodd. erhalten, die durch fraktionierte Sublimation im Hochvakuum getrennt werden konnten. Die leichter flüchtige, bei 181—182° schmelzende Verb. $C_{27}H_{44}O$ weist ein für CO-Gruppen typ. UV-Spektr. mit einer Inflexion bei 270—280 mμ, log ε = 1,75 auf. Da IV mit Benzopersäure u. Chromsäure bei Zimmertemp. nicht zur Säure oxydiert wird, liegt hier wahrscheinlich ein C_{27}-Keton, das *Trisnorlupanon* vor. Durch diese Ergebnisse werden die von Jones u. Meakins (J. chem. Soc. [London] **1941.** 759; C. **1942.** II. 1132), sowie die von Kon u. Mitarbeitern (J. chem. Soc. [London] **1942.** 40; C. **1942.** II. 2591) diskutierten Formeln des Lupeols mit Bindung der Isopropenylgruppe an einem quaternären C-Atom (vgl. z. B. V) hinfällig gemacht.

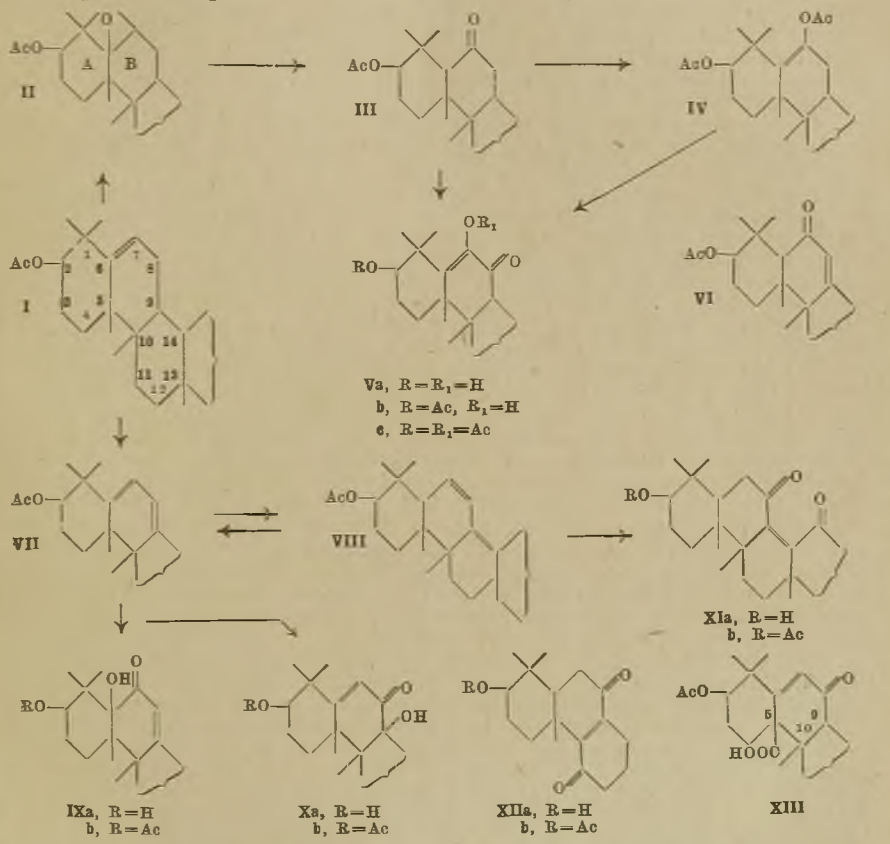


Versuche: *Bisnorlupansäuremethylester* (I), $C_{29}H_{48}O_2$, aus der Säure mit äther. CH_2N_2, Blättchen aus Chlf.-A., F. 192°, korr., $[\alpha]_D$ = —21,5° (c = 0,75 in Chlf.). — *Diphenylcarbinol* $C_{40}H_{56}O$ (II), durch Eintropfen des vorigen in Bzl. in eine sd. äther. C_6H_5MgBr-Lsg., Zerlegen des Reaktionsgemisches mit eiskalter 10%ig. NH_4Cl-Lsg., Abblasen von Bzl., C_6H_5Br u. Diphenyl mit W.-Dampf, Waschen der Lsg. des Rückstandes mit verd. HCl, NaOH u. W., Trocknen u. Eindampfen. Der Rückstand wird in PAe. über Al_2O_3 chromatographiert. Nadeln aus Chlf.-Methanol, F. 265—267°, korr.; gibt mit Tetranitromethan schwache Gelbfärbung; $[\alpha]_D$ = —24,6° (c = 1,26 in Chlf.). Mit Acetanhydrid-Pyridin wurde quantitativ Ausgangsmaterial zurückerhalten. — *Diphenylmethenderiv.* $C_{40}H_{54}$ (III), aus vorigem durch 4std. Kochen mit Acetanhydrid-Pyridin am Rückfluß; nach Chromatographieren in PAe. über Al_2O_3 Nadeln vom F. 247 bis 248°, korr.; gibt mit Tetranitromethan starke Gelbfärbung; $[\alpha]_D$ = —236°; —240° (c = 0,61; 0,73 in Chlf.). — *Trisnorlupanon* (IV), $C_{27}H_{44}O$, aus vorigem in Chlf. mit O_3. Nach Abdampfen des Chlf. wurde der Rückstand in Eisessig aufgenommen u. die Lsg. mit Zn-Staub kurz auf 50° erwärmt. Die nach üblicher Aufarbeitung erhaltene neutrale, z. T. kryst. Substanz wurde in PAe. durch eine Al_2O_3-Säule chromatographiert u. die Fraktionen vom F. 167—172° nach Umkrystallisieren aus Chlf.-Methanol im Hochvakuum sublimiert; dadurch wird eine hochschmelzende (F. ca. 300°), bei 170° nicht sublimierbare Substanz abgetrennt. Aus dem Sublimat Nadeln vom F. 181—182°, korr. (aus Chlf.-Methanol); $[\alpha]_D$ = +43° (c = 0,44 in Chlf.). Ist gegen Tetranitromethan gesättigt, bildet kein Oxim, bleibt durch 0,1 n Benzopersäure in Chlf. bei Zimmertemp. unverändert u. liefert mit Chromsäure in Eisessig (30 Stdn. bei 20°) ein neutrales Oxydationsprodukt. (Helv. chim. Acta **28.** 195—98. 1/2. 1945. Zürich, TH.)

Schicke

L. Ruzicka, O. Jeger, J. Redel und **E. Volli**, *Zur Kenntnis der Triterpene.* 93. Mitt. *Einführung von Ketogruppen und Doppelbindungen in die Ringe B und C des α-Amyrins.* (92. vgl. vorst. Ref.). Die Ozonisation des α-Amyrinacetats (Teilformel I) liefert *2-Acetoxy-6.7-oxido-α-amyran* (II), das mit HCl in Eisessig bei 40° in das *2-Acetoxy-7-oxo-α-amyran* (III) umgelagert wird, das im UV ein Maximum bei 260 mμ, log ε = 2,2 aufweist. Die CO-Gruppe des letzteren ist gegen Ketonreagenzien sehr reaktionsträge; durch längeres Kochen von III mit Acetanhydrid u. Na-Acetat erhält man aber das *Enoldiacetat* IV, das mit Tetranitromethan eine Farbrk. zeigt. Oxydation von III mit CrO_3-Eisessig liefert das *Enol-2-acetoxy-7.8-dioxo-α-amyran* (Vb), das im UV ein Maximum bei 290 mμ, log ε = 4,0 besitzt, Vb zeigte F. 280—282° u. die spezif. Drehung von +120°. Vermutlich lag in der von Ewen u. Spring (C. **1941.** I. 2532) bei der Ozonolyse von $\Delta^{6\cdot7,8\cdot9}$-*2-Acetoxy-α-amyradien* (VII) erhaltenen Verb. $C_{32}H_{50}O_4$ vom F. 257—258° u. der spezif. Drehung von ebenfalls +120° ein nicht ganz reines Vb vor, doch ist die Möglichkeit des Vorliegens der zweiten Diosphenolform nicht ganz auszuschließen. Vorseifung von Vb ergab Va, das mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemp. wieder Vb zurücklieferte. Auch bei energ. Bedingungen war die Enolgruppierung im Ring B von Vb nicht acetylierbar, doch war das *Enoldiacetat* Vc auf dem Umwege über die Oxydation von IV mit Chromsäure-Schwefelsäure bei Zimmertemp. erhält-

lich; als Nebenprod. entsteht hierbei Vb. Vc ist gegen Tetranitromethan indifferent, zeigt keine Enolrk. mit $FeCl_3$ u. besitzt ein gegen den kurzwelligen Teil des UV verschobenes Maximum bei 256 mμ, log ε = 4,15; bei der Verseifung mit methanol. KOH entsteht Va. Die Oxydation von VII mit Chromsäure liefert neben der schon von BEYNON, SHARPLES u. SPRING (C. 1938. II. 2761) isolierten *Verb.* $C_{32}H_{50}O_4$ (IXb oder Xb) ein neutrales Oxydationsprod. $C_{32}H_{48}O_4$ der Formel XIb oder XIIb; beide Verbb. geben mit Tetranitromethan oder $FeCl_3$ keine Farbrk.; IXb (bzw. Xb) absorbiert im UV bei 253 mμ, log ε = 4,1, XIb (oder XIIb) besitzt ein Maximum bei 259 mμ, log ε = 4,1. Bei der Verseifung mit 1%ig. HCl in Chlf.-Methanol liefert IXb (bzw. Xb) die Verb. IXa (bzw. Xa), die mit Acetanhydrid-Pyridin zu IXb (bzw. Xb) reacetyliert wurde. Bei Verseifung mit methanol. KOH wurde jedoch an Stelle von IXa (bzw. Xa) ein amorphes Neutralprod. erhalten, das erst mit Acetanhydrid-Pyridin in mäßiger Aus-



beute IXb (bzw. Xb) lieferte. Beim Erhitzen von IXb (bzw. Xb) mit 10%ig. methanol. KOH auf 200—210° u. folgender Acetylierung entstanden ein bei 190—191° schmelzendes *Isomeres* $C_{32}H_{50}O_4$ u. ein Wasserabspaltungsprod. $C_{32}H_{48}O_3$ vom F. 285—286°. Beide Verbb., für die vorläufig keine genauen Formeln angegeben werden können, geben mit Tetranitromethan u. $FeCl_3$ keine Farbrkk., lösen sich aber in konz. H_2SO_4 mit intensiv gelber Farbe, während IXb (bzw. Xb) eine orange-rote Lsg. gibt. Aus dem völlig verschied. UV-Spektr. der isomeren Verb. $C_{32}H_{50}O_4$ (Maximum bei 315 mμ, log ε = 1,45) schließen Vff. entweder auf eine Wanderung der Doppelbindung bei IX aus der $\alpha.\beta$- in eine entferntere Stellung oder aber wahrscheinlicher auf eine innere Absättigung der Doppelbindung. Die Verb. $C_{32}H_{48}O_3$ besitzt ein IXb (bzw. Xb) ähnliches UV-Spektr. (Maximum bei 248 mμ, log ε = 4,05), könnte also noch das ungesättigte Syst. CO—C=C oder die opt. gleichwertige Gruppierung C=C—CO—C=C enthalten. Das bei der Oxydation von VII neben IXb (bzw. Xb) entstehende neutrale Oxydationsprod. $C_{32}H_{48}O_4$ (XIb bzw. XIIb) liefert mit 2%ig. alkohol. KOH das Verseifungsprod. $C_{30}H_{46}O_3$, das

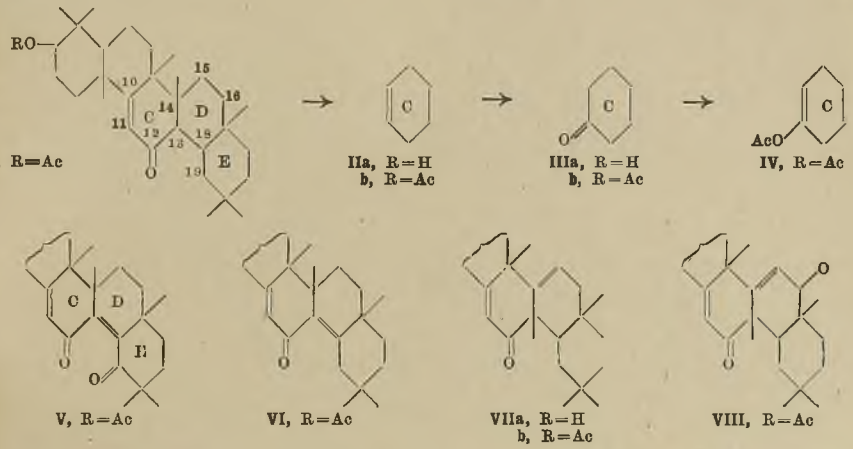
wieder in das Acetat überführbar ist. Eine Ringöffnung bei der Oxydation von **VII** ist demnach völlig ausgeschlossen; die Eigg. der Verb. deuten auf die Anwesenheit des ungesättigten Systems CO—C=C—CO hin, von den zur Diskussion stehenden Formeln **XI** u. **XII** ist erstere die wahrscheinlichere. Mit Hydrazinhydrat in alkohol. Lsg. lieferte **XIb** kein Pyridazinderiv., erst im Einschlußrohr bei 200° entstand eine N-haltige Verb., die aber bisher nicht kryst. erhalten werden konnte. Zur Erklärung der Bldg. von **XIb** könnte angenommen werden, daß sich unter den Oxydationsbedingungen ein Gleichgewicht zwischen **VII** u. **VIII** einstellt, wobei aus **VII** **IXb** (bzw. **Xb**), aus dem Isomeren **VIII** dagegen **XIb** entsteht. Aus Unterss. von Ewen u. Spring (J. chem. Soc. [London] **1943**. 523) an der Ketoacetylursolsäure u. der bekannten Überführbarkeit der Ursolsäure in α-Amyrin läßt sich in Verb. mit den oben mitgeteilten neuen Unterss. am α-Amyrin eine genauere Lokalisierung der Carboxylgruppe der *Ursolsäure* vornehmen. Vff. folgern aus den Ergebnissen, daß das C-Atom 10 quaternär sein muß, also wahrscheinlich eine CH_3-Gruppe enthält (mit großer Wahrscheinlichkeit steht auch am C-Atom 13 eine CH_3-Gruppe [vgl. Formeln **I**, **VIII** u. **XI**]); das Carboxyl der Ursolsäure sitzt also am C-Atom 5, u. der *Ketoacetylursolsäure* kommt Formel **XIII** zu.

Versuche (alle FF. korr.; spezif. Drehungen in Chlf. im 1 dm-Rohr). *2-Acetoxy-6.7-oxido-α-amyran* (**II**), $C_{32}H_{52}O_3$, durch Ozonisation von α-Amyrinacetat (**I**) in CCl_4, Blättchen aus Aceton-Methanol, F. 204—205°, $[\alpha]_D = +139°$ (c = 1,19). — *2-Acetoxy-7-oxo-α-amyran* (**III**), $C_{32}H_{52}O_3$, aus vorigem in Chlf.-Eisessig mit konz. HCl bei 40°, Blättchen aus Chlf.-Methanol, F. 259—260° in offener, 290—292° in einer im Hochvakuum zugeschmolzenen Capillare, $[\alpha]_D = +15{,}6°$ (c = 0,96). — *Enolacetat des 2-Acetoxy-7-oxo-α-amyrans* (**IV**), $C_{34}H_{54}O_4$, aus vorigem mit Acetanhydrid + Na-Acetat am Rückfluß (40 Stdn.), Nadeln aus Aceton, F. 256—257°, $[\alpha]_D = +55°$ (c = 1,55). —Oxydation des vorigen in Eisessig + konz. H_2SO_4 (100:1) mit CrO_3 in 90%ig. Essigsäure bei 20° ergab neben sauren amorphen Prodd. einen Neutralteil, aus dem durch Chromatographie über Al_2O_3 in PAe.-Bzl. (5 : 1) erhalten wurden: 1. *Oxoenoldiacetat* $C_{34}H_{52}O_5$ (**Vc**), verfilzte Nadeln aus Aceton-Methanol, F. 246 bis 247°, $[\alpha]_D = +62°$ (c = 0,41); lieferte bei der alkal. Verseifung **Va** (s. unten), Nadeln aus Methanol, F. 232—233°, $[\alpha]_D = +155°$ (c = 0,64). 2. *Monoacetat* $C_{32}H_{50}O_4$ (**Vb**), Blättchen aus Chlf.-Methanol u. Aceton, F. 282—283°, $[\alpha]_D = +116°$ (c = 0,92). — *Enol-2-acetoxy-7.8-dioxo-α-amyran* (**Vb**), $C_{32}H_{50}O_4$, durch Oxydation von **III** mit Chromsäure-Eisessig am Rückfluß, hellgelbe Blättchen aus Chlf.-Methanol, F. 280 bis 282°, $[\alpha]_D = +120{,}5°$ (c = 1,13); lieferte mit 5%ig. methanol. KOH *Enol-2-oxy-7.8-dioxo-α-amyran*, $C_{30}H_{48}O_3$ (**Va**), Nadeln aus Methanol, F. 232—233°, $[\alpha]_D = +152°$ (c = 0,51), aus dem mit Acetanhydrid-Pyridin wieder **Vb** erhalten wurde. Beim Vers. einer Oxydation von **Vb** mit H_2O_2 in methylalkohol. KOH wurde **Va** isoliert. — Oxydation von $\Delta^{6.7;8.9}$-2-Acetoxy-α-amyradien (**VII**) bzw. des Isomeren **VIII** mit CrO_3-Eisessig in Anlehnung an Beynon, Sharples u. Spring (l. c.) lieferte 1. *Verb.* $C_{32}H_{50}O_4$ (**IXb** bzw. **Xb**), Blättchen aus Chlf.-Methanol, F. 315—316° (Hochvakuum), $[\alpha]_D = +62°$ (c = 1,08), deren Verseifung mit konz. HCl in Chlf.-Methanol, *Verb.* $C_{30}H_{48}O_3$ (**IXa** bzw. **Xa**), Nadeln aus Chlf.-Methanol, F. 275,5—278°, ergab; Reacetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin bei Zimmertemp. lieferte wieder **IXb** bzw. **Xb**. 2. Aus der ersten Mutterlauge der Krystallisation von **IXb** bzw. **Xb** nach Chromatographie des Rückstandes in Bzl.-PAe. über Al_2O_3 *Verb.* $C_{32}H_{48}O_4$ (**XIb**), sechseckige Tafeln aus Chlf.-Methanol, F. 258°, $[\alpha]_D = +70°$ (c = 1,22); lieferte bei Verseifung mit äthanol. KOH *Verb.* $C_{30}H_{46}O_3$ (**XIa**), Nadeln aus Chlf.-Methanol, F. 283—283,5°, deren Reacetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin **XIb** ergab. — Erhitzen von **IXb** bzw. **Xb** mit 10%ig. methanol. KOH auf 210° (6 Stdn.) ergab ein neutrales, nicht kryst. Prod., das mit Acetanhydrid am Rückfluß *Verb.* $C_{32}H_{48}O_3$, Blättchen aus Chlf.-Methanol, F. 285—286° (Hochvakuum), $[\alpha]_D = +93°$ (c = 0,80) lieferte. Aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation nach Einengen u. Zugabe von W. *Verb.* $C_{32}H_{50}O_4$, Nadeln aus Methanol-W., F. 190—191°, $[\alpha]_D = -20°$ (c = 0,85). — Umsetzungen des $\Delta^{8.9}$-*2-Acetoxy-7-keto-α-amyrens* (**VI**; vgl. C. **1939**. II. 3423): Sowohl bei Zimmertemp. wie bei 160° u. 120 at Druck war **VI** in Eisessig mit Pt-Katalysator nicht hydrierbar. Vers. einer alkal. Isomerisierung, wie für **IXb** bzw. **Xb** beschrieben, ergab quantitativ die verseifte Verb. **VI**, die als solche u. nach Erhitzen mit Acetanhydrid als Acetat **VI** identifiziert wurde. Bromierung von **VI** in Eisessig bei 80° lieferte 70—80% der Ausgangssubstanz zurück. (Helv. chim. Acta **28**. 199—209. 1/2. 1945. Zürich, TH.)

Schicke

O. Jeger und **L. Ruzicka**, *Zur Kenntnis der Triterpene.* 94. Mitt. *Überführung des β-Amyrins in ein neues Dien-dion-Derivat.* (93. vgl. vorst. Ref.) Die katalyt. Hydrierung des aus β-Amyrin zugänglichen $\Delta^{10.11}$-2-Acetoxy-12-oxooleanens (**I**) vgl.

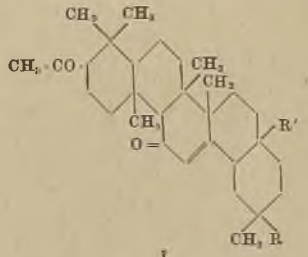
PICARD, SHARPLES u. SPRING, C. 1939. II. 3422, von diesen als Iso-β-amyrenonolacetat bezeichnet) lieferte $\Delta^{10\cdot11}$-*2-Acetoxyoleanen* (IIb; früher, Helv. chim. Acta 25, [1942.] 457; C. 1942. II. 1003, als ε-Amyrin benannt). Die Doppelbindung in **II** ist nicht hydrierbar. Mit H_2O_2 in Eisessig ergibt IIb *2-Acetoxy-11-oxooleanan* (IIIb), das zu IIIa verseifbar ist. Im UV weist IIIb eine Absorptionsbande bei 280—290 mμ, log ε = 2,0 auf. Energ. Acetylierung von IIIb liefert das *Enoldiacetat* **IV**. **I** könnte für eine übersichtliche stufenweise Darst. des Diendions **V** Verwendung finden, da es schon die eine Hälfte des Chromophors von **V** enthält. Neben das Carbonyl sollte zuerst die zweite Doppelbindung eingeführt werden. Mit Br_2 in Eisessig liefert **I** ($C_{23}H_{50}O_3$) eine *Verb.* $C_{32}H_{48}O_3$, die im UV ein Hauptmaximum bei 247 mμ, log ε = 4,2 sowie eine Inflexion bei 325 mμ, log ε = 2,5 aufweist u. mit Tetranitromethan Gelbfärbung gibt; der Herst. nach hätte ihr die Konst. **VI** zukommen können, gegen die jedoch auch spricht, daß Santonin (mit gleichem Chromophor) mit $C(NO_2)_4$ keine Farbrk. zeigt. Bei weiterer Umsetzung mit SeO_2 in Dioxan bei 200° liefert jedoch die Verb. $C_{32}H_{46}O_3$ statt des zu erwartenden Acetoxydiendions (**V**) eine damit *isomere Verb.* $C_{32}H_{46}O_4$ vom F. 263—264°. Beide Verbb. sind gegen $C(NO_2)_4$ gesättigt, besitzen aber verschied. UV-Spektren; **V** zeigt ein Maximum bei 280 mμ, log ε = 4,1, die isomere Verb. von F. 263—264° ein solches bei 257 mμ, log ε = 4,23. Zur Erklärung dieses Unterschiedes könnte man vorläufig annehmen, daß bei der Einführung der zweiten Doppelbindung in **I** durch Bromierung eine Retropinakolinumlagerung, z. B. zu **VII** stattfindet, das mit SeO_2 **VIII** liefern würde.



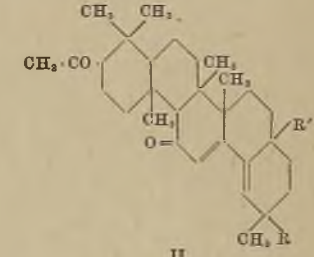
Versuche (mit **A. Hiestand**; alle FF. korr., spezif. Drehungen in Chlf. im 1 dm-Rohr). $\Delta^{10\cdot11}$-*2-Acetoxyoleanen* (IIb), $C_{32}H_{52}O_2$, durch Hydrierung von $\Delta^{10\cdot11}$-2-Acetoxy-12-oxooleanen (I) in Ggw. von Pt-Oxyd bei 20°, Blättchen aus Chlf.-Methanol, F. 250—251°, $[\alpha]_D$ = +77° (c = 0,86); gibt mit $C(NO_2)_4$ Gelbfärbung. — $\Delta^{10\cdot11}$-*2-Oxyoleanen* (IIa), $C_{30}H_{50}O$, durch Verseifung des vorigen mit 2%ig. methanol. KOH, Nadeln aus Methanol, F. 194—196°; *Benzoat*, $C_{37}H_{54}O_2$, Blättchen aus Chlf.-Methanol, F. 255—256°. — *2-Acetoxy-11-oxooleanan* (IIIb), $C_{32}H_{52}O_3$, aus IIb mit H_2O_2 in Eisessig am Rückfluß, Blättchen aus Chlf.-Methanol, F. 341—342° (Hochvakuum), $[\alpha]_D$ = +7,3° (c = 1,24); lieferte bei Verseifung mit 2%ig. methanol. KOH IIIa, $C_{30}H_{50}O_2$ Nadeln aus wss. Aceton, F. 225—226°. — *Enoldiacetat* $C_{34}H_{54}O_4$ (**IV**), aus IIIb mit Acetanhydrid-Na-Acetat, prismat. Nadeln aus Chlf.-Methanol, F. 213°. — $\Delta^{10\cdot11;14\cdot15}$-*2-Acetoxy-12-oxooleadien* (VIIb), $C_{32}H_{48}O_3$, aus **I** mit Br_2 in Eisessig, Blättchen aus Chlf.-Methanol, F. 204—206°, $[\alpha]_D$ = —33,5° (c = 0,92); alkal. Verseifung lieferte **VIIa**, $C_{30}H_{46}O_2$, Prismen aus Methanol, F. 240—241°, $[\alpha]_D$ = —46,5° (c = 0,71). — *Verb.* $C_{32}H_{46}O_4$ (**VIII**), aus VIIb mit SeO_2 in Dioxan bei 200—210°, Nadeln aus Methanol, F. 263—264°, $[\alpha]_D$ = —123° (c = 0,73). (Helv. chim. Acta **28**, 209—12. 1/2. 1945. Zürich, TH.) SCHICKE

Neville Mower jr., James Green und **F. S. Spring**, *Triterpenresinole und verwandte Säuren.* XVI. Mitt. *Eine vorläufige Untersuchung über ein Hauptoxydationsprodukt der β-Amyringruppe.* (XIII. vgl. SEYMOUR, C. 1942. II. 1914.) *β-Amyrenonylacetat*, $C_{32}H_{50}O_3$ (I, R u. R' = CH_3) u. *β-Amyradienonylacetat*, $C_{32}H_{48}O_3$ (II, R u. R' = CH_3) bleiben beim längeren Behandeln mit Selendioxyd in Essigsäure unverändert. Beim

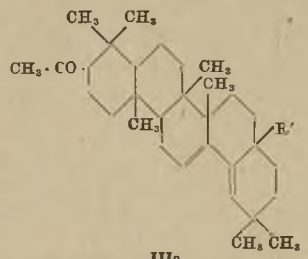
Kochen in wasserfreiem Eisessig + Selendioxyd entsteht aus beiden Acetaten in ca. 70%ig. Ausbeute ein *Acetat* $C_{32}H_{46}O_5$ (F. 252—253°). Aus den entsprechenden Benzoaten erhält man in gleicher Weise ein *Benzoat* $C_{37}H_{48}O_5$ (F. 263°). Das Acetat $C_{32}H_{46}O_5$ ist ident. mit dem von RUZICKA u. JEGER (Helv. chim. Acta 24. [1941.] 1236; C. 1942. I. 1759) aus *β-Amyradienyl-(II)-acetat* (IIIa oder b, R u. R′ = CH_3) durch Oxydation erhaltenen Acetat $C_{32}H_{46}O_5$ (F. 256°, korr.). Dieses „O_5-Acetat" bleibt beim längeren Erhitzen mit Acetanhydrid unverändert. Die Best. nach ZEREWITINOFF ergab kein aktives H-Atom, es kann daher keine freie OH-Gruppe enthalten. Es besitzt auch keine aktive CO-Gruppe, da es beim Erhitzen mit alkohol. Hydroxylaminacetat auf 150° unverändert bleibt u. nach CLEMMENSEN nicht red. wird. Mit wss. $FeCl_3$ in A. oder Dioxan tritt keine Färbung auf, woraus folgt, daß es wahrscheinlich kein 1.2- oder 1.3-Diketonsyst. enthält. Auch die LEGAL-Rk. für α.β-ungesätt. Ketone ist negativ. Beim Erhitzen mit 2%ig. HCl in Essigsäure, beim Behandeln mit 25%ig. HBr in Essigsäure bei 17° u. beim Kochen mit 10%ig. HBr in Essigsäure wird es unverändert zurückerhalten. Aus dem „O_5-Acetat" u. dem „O_5-Benzoat" entsteht beim Erhitzen mit alkohol. KOH ein gelbes amorphes Prod., das bei der Rückacetylierung ein krystallines *Diacetat* $C_{33}H_{46}O_5$ (oder ein nahes Homologes) vom F. 249—251° liefert. Bei der Hydrolyse des „O_5-Acetats" mit alkohol. HCl erhält man den *Alkohol* $C_{30}H_{44}O_4$ (F. 280,5—281,5°). — Bei der Oxydation von *Ketoacetyloleanolsäuremethylester* (I, R = CH_3, R′ = $CO_2 \cdot CH_3$) mit Selendioxyd in wasserfreiem Medium entsteht ein *Acetat* $C_{33}H_{46}O_7$ (F. 253—254°), das auch bei der Oxydation von *Acetyldehydrooleanolsäuremethylester* (IIIa oder b, R′ = $CO_2 \cdot CH_3$) mit Chromsäure gebildet wird.



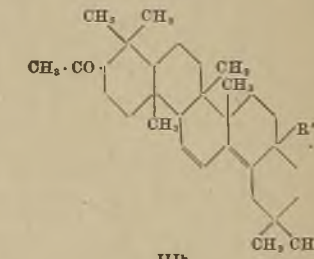
I



II



IIIa



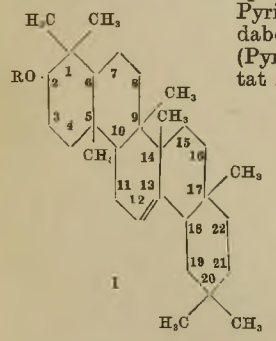
IIIb

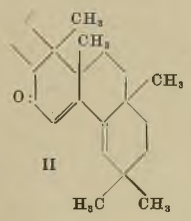
Versuche: *Benzoat* $C_{37}H_{48}O_5$, beim Erhitzen einer Lsg. von *β-Amyrenonylbenzoat* oder *β-Amyradienonylbenzoat* (PICARD u. SPRING, J. chem. Soc. [London] 1940. 1200; C. 1941. I. 253) mit Selendioxyd in Eisessig, Nadeln aus A., F. 262 bis 263°, $[\alpha]_D^{21} = +42°$ (c = 2,0). Gibt mit Tetranitromethan in Chlf. eine blaßgelbe Färbung. — *Acetat* $C_{32}H_{46}O_5$, beim Kochen von *β-Amyrenonylacetat* (I, R u. R′ = CH_3) oder *β-Amyradienonylacetat* (II, R u. R′ = CH_3) (PICARD u. SPRING, l. c.) mit Selendioxyd in Eisessig, Nadeln aus Methanol, F. 252—253°, $[\alpha]_D^{23} = +35°$ (c = 2,1). Maximum der Lichtabsorption in A. bei 230° Å. Entsteht auch, neben *β*-Amyradienonylacetat, bei der Oxydation von *β-Amyradienyl-(II)-acetat* (IIIa oder b, R u. R′ = CH_3) (RUZICKA, MÜLLER u. SCHELLENBERG, Helv. chim. Acta 22. [1939.] 767; C. 1939. II. 108) mit CrO_3 in sd. Eisessig. Trennung durch Chromatographieren über aktiviertem Aluminiumoxyd. Gibt mit Tetranitromethan eine schwachgelbe Färbung. Das Acetat $C_{32}H_{46}O_5$ liefert beim Kochen mit methylalkohol. HCl einen *Alkohol* $C_{30}H_{44}O_4$, Nadeln oder Prismen, F. 280,5—281,5°. Gibt mit Tetranitromethan eine schwachgelbe, mit wss. $FeCl_3$ aber keine Färbung. Liefert mit Acetanhydrid u. Pyridin das Acetat zurück. Maximum der Lichtabsorption in A. bei 2280 Å. *Diacetat* $C_{33}H_{46}O_5$, aus dem Acetat $C_{32}H_{46}O_5$ beim Erhitzen mit wss.-methylalkohol. KOH im Autoklaven auf 200°

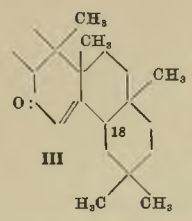
oder beim Kochen des Acetats $C_{32}H_{46}O_5$ oder des Benzoats $C_{37}H_{48}O_5$ mit 2%ig. alkohol. KOH u. Erhitzen des Reaktionsprod. (gelbes Öl oder amorphes gelbes Pulver) mit Acetanhydrid u. Pyridin, Nadeln aus 95%ig. A. oder Methanol + Aceton, F. 249 bis 251°. Gibt keine Färbung mit Tetranitromethan u. wss. $FeCl_3$. Zeigt keine merkbare Absorption oberhalb 2200 Å. $[\alpha]_D^{32} = +149°$ (c = 0,7). Aus der alkal. Lsg. wurde beim Ansäuern mit verd. HCl eine aus Aceton in Prismen krystallisierende Säure erhalten, die bei 290° sintert u. bei 292—293° Zers. schmilzt. — *Ketoacetyloleanolsäure*, aus *Acetyloleanolsäure* durch Oxydation mit Chromsäure, Nadeln aus Methanol + Aceton, F. 268—270°. *Methylester* (I, R = CH_3, R′ = $CO_2 \cdot CH_3$), aus der Säure mit Diazomethan, Nadeln aus Methanol, F. 238—239°. Der Ester wurde auch erhalten durch Oxydation von *Acetyloleanolsäuremethylester* mit CrO_3 in 90%ig. Essigsäure. Durch Chromatographieren u. Umkrystallisieren aus Methanol + Aceton ließ sich der F. auf 240,5—241° bringen; $[\alpha]_D^{17} = +66°$ (Pyridin; c = 1,5). — *Acetat* $C_{33}H_{46}O_7$, bei der Oxydation von Ketoacetyloleanolsäuremethylester mit Selendioxyd in sd. Eisessig oder von *Acetyldehydrooleanolsäuremethylester* (IIIa oder b, R = CH_3, R′ = $CO_2 \cdot CH_3$) (Ruzicka, Grob u. Sluys-Veer, Helv. chim. Acta 22. [1939.] 791; C. 1939. II. 110) (F. 224°) mit CrO_3 in sd. Eisessig, Nadeln aus Methanol, F. 253—254°, $[\alpha]_D^{15} = +15{,}9°$ (Pyridin; c = 4,6). Gibt keine Färbung mit wss. $FeCl_3$. Maximum der Lichtabsorption in A. bei 2280 Å. — *Alkohol* $C_{31}H_{44}O_6$, aus vorst. Verb. beim Kochen mit methylalkohol. HCl, Prismen aus Methanol, F. 255—256°. Gibt eine schwach gelbe Färbung mit Tetranitromethan, aber keine Färbung mit wss.-alkohol. $FeCl_3$-Lsg., $[\alpha]_D^{16} = -3{,}55°$ (Pyridin; c = 2,8). (J. chem. Soc. [London] 1944. 256—60. Mai. Manchester, Univ.)

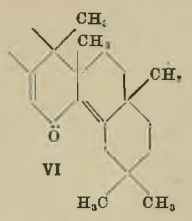
Hillger

James Green, Neville Mower, C. W. Picard und **F. S. Spring**, *Triterpenresinole und verwandte Säuren.* XVII. Mitt. A. *Die Umwandlung von β-Amyradienonylacetat in Allo-β-amyrenonylacetat.* B. *Die Umwandlung von β-Amyrin in Iso-β-amyradienonol.* (XVI. vgl. vorst. Ref.) Den in dieser Arbeit gegebenen Strukturformeln liegt die mit I (R = H) wiedergegebene vorläufige Formulierung von *β-Amyrin* zugrunde, deren Berechtigung gegenüber anderer Formulierungsmöglichkeit diskutiert wird. — Die Red. von *β-Amyradienonylacetat* (II, R = $CO \cdot CH_3$) durch 12std. Erhitzen mit Hydrazinhydrat u. $NaOC_2H_5$ in A. auf 200° im Rohr lieferte ein komplexes Gemisch, das sich nach Gießen in W., Ausziehen mit Ae., Trocknen, Lösen in PAe. + Bzl., Filtrieren durch eine Kolonne von aktiviertem Al_2O_3 (Brockmann) u. Eluieren mit PAe., PAe. + Bzl., Bzl. u. Ae. in 3 Hauptfraktionen trennen ließ, die jede für sich mit Acetanhydrid + Pyridin auf dem Dampfbad acetyliert wurden. Es ergaben sich dabei *Allo-β-amyrinacetat*, $C_{32}H_{52}O_2$, F. 215—217°, $[\alpha]_D^{20} = +147°$ (Pyridin; c = 1,3), das wahrscheinlich sich von *β*-Amyrinacetat nur in der Konfiguration an C_{18} unterscheidet; *β-Amyradie-*





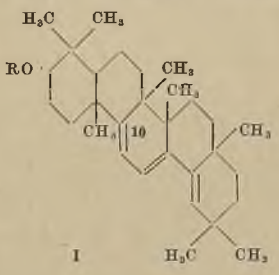




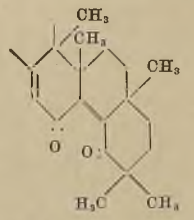
nol-II, $C_{30}H_{48}O$, F. 219—220°, UV-Absorption in A. ist angegeben, als *Acetat*, Platten, F. 209—211°; u. *Allo-β-amyrenonylacetat*, $C_{32}H_{50}O_3$ (III), das von *β*-Amyrenonylacetat lediglich in der Orientierung um C_{18} abweicht, Platten aus Methanol + Aceton, F. 262 bis 265°, $[\alpha]_D^{18} = +67°$ (Chlf.; c = 0,5), Maximum der Absorption in A. bei 2460 Å, $\varepsilon = 11000$. — Oxydation von *β-Amyradienyl-II-acetat* (vorst. Ref.) mit H_2O_2 in Eisessig auf dem Dampfbad (2 Stdn.) liefert in geringer Menge als Acetat eines $\alpha.\beta$-ungesätt. Ketons die *Verb.* $C_{32}H_{50}O_4$ (IV), Prismen aus Aceton, F. 310—313° (Sintern bei 304°), Absorptionsmaximum in A. bei 2533 Å, $\varepsilon = 11000$, gibt keine Farbrk. mit Tetranitromethan, während sich als Hauptprod. bildet ein *Diacetat* $C_{34}H_{50}O_6$ oder $C_{34}H_{48}O_6$, Nadeln aus Methanol, F. 238°, negative Farbrk. mit Tetranitromethan. — IV ergibt bei 6std. Erhitzen mit SeO_2 in Eisessig das „O_5-*Acetat*" (vorst. Ref.), was beweist, daß IV nicht direkt mit *β*-Amyradiendionol verwandt ist. — Das „O_5-Acetat" entsteht bei der Oxydation von II (R = $COCH_3$) nicht nur mit SeO_2 (vorst. Ref.), sondern auch mit CrO_3. — Langdauerndes (20 Stdn.) Erhitzen von *Iso-β-amyradienonylacetat* (V), dessen Oxy-

dation mit SeO_2 früheren Autoren nicht gelang, mit SeO_2 in Eisessig unter Ausschluß von W. führte zu *Iso-β-amyradienonylacetat*, $C_{32}H_{48}O_3$, dem jetzt als wahrscheinlichste Struktur **VI** (R = CO·CH_3) zuerteilt wird, Platten aus wss. Aceton, F. 208°, $[\alpha]_D^{18}$ = —36,5° (Chlf.; c = 0,7), gibt mit Tetranitromethan intensiv gelbe Farbe (Gegensatz zu **V**). 3std. Kochen mit 5%ig. methylalkohol. KOH lieferte *Iso-β-amyradienonol*, $C_{30}H_{46}O_2$ (**VI**, R = H), Prismen aus Methanol, F. 239°. — **VI** (R = $COCH_3$) entsteht ebenfalls beim Behandeln von **V** mit Br in Eisessig bei 75—80°. (J. chem. Soc. [London] **1944**. 527—32. Okt.) BEHRLE

G. T. Newbold und **F. S. Spring**, *Triterpenresinole und verwandte Säuren.* XVIII. Mitt. *Die Umwandlung von β-Amyratrienylacetat in β-Amyradiendionylacetat.* (XVII. vgl. vorst. Ref.) Analog dem Verh. von β-Amyrinacetat (RUZICKA, JEGER u. REDEL, Helv. chim. Acta **26**. [1943.] 1235; C. **1943**. II. 2291) entstehen bei 3std. Kochen von β-Amyrinbenzoat mit N-Bromsuccinimid in CCl_4 *β-Amyratrienylbenzoat*, $C_{37}H_{50}O_2$ (**I**, R = CO·C_6H_5), das beim Abkühlen in Lsg. verbleibt, u. *Brom-β-amyratrienylbenzoat*, $C_{37}H_{49}O_2Br$, Platten aus Aceton, F. 211—212°, $[\alpha]_D^{18}$ = +673° (Chlf.; c = 2,2), Absorptionsmaximum in A. 3160 Å, ε = 11 300, gibt mit Tetranitromethan in Chlf. Braunfärbung. Hydrolyse mit 10%ig. alkohol. KOH liefert *Brom-β-amyratrienol*, $C_{30}H_{45}OBr$, Platten aus verd. A., F. 160—170°, Absorptionsmaximum in A. 3160 Å. — **I** (R = CO·C_6H_5), Nadeln aus wss. Aceton, F. 202—204°, $[\alpha]_D^{16,5}$ = +536° (Chlf.; c = 0,3), gibt mit 10%ig alkohol. KOH *β-Amyratrienol* (**I**, R = H), Nadeln aus wss. Aceton, F. 185 bis 187° (RUZICKA, JEGER u. REDEL, l. c., geben F. 183—184° an), $[\alpha]_D^{18}$ = +563° (Chlf.; c = 0,36). — Erhitzen von β-Amyradienyl-II-acetat mit N-Bromsuccinimid in Chlf. führt zu *β-Amyratrienylacetat* (**I**, R = CO·CH_3), F. 184 bis 185°, das wahrscheinlich auch bei analoger Behandlung von β-Amyradienyl-I-acetat entsteht. —



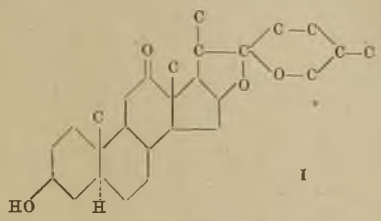
I

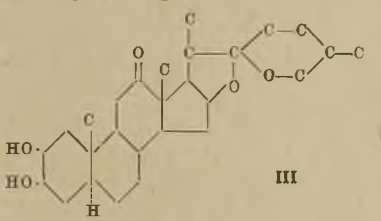


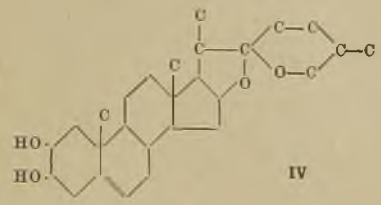
Beim Erhitzen von **I** (R = CO·CH_3) mit SeO_2 oder CrO_3 in Eisessig erhält man *β-Amyradiendionylacetat*, $C_{32}H_{46}O_4$ (**II**, R = CO·CH_3), Platten aus wss. Methanol, F. 235 bis 237°, Absorptionsmaximum in A. 2785 Å, ε = 11 800. (J. chem. Soc. [London] **1944**. 532—34. Okt.) BEHRLE

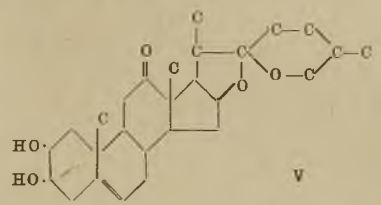
Russell E. Marker, R. B. Wagner, Paul R. Ulshafer, Emerson L. Wittbecker, Dale P. J. Goldsmith und **Clarence H. Ruof**, *Sterine.* 157. Mitt. *Sapogenine.* 69. Mitt. *Isolierung und Struktur von 13 neuen Steroidsapogeninen. Neue Quellen für bekannte Sapogenine.* (156. bzw. 68. vgl. MARKER u. Mitarbeiter, C. **1945**. II. 503.) Es werden einige dreihundert Pflanzen auf Steroidsapogenine untersucht. Aus 66 Pflanzen werden 13 neue Sapogenine erhalten, aus 162 Pflanzen werden 8 bisher bekannte Sapogenine u. Sitosterin isoliert. — 1. *Hecogenin*, $C_{27}H_{42}O_4$ (**I**), wird aus folgenden Pflanzen (g/kg Trockensubstanz) erhalten: Agave americana L. 0,4; A. americana var. 3,0; A. asperrima Jacobi 0,1; A. crysantha Peebles 1,2; A. deserti Engelm. 0,6; A. deserti var. 3,3; A. endlichiana Trel. 0,6; A. expansa 2,0; A. foucroydes Baker 0,1; A. gracilipes Trel. 7,0; A. huachucensis Baker 0,3; A. murpheyi Gibson 1,0; A. palmeri Engelm. 0,2; A. parviflora Torr. 3,0; A. shawii Engelm. 2,5; A. toumeyana Trel. 13,0; Hechtia texensis S. Wats. 0,1; Hesperaloe funifera Koch 1,3; Maguey el ojital 0,1; Maguey espadin 0,5; Maguey tequilla manso 0,1; Manfreda maculosa Hook. 3,0. **I** bildet 3 polymorphe Formen vom F. 245, 253 u. 268°, das *Monoacetat*, $C_{29}H_{44}O_5$, deren 2 vom F. 243 u. 252°. Die Carbonylgruppe von **I** ist trotz ihrer leichten Semicarbazonbldg. wenig reaktionsfähig. Durch WOLFF-KISHNER-Red. wird **I** in *Tigogenin* übergeführt. Energische CrO_3-Oxydation in Essigsäure liefert unter Ringspaltung zwischen C_2 u. C_3 *Hecogensäure*, $C_{27}H_{40}O_7$ (**II**), F. 268° Zers.; *Dimethylester*, F. 187°. Gelinde Oxydation von **I** mit CrO_3 führt zu *Hecogenon*, $C_{27}H_{40}O_4$, F. 240°. — 2. *Manogenin*, $C_{27}H_{42}O_5$ (**III**), findet sich in beträchtlicher Menge in Manfreda maculosa Hook. u. ließ sich außerdem aus 24 anderen Pflanzen (Agave-, Maguey- u. Manfredaarten) isolieren. Es existiert in 3 polymorphen Formen vom F. 243, 254 u. 264°, das *Diacetat*, $C_{31}H_{46}O_7$, ebenfalls in 3 mit den FF. 215, 242 u. 255°. WOLFF-KISHNER-Red. von **III** führt zu *Gitogenin*, $C_{27}H_{44}O_4$, milde Oxydation mit CrO_3 in Eisessig zu **II**. — 3. *Yuccagenin*, $C_{27}H_{42}O_4$ (**IV**), wurde erhalten aus Yucca schottii Engelm., Y. elata Engelm. u. Y. flaccida Haw., F. 246 u. 252°; *Diacetat*, $C_{31}H_{46}O_6$, F. 178°. Red. von **IV** mit H_2 (+ PtO_2) in Ae. + etwas Eisessig lieferte Gitogenin; Behandlung mit H_2O_2 in Eisessig

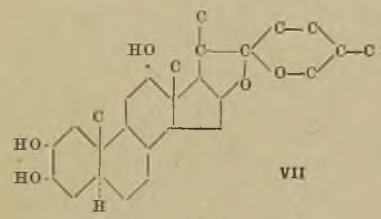
ein *Tetrol* $C_{27}H_{44}O_6$, F. 350°, das mit CrO_3 in Eisessig, folgender Dehydratation u. Zn-Eisessig-Red. in *Chlorogensäure* überging. — 4. *Kammogenin*, $C_{27}H_{40}O_5$ (**V**), neben dem als Hauptprod. in Y. schottii Engelm. enthaltenen **IV** in den Mutterlaugen von dessen Diacetat, fand sich außerdem in Samuela carnerosana Trel., Yucca brevifolia Engelm. u. Y. harrimannii Trel., F. 242°; *Diacetat*, F. 243 u. 260°. Bildet ein Semicarbazon, gibt bei der WOLFF-KISHNER-Red. **IV**. Hydrierung des Diacetats mit PtO_2

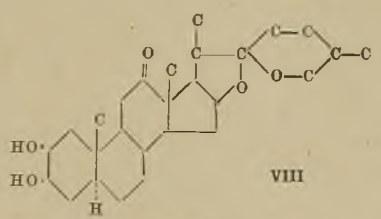

I

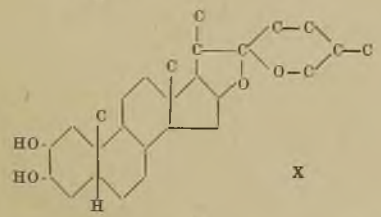

III

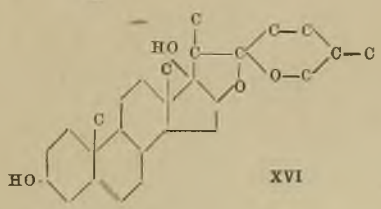

IV

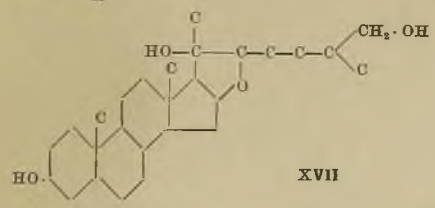

V

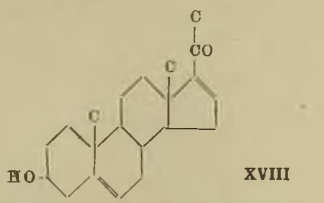

VII


VIII


X


XVI


XVII


XVIII

in Ae. + etwas Eisessig liefert das Diacetat von **III**. — 5. *Rockogenin*, $C_{27}H_{44}O_4$ (**VI**), neben großen Mengen **I** in Agave gracilipes Trel.; *Diacetat*, $C_{31}H_{48}O_6$, F. 206°. **VI** erwies sich als ident. mit dem dem Oxyketon **I** entsprechenden Dialkohol *12-Dihydrohecogenin*, der aus **I** mit H_2 (+ PtO_2) oder mit Na u. A. gewonnen worden war. Milde Oxydation von **VI** mit CrO_3 in Eisessig führt zu Hecogenon. — 6. *Agavogenin*, $C_{27}H_{44}O_5$ (**VII**), ist ident. mit dem aus **III** mit H_2 (+ PtO_2) oder Na u. A. erhaltenen *12-Dihydromanogenin*; findet sich neben viel Gitogenin, weniger **III** u. **I** in Agave huachucensis Baker (5% der Gesamtsapogenine), F. 42°; *Triacetat*, $C_{33}H_{50}O_8$, F. 228°. Gelinde CrO_3-Oxydation von **VII** liefert **II**. — 7. *Furcogenin*, $C_{27}H_{42}O_4$ (**VIII**), ist der Hauptbestand-

teil der Steroide von Furcraea selloa u. findet sich neben viel *Smilagenin*, $C_{27}H_{44}O_3$ (IX), u. weniger IV in Yucca flaccida Haw., F. 225°, gibt mit alkohol. Digitonin einen Nd., *Monoacetat*, $C_{29}H_{44}O_5$. WOLFF-KISHNER-Red. von VIII führt zu IX. — 8. *Samogenin*, $C_{27}H_{44}O_4$ (X), findet sich in der Steroidfraktion von Samuela carnerosana Trel. u. von Yucca schottii Engelm., F. 210—212°, gibt mit alkohol. NH_3 einen Nd.; *Diacetat*, $C_{31}H_{48}O_6$, F. 195—198°. I bleibt unangegriffen von sd. alkohol. HCl, gibt mit $NaOC_2H_5$ bei 200° im Rohr *Episamogenin*, $C_{27}H_{44}O_4$, F. 235—237°, das mit wss.-alkohol. Digitonin nicht gefällt wird. Milde Oxydation mit CrO_3 in Eisessig oxydiert die beiden Hydroxylgruppen zu *Samogensäure*, $C_{27}H_{42}O_6$, F. 264° Zers. — 9. *Mexogenin*, $C_{27}H_{42}O_5$ (XI), kommt in denselben beiden Pflanzen vor wie X, F. 246°; *Diacetat*, $C_{31}H_{46}O_7$, F. 208°. XI bildet ein Monosemicarbazon u. liefert bei der Red. nach WOLFF-KISHNER X, weshalb ihm in Stellung 12 von X anstatt der dortigen CH_2- eine CO-Gruppe zugeschrieben wird. — 10. *Yamogenin*, $C_{27}H_{42}O_3$ (XII), ist neben dem in beträchtlicher Menge als Acetat erhaltenen *Diosgenin*, $C_{27}H_{42}O_3$ (XIII), F. 206—209°, in Dioscorea testudinaria enthalten, F. 200—201°; *Acetat*, $C_{29}H_{44}O_4$ (XIV), F. 180—182°. Isomerisation der Sapogeninseitenkette von XII führt zu XIII, diese beiden Verbb. sind also Stereoisomere. Hydrierung von XIV in Ggw. von PtO_2 in Ae. + Eisessig führt zu *Neotigogeninacetat*, $C_{29}H_{46}O_4$, F. 179—180°. Es sind weitere 12 Dioscoreaarten angegeben, die XII enthalten. — 11. *Texogenin*, $C_{27}H_{44}O_4$ (XV), findet sich in sehr geringer Menge in Yucca schottii Engelm., F. 171—172°; *Diacetat*, $C_{31}H_{48}O_6$, F. 170—172°. Da XV beim Erhitzen mit alkohol. HCl in X übergeht, ist es in bezug auf die Konfiguration der Seitenkette ein Stereoisomeres von X. — 12. *Nologenin*, $C_{27}H_{44}O_5$ (XVI), wurde schon von MARKER u. Mitarbeitern (C. 1945. II. 503) aus Beth root isoliert, F. 265°; *Diacetat*, $C_{31}H_{48}O_7$. Milde Behandlung von XVI mit alkohol. HCl führt zu *Pennogenin*, dessen verlängerte Behandlung mit alkohol. HCl *Kryptogenin* ergibt. — 13. *Kappogenin*, $C_{27}H_{44}O_4$ (XVII), findet sich neben XVI u. Kryptogenin in Beth root (Trillium erectum), F. 230°; *Diacetat*, $C_{31}H_{48}O_6$, F. 178°. Behandlung von XVII mit sd. 2n-alkohol. HCl ergibt Diosgenin; bei milder Oxydation gefolgt von Hydrolyse des gebildeten Esters erhält man *5.16-Pregnadien-3(β)-ol-20-on* (XVIII), isoliert als *Acetat*, $C_{23}H_{32}O_3$, F. 176°. — Neue Quellen für bekannte Sterine. Zu den bisher bekannten 3 Pflanzen, in denen sich *Sarsasapogenin*, $C_{27}H_{44}O_3$, F. 199—202°, fand, kommen 26 neue, u. zwar neben Lechuguilla espadilla morado u. Maguey de la pena, oder estrella 2 Agave-, 2 Smilax- u. 20 Yuccaarten. Das *Acetat*, $C_{29}H_{46}O_4$, schmilzt bei 138—142 u. 126—129°. — Neben dem bisher bekannten Vork. in Smilax ornata Hook. wurde *Smilagenin*, $C_{27}H_{44}O_3$, F. 183—185°, in 29 neuen Pflanzen gefunden, nämlich Dracena australis, 5 Agave-, 19 Yucca-, 2 Samuela- u. 2 Zygadenusarten. Das *Acetat*, $C_{29}H_{46}O_4$, zeigte polymorphe Formen vom F. 110, 130 u. 152°. — Zu den bisherigen 3 Vorkk. von *Gitogenin*, F. 264—268°, kommen 15 neue in 8 Agave-, 2 Manfreda- u. 5 Yuccaarten; zu den bisherigen 3 von *Tigogenin*, F. 205—208°, 10 neue in Allium tricocum, Hesperaloe parviflora Torr., Maguey Ganon del Abra, Solanum dulcamara L., 3 Agave- u. 3 Yuccaarten; u. zu den bisherigen 3 von *Chlorogenin*, F. 276—278°, 2 neue in Agave utahensis Engelm. u. Maguey cacaya. — Bisher war *Diosgenin*, F. 200—202°, in 14 Pflanzen gefunden worden, zu denen jetzt Smilacena stellata, 24 Dioscorea-, 2 Nolina- u. 2 Trilliumarten dazutreten. *Kryptogenin*, F. 187—189°, wurde jetzt noch aus 12 Dioscoreaarten isoliert. — *Sitosterin*, F. 133—136°, fand sich als Hauptbestandteil der Steroide in 3 Agave-, 2 Hechtia-, 5 Maguey-, 4 Nolina- u. 2 Yuccaarten sowie in Trillium sessile californicum. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1199—1209. Juni 1943.) BEHRLE

John Krueger, *Sterine aus peruanischem Guano*. Das von DEL AGUILA (Bol. Soc. quim. Peru 4. [1938.] 199) vorläufig als *Guanosterin* bezeichnete, in peruan. Guano in ziemlichen Mengen vorkommende Sterin wird als *Cholesterin* erkannt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1795. Okt. 1944. Chicago 5, Ill., Edwal Laborr.) BEHRLE

Robert H. Levin, *Die Dehydratation von Cholesterin in flüssigem Schwefeldioxyd*. Bei verschied. Tempp. u. in Ggw. verschiedener Katalysatoren wurde die Dehydratation von *Cholesterin* (I) in fl. SO_2 untersucht, die in wechselnden Ausbeuten zu *Dicholesterylather*, $C_{54}H_{90}O$ (II), F. 198—201°, führt. Als typ. Vers. wurden 15 g I, 7,5 g wasserfreies $CuSO_4$ u. 43 ccm fl. SO_2 in einem Stahlgefäß auf 100° während 17 Stdn. erhitzt. Zurückerhalten wurden 6,2 g I, u. auf das in Rk. getretene I berechnet betrug die Ausbeute an II mit 8 g 93%. (J. Amer. chem. Soc. 65. 627—28. April 1943. Kalamazoo, Mich., Univ. of Wisconsin.) BEHRLE

Herbert S. Anker und **Konrad Bloch**, *Die Einwirkung von Platin auf Cholesterin in essigsaurer Lösung*. In Vertiefung früherer Befunde (BLOCH u. RITTENBERG, J. biol. Chemistry 149. [1943.] 505) wurden bei 100stdg. Schütteln von *Cholesterin* (I) mit 50%ig.

Essigsäure u. aus PtO_2 erhaltenem Pt bei 127° im geschlossenen Gefäß *4.5-Cholestenon*, $C_{27}H_{44}O$ (II), *Cholestanon*, $C_{27}H_{46}O$ (III), *Koprostanon*, $C_{27}H_{46}O$ (IV), *Cholestan*, $C_{27}H_{48}$ (V) u. ein wahrscheinlich ein Gemisch von V u. *Koprostan* (VI) darstellender Rückstand gewonnen. — Ein ein Gemisch von epimeren Alkoholen darstellendes *Dihydrocholesterin* (VII) lieferte unter ungefähr denselben Bedingungen nur III u. V. — Dieselben Verss. wurden in wss. Essigsäure, von der W. u. Essigsäure Deuterium enthielten, durchgeführt u. ergaben bei den Reaktionsprodd. in Atomen pro Mol einen Deuteriumgeh. bei I von 2,3, bei II 2,4, bei III 4,1, bei IV 3,1, bei V 6,6 u. bei dem Gemisch von V u. VI 6,0. VII ergab entsprechend einen D-Geh. von 1,8, bei *Epicholestanol* 2,8, bei *Cholestanol* 1,1, bei V 4,1 u. bei III 0 Atome per Mol. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1752—55. Okt. 1944. New York, Columbia Univ.) Behrle

Richard S. Bear, *Untersuchungen von Eiweißfasern mit Röntgenstrahlenbrechung.* I. Mitt. *Die große Faserachse-Periode von Kollagen.* Es wurden Kollagengewebe verschiedener Wirbeltiere mit der Meth. der Kleinwinkelstreuung untersucht, wobei sich ergibt, daß alle untersuchten Stoffe eine große Faserachse-Periode aufweisen, die für trockenes Material 640 Å beträgt. Die Intensitäten feuchter u. trockener Proben unterscheiden sich merklich. An feuchtem Material wurden Unterperioden von 70 bis 110 Å festgestellt. Das Fehlen einer Beziehung zwischen den durch chem. oder physikal. Behandlung hervorgerufenen Änderungen der großen u. kleinen Perioden deutet darauf hin, daß die kleinen Gitterabstände nur von Teilstücken der die Makroperiode aufbauenden Materie abhängen. Die großen Abstände können in eine direktere Beziehung zu den Koll.-Eigg. gebracht werden als die bisher hierfür benutzten kleinen Abstände. Es besteht eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen röntgenograph. u. elektronenmkr. Untersuchungen. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1297—1305. Aug. 1944.) Broser

Henry B. Bull, *Adsorption von Wasserdampf durch Proteine.* Als *Proteinhydratisierungswasser* wird in stark vereinfachender Weise in dieser Arbeit dasjenige W. definiert, das abgegeben wird, wenn feuchtes Protein, das im Gleichgewicht steht mit bei 25° oder 40° gesätt. Wasserdampf, in einem Vakuumofen 24 Stdn. bei 105° getrocknet wird. Zur Unters. wurden die Proteinpräpp. in geschlossenen Gefäßen über verd. H_2SO_4 der gewünschten Konz. erst 18 Tage bei 40° aufbewahrt, dann gewogen, weitere 12 Tage bei 25° aufbewahrt, wieder gewogen u. dann der während 24 Stdn. im Vakuumofen bei 105° eingetretene Gewichtsverlust bestimmt. Aus der Konz. der H_2SO_4 ließ sich der relative Wasserdampfdruck ermitteln, so daß man das von einer gegebenen Menge des Proteins aufgenommene Gewicht an W. als Funktion des Wasserdampfdruckes sowohl bei 25° wie bei 40° berechnen kann. Die Trockentemp. von 105° ist als ziemlich willkürlich anzusehen, denn besondere Verss. zeigten, daß der Prozeß der Entfernung von W. direkt in die Proteinzers. hineinspielt: es gibt keine Temp., bei der beim Trocknen konstantes Gewicht erreicht worden wäre. — Untersucht wurde die Wasseraufnahme von *Nylon* (Copolymeres aus Hexamethylentetramin u. Adipinsäure), *Seide, Wolle, Zein* (2 verschied. Fraktionen), *Salmin, Elastin, Kollagen, Gelatine, Eieralbumin, β-Lactoglobulin, Serumalbumin, α+β-Pseudoglobulin* u. *γ-Pseudoglobulin.* Die Veränderungen der freien Energie u. die therm. Daten der Adsorption von Wasserdampf durch Proteine wurden errechnet. Die Theorie der Mehrfachschichtenadsorption von Brunauer, Emmett u. Teller (C. 1940. I. 1477) gestattet die Beschreibung der W.-Absorption durch Proteine in befriedigender Weise. Die erzielten Resultate passen zu der Ansicht, daß Proteinmoll. im festen Zustand unter Bldg. von kohärenten Ebenen verknüpft sind, deren freiliegende Oberflächen hydrophil sind. W. wird zwischen diesen Ebenen adsorbiert. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1499—1507. Sept. 1944. Chicago, Ill., Northwestern Univ.) Behrle

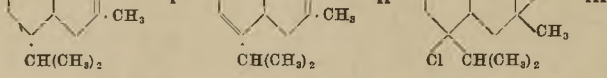
J. A. V. Butler, *Die Verwendung der Löslichkeit als Kennzeichen der Reinheit von Proteinen.* I. Mitt. *Anwendung der Phasenregel auf die Löslichkeit von Proteinen.* II. Mitt. *Löslichkeitskurven und Reinheit von Chymotrypsinogen.* I. Die Bedingungen, unter denen die Phasenregel bei gepufferten Proteinlsgg. experimentell prüfbar ist, werden eingehend erörtert. Ist die Löslichkeit eines Proteins in verschied. Pufferlsgg. unabhängig von der Menge der festen Phase, so ist das Protein sicher einheitlich. Hängt die Löslichkeit von der Bodenkörpermenge ab, so liegt entweder ein reines Protein mit 2 festen Phasen oder ein Gemisch vor. Dies kann durch Unters. des Bodenkörpers entschieden werden. — II. Von mehrfach umkryst. bzw. durch partielle Krystallisation in verschied. Fraktionen aufgeteiltem *Chymotrypsinogen* aus Rinderpankreas wurden Löslichkeitskurven (Löslichkeit des Proteins gegen Gesamtmenge des Proteins in der Suspension) in $MgSO_4$-Lsgg. von verschied. p_H aufgenommen. Einige Lsgg. wurden auch durch Elektrophorese auf Einheitlichkeit geprüft; Diskussion der Ergeb-

nisse u. Sicherung durch einige chem. u. enzymat. Bestimmungen. Hiernach sind in den ersten Fraktionen geringe Verunreinigungen angereichert, während die weiteren Fraktionen alle Kennzeichen völliger Einheitlichkeit besitzen. (J. gen. Physiol. 24. 189—202. 20/11. 1940. Princeton, N. J., Rockefeller Inst. for Med. Res.) Pfeiffer

C. F. C. MacPherson, Dan H. Moore und **L. G. Longsworth**, *Wechsel in der elektrophoretischen Zusammensetzung von krystallinem Hühnereialbumin im Laufe des Alterns.* Hühnereialbumin (I) hat 2 elektrophoret. Komponenten im p_H-Bereich 5 u. 10. Beim Aufbewahren von pulverförmigem I u. von isoelektr. salzfreien Lsgg. wuchs der Anteil der Komponente 2 mit dem zunehmenden Alter u. war nach 1 Jahr gewöhnlich nur noch allein vorhanden. (J. biol. Chemistry 156. 381—82. Nov. 1944. New York, Columbia Univ. u. Rockefeller Inst. for Med. Res.) Dorfmüller

Frank W. Putnam und **Hans Neurath**, *Stöchiometrische Komplexe von Serumalbumin und Natriumdodecylsulfat.* Elektrophoret. u. chem. Befunde zeigen die Bldg. von Verbb. (zwischen *Pferdeserumalbumin* (A) u. *Na-Dodecylsulfat* (D) in stöchiometr. Verhältnissen an. So wurden in Phosphatpuffer, p_H 6,8, $\mu = 0{,}2$, drei elektrophoret. Komponenten, A, ADn u. AD_{2n} auf Grund ihrer respektiven Beweglichkeiten, 4,9, 7,8 u. $9{,}8 \cdot 10^{-5}$ qcm sec^{-1} $volt^{-1}$ identifiziert. Die Menge an in ADn gebundenem D (0,22 g je g Protein, das heißt n = 55 Mol D je Mol A) entspricht ungefähr der Hälfte des Säurebindungsvermögens von A, während das in AD_{2n} gebundene (0,42—0,45 g) dem gesamten Säurebindungsvermögen äquivalent ist. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1992. Nov. 1944. Durham, N. C., Duke Univ.) Behrle

Milton D. Soffer, Claire Steinhardt, Genevieve Turner und **Mary E. Stebbins**, *Die Struktur von Isozingiberen.* Die Erkennung von *Cadinen* als I (Campbell u. Soffer, C. 1944. I. 91) wird dadurch gestützt, daß eine der früheren (Ruzicka u. Stoll, Helv. chim. Acta 7. [1924.] 48) Formeln von Cadinen dem *Isozingiberen* (II) zukommt u. entsprechend die frühere Formel für Cadinendihydrochlorid dem *Isozingiberendihydrochlorid* (III). Die Konst. von II wird dadurch bewiesen, daß aus III, Nadeln, F. 172° Zers., $[\alpha]_D^{23} = -17°$, gewonnenes II, Kp.$_9$ 124—124,5°, $D.^{20}_4 = 0{,}9052$, $n_D^{20} = 1{,}5021$, $[\alpha]_D^{22} = -38°$, bei der Behandlung des mit Perbenzoesäure erhaltenen rohen Dioxyds mit $CH_3 \cdot MgJ$ in Ae., Dehydratisierung des ditert. Glykols in sd. Ameisensäure u. Dehydrierung des ungesätt. KW-stoffs durch Kochen mit Chloranil in Xylol *1.3.6.7-Tetramethyl-4-isopropylnaphthalin* (*3.7-Dimethylcadalin*) ergab, F. 96—97°; *Pikrat*, F. 156,5—157°.) (J. Amer. chem. Soc. 66. 1520—23. Sept. 1944. Northampton, Mass., Smith Coll.) Behrle



E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E_1. Allgemeine Biologie u. Biochemie.

Alexander S. Wiener, *Die Rh-Serien von allelen Genen.* Vf. gibt nach eigenen u. fremden Unterss. einen Überblick über die Klassifizierung der verschied. allelen Gene durch die verschied. Varianten der Anti-Rh-Sera. Den Genen rh, Rh_1, Rh_2, Rh_0, Rh′, Rh″ lassen sich bei genauerer Unters. der Zwischentypen noch weitere Gene hinzufügen, deren gesonderte Existenz durch erbbiolog. Studien unter Beweis gestellt werden kann. Dies wird für die Zwischentype $Rh_{(0)}'$ u. $Rh_1(")$ (ident. mit Rh_y nach Race u. Mitarbeitern) durchgeführt. Vorschläge für eine sinngemäße Nomenklatur der allelen Gene u. der entsprechenden Antisera werden gegeben. (Science [New York] [N.S.] 100. 595—97. 29/12. 1944. New York City, Office of the Chief Med. Examiner, Serol. Labor.) Junkmann

Richard F. Riley, *Stoffwechsel von Phosphorylcholin.* I. Mitt. *Synthese von Phosphorylcholin-Calciumchlorid, radioaktives ^{32}P-Isotop enthaltend.* Zwecks späteren Studiums der Rolle von Monophosphorsäureestern des Cholins u. Äthanolamins im Zellstoffwechsel wird das $CaCl_2$-Salz von Phosphorylcholin mit radioakt. ^{32}P-Isotop durch Erhitzen von H_3PO_4 mit trockenem Cholinchlorid unter vermindertem Druck auf 165° während 12 Stdn. dargestellt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 512—13. April 1944.) Just

Raymond E. Zirkle, *Kombinierter Einfluß der Röntgenstrahlenintensität und der Zellacidität auf die Strahlenempfindlichkeit.* An Farnsporen wird in Ggw. abgestufter Konzz. von NH_3 oder CO_2 mit 2 Röntgenbestrahlungen von verschied. Intensität die Strahlenempfindlichkeit durch den Strahleneinfl. auf die Zellteilung gemessen. Es

ergibt sich, daß die Strahlenempfindlichkeit in Abhängigkeit von der Acidität, bzw. Alkalinität des Mediums mehrere Maxima, bzw. Minima aufweist. Vf. erklärt dies damit, daß durch die Röntgenstrahlen verschied. chem. Rkk. ausgelöst werden, die verschied. p_H-Optima besitzen. Die Gesamtstrahlenempfindlichkeit ist durch die Summe dieser Rkk. bei dem jeweiligen p_H gegeben. Die Höhe der Maxima, bzw. Minima ist abhängig von der Strahlenintensität. (J. cellular comparat. Physiol. 17. 65—70. 20/2. 1941. Philadelphia, Pa., Univ., Johnson Foundation for Med. Physics.) Junkmann

Rütger Hasche-Klünder, *Über Lungengewebsschädigung durch Jodipinöl.* Bericht über einen Fall, der viele Monate nach einer diagnost. Jodipinanwendung an einem Bronchuscarcinom verstorben war. Neben den durch das Carcinom verursachten Veränderungen fanden sich Bezirke mit fettigen MM. gefüllter Alveolen, in deren Umgebung Entzündung u. bes. Anhäufung von Fremdkörperriesenzellen zu beobachten war. Es handelt sich um Reste des Kontrastmittels, die nicht ausgehustet oder resorbiert wurden u. zu dieser Fremdkörperrk. Veranlassung gegeben hatten. (Zbl. allg. Pathol. pathol. Anatom. 83. 1—4. 26/2. 1945. Göttingen, Univ., Pathol. Inst.) Junkmann

E_2. Enzymologie. Gärung.

Rudolf Abderhalden und Alwin Hildebrandt, *Das Verhalten des Aneurin- und Cocarboxylasespiegels des Blutes bei Schwangeren, Gebärenden und Wöchnerinnen.* Bei Nichtschwangeren, Schwangeren, Gebärenden, Frischentbundenen u. Wöchnerinnen wurde der Aneurin- u. Cocarboxylasegeh. des Blutes bestimmt. Ferner wird über das Verh. des Aneurin- u. Cocarboxylasespiegels im Verlauf des Tages sowie nach intramuskulärer u. intravenöser Injektion verschied. großer Dosen *Vitamin* B_1 berichtet. (Klin. Wschr. 23. 61—63. 19/2. 1944. Halle a. d. S., Univ., Physiol. Inst., Frauenklinik.) Baertich

J. Jongbloed und A. K. M. Noyons, *Der Verlauf der Oxydation in Muskelbrei.* I. Mitt. In Verss. mit Noyons Diaferometer wird der Gasaustausch von Muskelbrei in seinem zeitlichen Verlauf verfolgt. Der Verlauf der CO_2-Produktion ist in Gehirnbrei anders als in Muskelbrei, die CO_2-Bldg. nimmt im Muskel rascher ab als im Gehirn. In Rattenmuskelbrei beeinflussen weder Glucose noch Insulin, noch beide zusammen bei O_2-Konzz. von 7, 21 oder 100% den Verlauf der CO_2-Bildung. Am Meerschweinchenmuskel verursachen 0,09 oder 0,18% *Glucose* starke Zunahme der CO_2-Produktion bei 100% O_2, bei 21% O_2 deutliche Zunahme. Insulin allein ist ohne Einfl.; es verstärkt auch die Wrkg. von Glucose nicht. Adrenalin ist bei 5 u. 21% O_2 in Ggw. oder Abwesenheit von Glucose ohne Einfluß. KCN 10^{-4} wirkt 30%ig. hemmend, 10^{-3} 60%ig., 10^{-2} 90%ig. Die Stoffwechselhemmung nach KCN setzt rasch u. stark ein, sie erreicht ihr Maximum jedoch erst nach 10—20 Minuten. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. 11. 57—59. 1941. Utrecht, Univ., Physiol. Inst.) Junkmann

E_3. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Jacob L. Stokes, John C. Keresztesy und Jackson W. Foster, *Beziehung des Streptococcus lactis R-Faktors zur Folsäure.* (Vgl. Science [New York] [N.S.] 97. [1943.] 465; C. 1944. II. 1074.) Streptococcus lactis R-Faktor ist geeignet, Folsäure in Kulturen von Streptococcus lactis R zu ersetzen. In solchen von Lactobacillus casei tut er dies nicht. Streptococcus lactis R bildet auf Folsäure-freiem Medium bei Ggw. von Streptococcus lactis R-Faktor Folsäure. Es ist wahrscheinlich, daß Folsäure aus dem Streptococcus lactis R-Faktor gebildet wird, weil die Menge von gebildeter Folsäure mit der Menge des zugegebenen Streptococcus lactis R-Faktors zunimmt u. weil Folsäure in Lsgg. des Streptococcus lactis R-Faktors nach Zugabe gewaschener Zellen von Streptococcus lactis R entsteht (bei 30° innerhalb 3—4 Stdn.), wobei nennenswertes Wachstum nicht stattfindet. Streptococcus lactis R-Faktor (oder Folsäure) benötigen: Streptococcus lactis R, S. fecalis 732, S. fecalis F 24, S. zymogenes 5 C 1, S. durans 98 A; Folsäure benötigen: Lactobacillus casei, L. delbrückii LD 5, L. bulgaricus 05, L. casei 19, Streptococcus fecalis S 108 A; keines von beiden benötigen: Lactobacillus arabinosus 17—5, Leuconostoc mesenteroides 6205, Streptococcus lactis 374, 4487, 7962, 8039, 7963, 4386, L 103, L 104, L 206, Streptococcus fecalis 10 C 1. S. zymogenes 6054. Bei allen Organismen, die Streptococcus lactis R-Faktor benötigen, ist dieser durch Folsäure voll ersetzbar. Es kommt zu keiner Bldg. von Folsäure (wie bei *Xanthopterin*), wenn Lactobacillus casei R-Faktor mit Rattenleber bebrütet wird. (Science [New York] [N. S.] 100. 522—23. 8/12. 1944. Rahway, N. J., Merck & Co., Inc., Res. Labor.) Junkmann

C. A. Stuart, Friend Lee Mickle und **Earle K. Borman,** *Vorschlag zur Gruppierung von langsam Lactose fermentierenden coliformen Organismen.* Vff. schlagen vor, als „aberrante coliforme Bacillen" alle gram-negativen, nichtsporenbildenden Stäbchen zu bezeichnen, die Lactose schwach oder langsam vergären. Es wurde eine große Anzahl von Kulturen aus verschied. Herkünften (W., Milch, Erdproben, Cerealien, Fäces) isoliert u. auf Grund der Unterss. eine Gruppeneinteilung vorgeschlagen: 1. Mikroaerogene aberrante coliforme Bakterien, welche sowohl bei 20 wie bei 37° Lactose langsam (weniger als 20% Gasbldg. in 48 Stdn.) vergären. 2. pseudomikroaerogene Formen, welche bei 37° sich wie 1 verhalten, bei 20° jedoch n. Lactosespaltungsvermögen besitzen, 3. papillenbildende Formen, die bei schwacher Lactosevergärung durch ihr besonderes kulturelles u. serolog. Verh. ausgezeichnet sind, u. 4. anaerogene aberrante coliforme Organismen, die aus Lactose wohl Säure, aber kein Gas bilden. Die noch nicht vollständig geklärte sanitäre Bedeutung der verschied. Formen wird erörtert. (Amer. J. publ. Health Nation's Health 30. 499—508. Mai 1940. Providence, Univ., Biol. Labor., u. Hartford, Conn., State Dep. of Health, Bureau of Labor.) Junkmann

James Craigie, *Eine alkalische Thioninmethode der Rickettsienfärbung.* Nach längeren Vorverss. mit verschied. Farben der Thioninreihe, bei denen bes. mit *Azur C* (*Monomethylthionin*) starke Färbungen erhalten wurden (prakt. war dieses jedoch wegen der Unbeständigkeit alkal. Lsgg. nicht brauchbar) wird folgende Färbemeth. für Rickettsien in Dottersackausstrichen u. anderen Embryonalpräpp. entwickelt: Die in gewohnter Weise hergestellten hitzefixierten Ausstriche werden für 5—10 Min. in 10%ig. Formalin getaucht u. mit dest. W., das durch Zusatz von NaOH bis zu gegen Thymolblau alkal. Rk. versetzt ist, gespült. Anschließend wird 10 Min. (Membranen oder Gewebsausstriche) bzw. 15 Min. (Dottersackausstriche) mit einem Gemisch gleicher Teile (frisch hergestellt) folgender 2 Lsgg. gefärbt: 0,1% Thionin in W. 4,0 + 1% Methylenblau in W. 1,0, W. dest. ad 45 u. nNaOH 6,0 + Na_2CO_3 10%ig. in W. 44,0. Nach reichlichem Spülen mit dest. W. wird ohne Erhitzen getrocknet. Die selektive Färbung der Rickettsien wird auf die Adsorption der Thioninbase bezogen. Das Methylenblau wirkt in dem Gemisch als Lösungsvermittler für die Thioninbase. Die Alkalinität der Lsg. verhindert die Färbung der Dottergranula u. vermindert die Färbung zelliger Elemente, sie setzt ferner die Thioninbase in Freiheit u. hält den schädlichen Einfl. der CO_2 der Luft fern, wodurch die Bldg. von Thiazincarbonat verhütet wird. (Canad. J. Res., Sect. E 22. 89—94. Dez. 1944. Toronto, Univ., Connaugh Labor.) Junkmann

R. F. Gordon und **G. C. Brander,** *Der Wert des Vollblutfarbantigen-Agglutinationsschnelltestes bei der Ausrottung der Truthühnerkrankheit.* Die Entw. des Nachw. der Truthühnerkrankheit durch den Agglutinationstest wird eingehend an Hand der Literatur besprochen. In eigenen Verss. wird der Agglutinationsschnelltest mit einem Tropfen Vollblut auf dem Objektträger mit gefärbtem Antigen (Erreger) mit dem gewöhnlichen Serumagglutinationstest verglichen. Es ergab sich weitgehende Übereinstimmung. Der Vollblutfarbantigen-Agglutinationsschnelltest kann daher als geeignetes Hilfsmittel zur Ausschaltung von Bacillenträgern aus infizierten Völkern dienen. Geübtes Personal u. sorgfältig standardisiertes Antigen sind allerdings wesentliche Voraussetzungen für die Brauchbarkeit der Methode. (Veterin. Rec. 54. 275—79. 11/7. 1942. Weybridge.) Junkmann

Sven Gard, *Menschliche Poliomyelitis im sich entwickelnden Hühnerembryo.* Verss. mit dem für Affen pathogenen L-Stamm. 0,05 ccm einer 10%ig. Glycerinsuspension von Affenrückenmark wurden am 6. Bebrütungstag auf 4 Hühnereier verimpft. 10 Tage nach der Impfung wurde das Hirn der Embryonen entnommen. 0,5 ccm der daraus hergestellten 10%ig. Suspension wurden einem Rhesusaffen intracerebral beigebracht. Nach 70 tägiger Inkubation entwickelte sich bei diesem Tier eine Poliomyelitis. Zufällige Infektion des Tiers war unwahrscheinlich. Es scheint demnach eine Züchtung des menschlichen Poliomyelitisvirus im Zentralnervensyst. des Hühnchens möglich zu sein. (Nature [London] **152.** 660. 4/12. 1943. Upsala, Univ., Inst. of Physical Chem., u. Dep. of Hygiene and Bacteriol.) Junkmann

J. Tomcsik, *Die Rolle der Bakterienkapsel bei der Infektion und Immunität.* Zusammenfassender Vortrag. (Schweiz. med. Wschr. **75.** 25—29. 13/1. 1945. Basel.) Gehrke

Haruo Kinosita, *Elektrodialytisches „Waschen" von Paramaecium.* Paramaecien werden in einer kleinen, beiderseitig durch Filterpapier abgeschlossenen Glasröhre mittels eines konstanten Flüssigkeitsstromes gewaschen u. gleichzeitig der Einw. eines in entgegengesetzter Richtung fließenden elektr. Stromes ausgesetzt. Die Tiere sammeln sich zunächst galvanotrop an der Kathode. Sobald sie galvanotrop erschöpft

sind, sinken sie zu Boden u. werden von der Flüssigkeitsströmung zur Anode geführt, woselbst sie rascher Auflsg. verfallen. Die Geschwindigkeit des Absterbens war weitgehend abhängig von der Natur der Umgebungslsg., der Stromstärke u. der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsströmung. Während Paramaecien im Gegensatz zu anderen lebenden Zellen prakt. beliebig oft mit dest. W. gewaschen werden können, ist demnach doch eine Schädigung möglich, wenn das Ionenmilieu der Zelle durch die Einw. von Salzlsgg. oder durch ein elektr. Feld gestört wird. (Proc. Imp. Acad. [Tokyo] **15**. 90—93. März 1939. Tokyo, Imperial Univ., Faculty of Science, Zool. Inst.) Junkmann

E_4. Pflanzenchemie und -physiologie.

—, *Die Chemie des Korks. Technische Forschung in Spanien.* Zusammenfassender Bericht über die Korkindustrie u. die Chemie der Korksubstanz. In der Frage, ob Celluloseester Bestandteile des Suberins seien, weist Vf. auf die Möglichkeit des Vork. leicht verseifbarer α-Oxysäureester hin, die viel unbeständiger als die gewöhnlichen Celluloseester sind. Er fand 2,65—6,2% Glycerin in der Korksubstanz u. betrachtet dies als Teil des Suberins, in dem es, an Säuren gebunden, als in W. u. Fettlösungsmitteln unlösl. vorliegt, der infolge seiner leichten Verseifbarkeit im gereinigten Kork nicht mehr vorhanden u. daher früher übersehen worden ist. (Chem. Age **47**. 192—93. 22/8. 1942.) Metzener

G. E. Fogg, *Tagesschwankungen bei einer physikalischen Eigenschaft der Blattcuticula.* Bestimmungen des Kontaktwinkels von W.-Tropfen (ermittelt aus dem Profil eines Tropfens auf horizontaler Blattfläche) auf den Blättern von Brassica sinapis u. Triticum vulgare ergeben parallele Tagesschwankungen mit einem Anstieg nach der Morgendämmerung, einem Maximum vor Sonnenuntergang u. einem Minimum vor Sonnenaufgang. Die Veränderungen hängen kaum mit der Temp., vielmehr aber mit dem W.-Geh. zusammen, da bei welkenden Blättern deutliche Zunahmen des Kontaktwinkels beobachtet werden. (Nature [London] **154**. 515. 21/10. 1944. Harston, Cambridge, Pest Control Ltd, Res. Dep.) Junkmann

T. Mann, *Der Stoffwechsel von Schimmelpilzen.* I. Mitt. *Phosphorstoffwechsel.* Meth.: vorwiegend Kulturen von *Aspergillus niger v. Tiegh.* Bestimmt wurden: Verschwinden der Glucose nach Benedict, die gesamte Menge organ. Säuren durch Titration mit 0,1 n Lauge (für sich Best. der Citronensäure u. Oxalsäure). Best. des Trockengewichts, Gesamt-P, durch Trichloressigsäureextraktion Erfassung des gesamten säurelösl. P, aufgeteilt in 1. anorgan. P als $MgNH_4PO_4$, 2. P bestimmt als Phosphat, welches direkt mit Ammonmolybdat reagiert, 3. der P, der als Orthophosphat nach 7 u. 30 Min. Hydrolyse mit nHCl auftritt, 4. P als Gesamtphosphat nach Veraschung mit H_2SO_4 u. HNO_3; N-Best., ferner Best. von Nicotinsäure, Riboflavin u. Aneurin. Untersucht wurden das Wachstum u. der Stoffwechsel von A. niger in Ggw. verschied. Phosphatkonzz., die Aufnahme von Phosphat durch das Medium, die Bldg. von P-Verbb. im Mycel, die Einw. von O_2 u. Atmungshemmern (Cyanide, Azide, Jodacetat, Fluorid) auf den P-Stoffwechsel. — Die Schimmelpilze mit einem vorwiegend aeroben Kohlenhydratstoffwechsel haben auch einen charakterist. aeroben P-Stoffwechsel. Sie absorbieren unter aeroben Bedingungen Orthophosphat u. verwandeln es in eine Anzahl von P-Verbindungen. Der Grad der Aufnahme u. Verwertung hängt von der Anfangskonz. im Kulturmedium ab. Kulturen, die sich in Ggw. einer großen Phosphatkonz. entwickeln, entwickeln sich rascher als die bei niedriger Konz., sie haben einen größeren respirator. Quotienten, verwerten Traubenzucker rascher, produzieren mehr Citronensäure, haben einen höheren N-Umsatz u. weisen einen gesteigerten Geh. an bestimmten Vitaminen auf. Cyanid, Azid, Jodacetat u. Fluorid schränken die Atmung dieser Pilze ein u. bringen den P-Umsatz zum Stillstand. Ein großer Anteil des unter aeroben Bedingungen aufgenommenen Orthophosphats wird zu säurehydrolysierbaren Verbb. umgewandelt. Eine dieser Verbb. entsteht bei 7 Min. langer Hydrolyse mit nHCl u. zeigt das Verh. einer leicht hydrolysierbaren P-Verbindung. Eine andere Verb. ist schwerer hydrolysierbar. Die Bldg. der P-Verbb. im Mycel erreicht ihren Höhepunkt im praeconidialen Stadium. Während der Autolyse werden die Verbb. zerlegt u. im Medium als Orthophosphat ausgeschieden. Es wird das Auftreten einer Metaphosphatase im Mycel u. Kulturmedium von A. niger beschrieben. Das Enzym konnte gereinigt u. von Glucoseoxydase getrennt werden. Während die Aktivität der Glucoseoxydase durch $NaNO_3$ beachtlich red. wird, bleibt die Phosphataseaktivität intakt. (Biochemic. J. **38**. 339—45. 1944. Cambridge, Univ., Molteno Inst.) Langecker

T. Mann, *Der Stoffwechsel von Schimmelpilzen.* II. Mitt. *Isolierung von Pyrophosphat und Metaphosphat aus Aspergillus niger.* In Fortsetzung der früheren Arbeit (I. vgl. vorst. Ref.) konnten 2 leicht säurehydrolysierbare P-Verbb. in reiner Form

aus dem Mycel von A. niger isoliert werden. Es wird die Reindarst. u. die Trennung als Pb- u. Ba-Salz beschrieben. Eine der Verbb. wurde als Pyrophosphorsäure identifiziert u. als Na-Salz krystallin. erhalten. Die andere wurde als Metaphosphorsäure identifiziert u. als Na-NH_4- u. Ba-Salz erhalten. Die Differenzierung zwischen Pyrophosphat u. Metaphosphat ist mittels Enzymrkk. möglich: Pyrophosphat vernichtet die Aktivität der Bernsteinsäureoxydase, Hefepyrophosphatase wirkt nur auf Pyrophosphat. Metaphosphatase wirkt auf Meta- u. Pyrophosphat. Das Mycel von A. niger enthält eine schwersäurehydrolysierbare P-Verb., die als wasserlösl. Ba-Salz erhalten werden konnte. (Biochemic. J. 38. 345—51. 1944. Cambridge, Univ., Molteno Inst.) Langecker

E_5. Tierchemie und -physiologie.

Ahmed Hassan Mohammed, *Toxine von ägyptischen Skorpionen.* Herst. gereinigter Toxine: Stacheln u. das letzte Segment von *Buthus quinque striatus, B. leptochelys, B. acute carinatus* u. *B. hottentotta minax* wurden getrocknet, mit 0,1 nHCl extrahiert, die neutralisierten Extrakte mit Pikrinsäure gefällt, das Pikrat mit 80% Aceton extrahiert u. als Hydrochlorid in Aceton ausgefällt. Minimal tödliche Dosis für die Ratte: 25—50 γ/100 g. Das Toxin ist klar wasserlösl., gibt die Millon-,Xanthoprotein- u. Biuretrk., ist bei Ganzsättigung mit Ammonsulfat fällbar, ebenso mit A. u. Aceton, verhält sich wie eine Proteose. Die Absorptionsspektren der 4 Toxine werden mit denen der Gifte von *B. quinque striatus* u. *B. hottentotta minax*, die durch elektr. Reizung der Drüse in einer dem Stachel angepaßten Capillare gewonnen wurden, verglichen. Es ergibt sich eine Verschiebung von 260 mμ zu 278 mμ bei der Reinigung. Die Verschiebung der Absorption geht einher mit Änderung der Toxizität. Es wird der Einfl. von p_H, Temp., Formalin u. Acetaldehyd auf das Toxin untersucht. (Biochemic. J. 38. 284—85. 1944. Kairo, Fouad I Univ., Biochemical Dep.) Langecker

Ss. D. Kaminski, A. I. Minzew und **G. A. Lebedinskaja,** *Materialien zur chemischen Charakteristik der Cerebrospinalflüssigkeit normaler Affen (Paviane und Makaken).* Die durchgeführten Unterss. erstreckten sich auf die Best. von *Zucker, Cl, K, Ca* u. *Mg* in der Cerebrospinalfl. verschied. Affen u. zeigten, daß die Fl. wie beim Menschen verhältnismäßig arm an Eiweiß u. Zucker ist, bei recht bedeutenden Konzz. an Salzen. Auch der Geh. des Blutes der Affen an Zucker, Ca u. K entspricht dem Geh. im menschlichen Blut. (Физиологический Журнал СССР [J. Physiol. USSR] 30. 535 bis 536. 1941. Suchumi, Subtrop. Filiale des W. I. E. M.) Ulmann

Raymond C. Herrin, *Die Nierenfunktionsprüfungen beeinflussende Faktoren.* Übersicht. (Physiologic. Rev. 21. 529—62. Okt. 1941. Madison, Wis., Univ., School of Med., Dep. of Physiol.) Junkmann

J. La Vere Davidson, *Nebennierenrindenerschöpfung und ihre Beziehung zur Entwässerung.* Kurze Übersicht über die Physiologie der Nebenniere u. die Wrkg. der Injektion von Nebennierenrindenpräparaten. (Veterin. Rec. 54. 18—19. 10/1. 1942. Kalamazoo, Mich.) Junkmann

Robert A. Ross, E. C. Hamblen, W. Kenneth Cuyler und **Margaret Baptist,** *Die Auswertung der quantitativen colorimetrischen Bestimmung von 17-Ketosteroiden. Anwendung in der Gynäkologie.* Best. der 17-Ketosteroide im 24-Stdn.-Harn nach Oesting (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 36. [1937.] 524 C. 1938. II. 35°0) bei 34 Frauen zwischen 17 u. 48 Jahren mit Symptomen von Nebennierenhyperfunktion vom einfachen Hirsutismus mäßigen Grades bis zur ausgesprochenen Virilisierung. Die Werte schwankten von der Norm bis zu 400% Zunahme. Diese Befunde sind vergleichbar mit der Wrkg. wiederholter Injektionen mit 2 tägigem Intervall von 10—25 mg Testosteronpropionat. Bei 10 Frauen zwischen 16 u. 38 Jahren mit Menometrorrhagien infolge einfacher Corpus luteum-Störung wurden gegenüber Frauen mit n. Cyclus keine Unterschiede gefunden, was gegen eine akt. Rolle des Progesterons in der Keimdrüsen-Hypophysenreciprozität spricht. 11 Kranke zwischen 15 u. 26 Jahren mit Cyclusstörungen zeigten keine Erhöhung des Ketosteroidtiters, während Kranke mit ovariell bedingter Amenorrhoe (6 Monate u. länger) deutliche Erhöhungen zeigten. Es besteht eine Beziehung zwischen Dauer der Amenorrhoe u. Ketosteroidausscheidung. 41 Kranke während des Klimakteriums u. arteficieller Menopause; die erste Gruppe betraf Frauen mit ovariellen Störungen im Präklimakterium, Gruppe B zwischen 39 u. 45 Jahren mit relativ kurzdauernder Amenorrhoe infolge Radium- oder Röntgentherapie, Gruppe C zwischen 21 u. 48 Jahren mit beiderseitiger Ovarectomie u. Gruppe D zwischen 42 u. 74 Jahren der physiol. Menopause. Gruppe A zeigte eine vermehrte Ausscheidung von Ketosteroiden, Gruppe B zeigte keine klare Zunahme. In der Gruppe C war bei Frauen mit frischer Ovarectomie (9—24Tage) die Ausscheidung n., bei Frauen, deren Operation

7 Monate bis 6 Jahre zurücklag, erhöht. Bei 2 Frauen, deren Operation 16 Jahre zurücklag, war der Wert normal. In Gruppe D waren bei Frauen, deren Menopause vor 5—12 Monaten begonnen hatte, bzw. 2—5 Jahre zurücklag, die Werte erhöht, u. zwar bei letzteren mehr als bei ersteren. Bei Frauen, deren Menopause bereits vor 14—26 Jahren begonnen hatte, waren die Werte normal. Östrogene ovarielle Störungen führen beim Erwachsenen zu Hyperfunktion der Nebennieren, die in einer Reciprozität der Nebennieren-Hypophysen- u. Ovarien-Hypophysenbeziehungen zum Ausdruck kommt. Klin. kann die Best. der 17-Ketosteroide als Test der seltenen malignen Nebennierentumoren u. verschied. Syndrome von Virilisation dienen, ferner als ein prognost. Hilfsmittel für die Beurteilung ovarieller Störungen. (Amer. J. Obstetr. Gynecol. 42. 607—18. Okt. 1941. Duke Univ., School of Med., Endocrin. Divis. and Dep. of Obstetr. and Gynecol.) Langecker

Radu Cernea, *Hormonale Behandlung der Neurodermatitis.* Das Volldrüsenextrakte aus Testes, Ovar u. Hypophyse enthaltende Präp. *Bisexon* (Pharmus, Berlin) hat sich Vf. zur Behandlung von Neurodermatitis bei Männern u. Frauen gut bewährt. (Med. Klin. 40. 495—96. 18/8. 1944. Bukarest, München.) Gehrke

C. Rimington und **I. W. Rowlands,** *Reinigung von Stutenserumgonadotropin.* Eine weitere Reinigung der von Vff. (vgl. Biochemic. J. 35. [1941.] 736; C. 1942. I. 2024) gewonnenen Prodd. war durch fraktionierte A.-Fällung möglich. 80—90% unwirksames Material fällt mit 50% A. bei p_H 5,0—1,5. Bei stärkerer Acidität tritt keine Fällung mehr ein. Die Wirksamkeit fällt nach Abtrennung des Unwirksamen bei Steigerung der A.-Konz. auf 66%. Bei 0° trat bei Durchführung dieser Operationen kein Wirksamkeitsverlust ein. Der Reinigungseffekt ist um so größer, je niedriger das Fällungs-p_H ist. Es wurden Prodd. mit 11 750—12 500 i. E. im mg erhalten, die 16% Hexose (mit Orcin nachgewiesen) u. 8% Glucosamin enthielten. Zwei bei p_H 1,5 bzw. 5,0 hergestellte Präpp., die sich im Hexosegeh. wie 2 : 1 verhielten, verhielten sich hinsichtlich Wirksamkeit wie 12 : 1. (Nature [London] 152. 355. 25/9. 1943. Hampstead, National Inst. for Med. Res.) Junkmann

Sune Genell, *Untersuchungen über die muskulären Funktionen des Genitaltraktes.* IV. Mitt. *Tonus der Uterusmuskulatur beim Kaninchen; seine Abhängigkeit von hormonalen Faktoren.* (I. vgl. C. 1941. II. 906.) Kaninchen werden kastriert. Sie erhalten dann 10 000 i. E. *Östrin* intraperitoneal, nachdem ein Uterushorn zur Prüfung des Tonus entnommen wurde; das 2. Horn wurde 6 Tage später entnommen. Die Prüfung des Tonus erfolgte mit der in der vorangehenden Mitt. verwendeten Meth. an Ringmuskelstreifen. Der hohe Tonus der Muskulatur des Kastratenuterus wird durch die Östrinbehandlung gesenkt. Es wird daher angenommen, daß beim Kaninchen, ebenso wie bei den anderen bisher untersuchten Tieren der Tonus in der Brunst niedrig ist. (Acta physiol. scand. 6. 91—93. 31/8. 1943. Malmö, Schweden, Haupthosp., Frauenklinik.) Junkmann

—, *Der gegenwärtige Stand der Therapie mit Choriongonadotropin.* Vom Council on Pharmacy and Chemistry wird ein kurzer krit. Überblick über die experimentelle u. klin. Literatur betreffend Wrkg. u. therapeut. Anwendung des gonadotropen Hormons aus Schwangerenharn gegeben. Von den zahlreichen empfohlenen Indikationen (funktionelle Blutungen, Kryptorchismus, Hypogenitalismus, Amenorrhöe, Oligomenorrhöe, Enuresis, Akne) kann nur in begrenztem Umfang die Anwendung beim Kryptorchismus empfohlen werden, während für die übrigen Indikationen noch weitere Beweise beizubringen wären. (J. Amer. med. Assoc. 114. 487—89. 10/2. 1940.) Junkmann

Franklin L. Payne, *Hormonuntersuchungen bei hydratiformer Mole und Chorionepitheliom.* An 8 eigenen u. 40 Fällen aus der Literatur von Blasenmole wird festgestellt: Der *Prolan*geh. von Blut u. Harn übersteigt das Maximum der während der Schwangerschaft gefundenen Werte. Relativ niedrige Werte können durch Degeneration der Mole oder Fehlgeburt bedingt sein. Die hohen Werte werden zur Zeit des akt. Wachstums regelmäßig gefunden. Geringere Erhöhungen der Prolanausscheidung werden bei geringer Ausdehnung der mol. Degeneration, oft bei lebendem Fetus gefunden, abnehmende Ausscheidungswerte bei degenerierender oder sich abkapselnder Mole, u. schließlich finden sich nach dem Spontanabgang einer Blasenmole geringere Prolanwerte im Harn als in einer n. Gravidität. Wiedereintritt n. hormonaler Verhältnisse nach dem Abgang einer Blasenmole wurde bei 8 eigenen u. 46 Literaturfällen untersucht. Die dafür benötigte Zeit betrug 6 Tage bis 10 Monate, doch waren alle Fälle bis auf 5 in 8 Wochen normalisiert. Relativ langes Bestehenbleiben niedriger Hormonausscheidungswerte deutet also nicht auf maligne Degeneration, wohl aber neuerliches Ansteigen der Ausscheidung. Bei 44 Literaturfällen war die Zeit zwischen der Besei-

tigung einer Blasenmole u. der Diagnose eines folgenden Chorionepithelioms zwischen 6 Tagen u. $5^1/_2$ Jahren schwankend, 91% wurden jedoch innerhalb 12 Monaten diagnostiziert. Die Hormonausscheidungswerte sind auch beim Chorionepitheliom hoch, aber niedriger als bei der Mole. Nach erfolgreicher Behandlung des Chorionepithelioms sind die hormonalen Verhältnisse in einem Zeitraum von 2 Tagen bis zu 6 Monaten normalisiert, bei 95% innerhalb 3 Monaten. Wiederholte Hormonbestimmungen sind daher sowohl zur Diagnose, wie auch nach Operation des Chorionepithelioms erforderlich. (Surgery, Gynecol. Obstetr. 73. 86—95. Juli 1941. Philadelphia, Pa., Univ., Dep. of Obstetr. and Gynecol. and Gynecean Hosp., Inst. of Gynecol. Res.) Junkmann

G. F. Marrian und **G. C. Butler**, *Die Darstellung von* Δ^5*-Androsten-3* (β)*-16.17-triol aus normalem Menschenharn von Männern und Frauen.* Beschreibung der Isolierung obiger Verb. aus n. Harnen, der Darst. des *Triacetats* (F. 189—191°) u. *Trichloracetats* (F. 161—163°), der Überführung in die entsprechende *Androstanverb.* bzw. deren *Trichloracetat* (F. 180—182°) u. *Triacetat* (F. 174—176°), ferner der Oxydation mit Bleitetraacetat. In einer Tabelle findet sich der Vgl. mit der von Hirschmann (J. biol. Chemistry 150. [1943.] 363) untersuchten Verb., die in großen Mengen aus dem Harn eines Knaben mit Adenocarcinom der Nebennierenrinde gewonnen worden war. Im n. Harn betrugen die Ausbeuten etwa 0,1 mg/l. Aus den Befunden wird geschlossen, daß das Androstentriol ein n. Sterinstoffwechselprod. darstellt. (Biochemic. J. 38. 322—24. 1944. Edinburgh u. Toronto, Univ., Dep. of Biochemistry.) Langecker

Rolf Luft, *Über die Bestimmung der 17-Ketosteroide des Harns und ihre klinische Bedeutung.* Nach kurzer Besprechung der physiol. Bedeutung der *17-Ketosteroide* des Harns wird die colorimetr. Bestimmungsmeth. mit Dinitrobenzol eingehend geschildert u. krit. besprochen. Der Wert dieser Best. wird mit den durch Testierung am Hahnenkamm erhaltenen Werten bei 7 gesunden männlichen Versuchspersonen verglichen. Die Tagesausscheidung von 23 gesunden Männern (Alter 16—82 Jahre) schwankte von 14,3—43,0 mg, wobei die niedrigsten Werte bei hohem u. geringem Alter gefunden wurden, bei 10 Frauen (Alter 17—60 Jahre) betrug sie 12,4—23,1 mg. Bei 5 Fällen männlicher Genitalinsuffizienz war die Ausscheidung vermindert, Hypophysenpräpp. (*Pregnyl*injektionen) scheinen die Ausscheidung solcher Fälle zu erhöhen. Auch 5 Fälle von Addison wiesen stark verminderte Ausscheidung von 17-Ketosteroiden auf, die durch *Desoxycorticosteronacetat*behandlung nicht gesteigert werden konnte. 2 Fälle von Pubertas praecox mit Rindenadenomen zeigten vermehrte Ausscheidung. Die Best. der 17-Ketosteroide im Harn eröffnet somit diagnost. Möglichkeiten. (Acta med. scand. 115. 277—99. 19/10. 1943. Stockholm, Pathol. Inst. u. Sabbatsbergs Hosp., Med. Klin. III.) Junkmann

Carl Bachman, *Ausscheidung von östrogenen Stoffen und Pregnandiol vor der normalen Geburt.* An 6 gesunden jungen Primiparen mit n. Geburten wurde der 24-Stdn.-Harn zweimal wöchentlich während der letzten 3—9 Wochen der Schwangerschaft untersucht, um Beziehungen zwischen Eintritt u. Charakter der Geburt festzustellen. Abgesehen von einem gewissen Anstieg der *Östriol-* u. *Östron*ausscheidung am Ende der Schwangerschaft wurden keine konstanten Typen der Hormonausscheidung beobachtet. Eine Voraussage für den Geburtstermin ist auf dieser Basis nicht möglich. Auch Beziehungen zur Länge der Geburt oder den Gewichten von Kind u. Placenta lassen sich nicht herstellen. Die Ausscheidung dieser Hormone u. ihrer Stoffwechselprodd. werden kaum Aufschluß geben über die Rolle, die sie bei der Geburt spielen. (Amer. J. Obstetr. Gynecol. 42. 599—605. Okt. 1941. Pennsylvania Univ., Dep. of Obstetr. and Gynecol. and Gynecean Hosp. Inst. of Gynecol. Res.) Langecker

Joseph G. Bernstein, *Experimentelle Variationen in der histologischen Struktur der Nebennierenrinde der Albinoratte als Ergebnis von artificiellem Fieber durch Hochfrequenz.* An jungen Wistar-Ratten beiderlei Geschlechts wird durch Bestrahlung im Hochfrequenzfeld künstliches Fieber erzeugt. Eine tödliche Exposition von 10 Min. Dauer bewirkte höchstens geringfügige Veränderungen in der Nebennierenrinde (leichter Lipoidverlust in der Glomerulosa u. in den äußeren Anteilen der Fasciculata). Eine subletale Bestrahlung von 10 Min. Dauer hatte keinen Einfl. auf die Nebenniere. 10 subletale Bestrahlungen an aufeinanderfolgenden Tagen bewirkten neben gelegentlicher Verdickung der Bindegewebskapsel Verschwinden der lipoidfreien Zone der Glomerulosa, Lipoidanreicherung in den Glomerulosazellen, Auftreten von reichlich Lipoid in der normalerweise lipoidarmen Reticularis, Vergrößerung der Zellen in der äußeren Fasciculata, relativ gleichmäßige Verteilung des Lipoids auf alle Rindenschichten, Gefäßerweiterung in Rinde u. Mark. Die Beziehungen der Nebenniere zur Temp.-Regulation werden diskutiert. Die Ergebnisse der Verss. können entweder als erhöhte Hormonspeicherung oder als erhöhte Hormonproduktion infolge des künstlichen

Fiebers aufgefaßt werden. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten wird nicht getroffen. (Amer. J. Anatomy 66. 177—96. 15/3. 1940. New York, Coll. of Dentistry and Graduate School, Dep. of Anatomy.) Junkmann

Jacques Mahaux, *Der Einfluß der Änderung der Imprägnierung mit Östrin auf den Grundumsatz und die Aktivität der Schilddrüse.* Auf Grund von Tierverss. u. klin. Beobachtungen kommt Vf. zu folgenden Ergebnissen: Die Erzeugung einer Imprägnierung des Organismus mit hohen Östrindosen bewirkt eine deutliche Verminderung der calorigenen Wrkg. des Thyroxins, wahrscheinlich durch Blockade eines Hypophysenvorderlappenhormonkomplexes. Diese Erhöhung der Thyroxinresistenz durch größere Östrindosen zeigt sich immer, wenn der Östringeh. höhere Werte im Organismus aufweist, also in der Pubertät, der Reife der Frau, bei uteriner Fibromatose u. vor der Menopause. Sie würde eine Herabsetzung der nervösen Reizbarkeit u. einen Abfall des Grundumsatzes bedeuten, wenn sie nicht durch eine Erhöhung der physiol. Aktivität der Schilddrüse kompensiert würde. Dabei zeigt die Schilddrüse häufig Erscheinungen der Hyperplasie. Nach Ablauf der Periode gesteigerter Thyroxinresistenz geht die Schilddrüse zur Ruhe über. Nichtausreichende Aktivierung der Schilddrüsenfunktion kann die klin. Zeichen der Schilddrüseninsuffizienz hervorrufen, eine Verzögerung der Involution solche der Schilddrüsenüberfunktion. Die Schilddrüsenaktivität wird scheinbar hauptsächlich durch die den Stoffwechsel regelnden Zentren auf nervösem Wege kontrolliert. (Acta med. scand. **119.** 277—305. 20/11. 1944. Brüssel, Univ., Med. Klinik, Hôpital St. Pierre.) Gehrke

Ina E. Uyldert und **J. Freud,** *Verzögertes refraktäres Verhalten gegen ein Gonadotropin nach exzessivem Ovarwachstum.* 25 Tage alte weibliche Ratten werden verschied. lange Zeit mit Tagesgaben von 5 i. E. *Pregnyl,* 10 i. E. Pregnyl, *Pferdehypophyse* 10 mg oder 60 i. E. *Gestyl* (gonadotropes Hormon aus dem Serum schwangerer Stuten) behandelt. Das Maximum der Ovarvergrößerung wurde erreicht: bei Pregnyl mit 135 mg je 100 g nach 25 Tagen, bei Pferdehypophyse mit 456 mg nach 25 Tagen u. bei Gestyl mit 1310 mg nach 33 Tagen. Nach letzterem ging die Ovarvergrößerung bei Fortsetzung der Behandlung auch noch nach 49 Tagen nicht wesentlich zurück. Die qualitativen Unterschiede der Wrkg. der 3 Behandlungsarten im histolog. Bild des Ovars werden beschrieben. Kombination der Gestylbehandlung mit *Equilenin* änderte nichts Wesentliches. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. **11.** 34—37. 1941. Amsterdam, Univ., Pharmaco-Therap. Labor.) Junkmann

Irvine H. Page, *Das Verhalten des Blutdrucks normaler und Hochdruck-Hunde gegenüber Renin und Angiotonin.* Es ist von Bedeutung festzustellen, ob die Gefäße des Hochdruck-Tieres bzw. -Menschen gegenüber *Renin* oder *Angiotonin* empfindlicher sind als n. Gefäße, bes. für die Entstehung des chron. arteriellen Hochdruckes. Meth.: Hunde, Pentobarbital-Natrium-Narkose, Blutdruck von der Femuralis registriert, Renin 0,3 ccm, Angiotonin 0,25 ccm i. v. bzw. Renin als Infusion. Der Hochdruck wurde durch Einhüllen einer Niere in Seide erzeugt. In 3 Wochen stieg der Druck gewöhnlich auf Werte von 180—210 mm Hg an. Der Blutdruck wurde über den anderen Tag durch intraarterielle Punktion der Femuralis bestimmt. — Die Blutdruckrk. gegenüber Renin u. Angiotonin wird durch eine gelinde Pentobarbitalnarkose nicht konstant beeinflußt. Beim Hochdruck-Hund wird der anfängliche arterielle Druck durch die Anästhesie stark beeinflußt. Die Rk. verschied. Tiere schwankt sehr, aber das einzelne Tier verhält sich relativ gleichmäßig auch zu verschied. Zeiten. Die Blutdrucksteigerung nach Angiotonin u. Renin steht in keiner direkten Beziehung zum Anfangsdruck. Es scheinen die Stoffe, die den Blutdruck erniedrigen bzw. erhöhen, in weitem Ausmaß die Rk. zu bestimmen. Die an Hunden herbeigeführte Hypertension beeinflußt die Blutdruckrk. gegenüber Angiotonin nicht, hingegen steigert sie die gegenüber Renin leicht, bes. wenn Renin durch Infusion zugeführt worden ist. Dies wird darauf zurückgeführt, daß Angiotonin aus Renin u. Reninaktivator in größerem Ausmaß gebildet wird, u. es wird nicht als eine Folge von gesteigerter Empfindlichkeit des Gefäßsystems beim Hochdrucktier angesehen. (Amer. J. Physiol. **134.** 789—97. 1/11. 1941. Indianapolis, Ind., City Hosp., Lilly Labor. for Clinic. Res.) Langecker

D. V. Frost, E. H. Spitzer, C. A. Elvehjem und **E. B. Hart,** *Einige Wirkungen von Kobalt und Lebersubstanzen auf die Blutbildung bei Hunden.* Über die Beziehungen der Kobaltpolycythämie zu Leberstoffen bestehen im Schrifttum Widersprüche (vgl. Frost u. Mitarbeiter, J. Nutrit. **21.** [1941.] 93; C. **1941.** II. 218, u. Davis, Amer. J. Physiol. **127.** [1939.] 322; C. **1939.** II. 2944). Es wurden daher weitere Verss. über die Hemmung der Hämatopoese durch Kobaltfütterung, Erzeugung einer Polycythämie an heranwachsenden Hunden durch Co u. über die Wrkg. hoher Co-Gaben bei jungen

Hunden sowie über den Einfl. von Leber auf die Blutungsanämie durchgeführt, die sich als resistent gegen Fe, Cu, Mn u. Co erwies. Hunde, die durch Blutung anäm. gemacht worden waren, erhielten täglich 4 mg Co als Chlorid 2 Wochen lang ohne Effekt, daraufhin wurde Fe in Gaben von 30 mg u. Cu 4 mg täglich zugelegt, ohne daß in den folgenden 2 Wochen eine Besserung eintrat. 100 g trockene Leber bzw. 20 g Extrakt führten zu Gewichtszunahme Hebung des Appetits u. Zunahme des Hämoglobins. An jungen Hunden wurde durch Fütterung von 3—6 mg Co/kg unter der gewöhnlichen Salz-Milchdiät vorübergehend eine Polycythämie erzeugt. Hohe Dosen von Co haben bei jungen Hunden eine giftige Wrkg. u. nur eine geringe Wrkg. auf das Blutbild. (Amer. J. Physiol. **134**. 746—54. 1/11. 1941. Madison, Univ. of Wis., Coll. of Agricult., Dep. of Biochem.) Langecker

E. A. Spiegel, G. C. Henny and **H. T. Wycis,** *Veränderung der Gehirndurchblutung, hervorgerufen durch Labyrinthreizung.* In Verss. an Katzen wurde die Gehirndurchblutung thermoelektr. unter Labyrinthreizung geprüft. Calor., galvan. Reizung u. Rotation führten zu einer Verlangsamung der Blutströmung im Gehirn, die mit einem Absinken des Blutdruckes einherging. Beide Veränderungen entstehen hauptsächlich indirekt durch Veränderungen in der Zirkulation. Diese Beobachtungen bei Labyrinthreizung stimmen überein mit denen bei Vagusreizung; in beiden Fällen ist die Verlangsamung der cerebralen Blutdurchströmung indirekt durch Zirkulationsveränderungen bedingt. Die Vasomotoren im Halssympathicus u. im Facialis sind für die Entstehung dieser Veränderung der cerebralen Durchblutung nicht erforderlich. (Amer. J. Physiol. **142**. 589—93. Nov. 1944. Philadelphia, Pa., Temple Univ., School of Med., Dep. of exp. Neurolog. and of Physics.) Langecker

Robert W. Clarke, Clyde Marshall und **Leslie F. Nims,** *Blut-p_H-Änderung während Druckentlastung.* Es wird an durch Nembutal narkotisierten Hunden das Verh. des arteriellen Blutes bei raschen Druckänderungen in der Atmosphäre geprüft. Die Tiere lagen in einer Dekompressionskammer mit einer Glaselektrode in der Femuralarterie. Die Atmung wurde durch ein Fenster der kleinen Kammer beobachtet. Die Versuchsanordnung gestattete, Luft oder Sauerstoff zu reichen. Dekompression in Luft ist gefolgt von einer Verschiebung des p_H nach der alkal. Seite proportional der Druckreduktion. Für jedes Tier gibt es eine physiol. Grenze, die durch einen Umschlagspunkt in der Relation Sauerstoffdruck zu Blut-p_H charakterisiert ist. Darreichung von Sauerstoff verhindert eine beträchtliche Anhäufung von Alkali im Blut. Die Änderung des p_H ist eine Rk. des Atmungsmechanismus auf red. Sauerstoffpartialdruck. Es werden die Konsequenzen besprochen, die sich aus den Verss. für die Anwendung von Sauerstoff in großen Höhen ergeben. (Amer. J. Physiol. **142**. 483—86. Nov. 1944.) Langecker

Stafford L. Osborne, *Wirkung der Hyperpyrexie auf das Blut-p_H.* Künstliches (Induktotherm- u. Fieberkammer) während 4 Stdn. unterhaltenes Fieber von 104 bis 105° F (40,0—40,6° C) erhöhte das Blut-p_H auf durchschnittlich 7,55. Das Blut-p_H wurde nach Rückkehr der Temp. ebenfalls wieder normal. (Arch. physic. Therap. **22**. 17—20. Jan. 1941. Chicago, Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Physical Therapy.) Junkmann

Stafford L. Osborne, *Hyperpyrexie und das spezifische Gewicht von Blut.* Künstliches Fieber von 104—104,6° F (40,0—40,4° C), erzeugt in der Induktotherm- u. Fieberkammer, bewirkte keine Änderung des spezif. Gewichts u. des Trockenrückstandes des Blutes während der etwa 8 Stdn. währenden Beobachtungszeit. Im Lauf der Verss. wurde NaCl-haltiges W. entsprechend dem Wunsch der Patienten u. nach dem Urteil des Arztes gereicht. (Arch. physic. Therap. **22**. 407—09. Juli 1941.) Junkmann

Raymond M. Curtis und **Richard W. Worthington,** *Placenta-Blutplasma.* Eine bisher vernachlässigte Quelle für menschliches Plasma wird zur Diskussion gestellt, zugleich mit Angabe über Gewinnung, Zubereitung u. Konservierung. Die Vorteile, die Gefahrlosigkeit u. der therapeut. Wert werden beschrieben. Es handelt sich um Placentarblut. Es kann ähnlich wie das Blut Erwachsener gewonnen, aufbewahrt, versandt u. gebraucht werden. Chem. u. physiol. bestehen keine Einwände gegen die Verwendung. Es läßt sich bei den verschiedensten Indikationen mit absol. Gefahrlosigkeit ohne lokale oder Syst.-Rk. anwenden. Die Gewinnung erfordert wenig Mühe. (Amer. J. Obstetr. Gynecol. **42**. 428. Sept. 1941. Baltimore, Obstetr. Service of Union Memor. Hosp.) Langecker

Rudolf Manz, *Blutalkohol und Magenkrankheiten.* Bei Magenkrankheiten resorbiert die gastrit. veränderte Magenschleimhaut A. rascher als die gesunde. Daher hat die Blut-A.-Kurve einen anderen Verlauf bei Magenkranken als bei Gesunden. (Dtsch.

Z. ges. gerichtl. Med. 38. 208—43. 15/9. 1944. Göttingen, Univ., Inst. für gerichtliche Medizin u. Kriminalistik.) Gehrke

George E. Rockwell, *Die Wirkung von Enzymen auf Sumachpollen und Untersuchungen über den isoelektrischen Punkt des „low-ragweed"-Antigens.* Nach kurzer Erörterung der sich widersprechenden Literaturangaben über die Verdaulichkeit des Pollenantigens des Giftsumachs wird über eigene Verss. berichtet. Pepsinverdauung schwächt die Wrkg. in Ggw. von O_2 ab. Die Wirkungseinbuße läßt sich jedoch unter anaeroben Bedingungen verhüten. Auch Zugabe von Dextrose verhütet den Wirksamkeitsverlust durch Oxydation während der Pepsinverdauung. Ein weiterer Wirksamkeitsverlust wird vorgetäuscht durch Ausfällung des Antigens infolge der sauren Rk. der Verdauungsansätze. Der Punkt maximaler Fällbarkeit des Pollenantigens lag bei p_H ca. 3,5. Das bei p_H 3,5 ausfallende Prod. ist entweder das Antigen selbst oder eine Substanz, die sehr große Mengen Antigen adsorbiert hat. Soweit es die Verdaulichkeit betrifft, bestehen demnach keine Einwände gegen die perorale Verwendung des Pollenantigens zu therapeut. Zwecken. (J. Immunology 41. 225—32. Juni 1941. Cincinnati, O.) Junkmann

Kenneth C. Robbins, *Untersuchung der Umwandlung von Fibrinogen zu Fibrin.* Auf Grund ihrer Löslichkeiten in verd. Säuren u. Alkalien werden zwei Fibrine unterschieden. Ca-Fibrin ist unlösl., aber quillt in 0,03%ig. Salzsäure zu einem transparenten Gel u. ist unlösl. in 0,5%ig. Soda. Der Nd., der sich während des Lagerns von Oxalat- oder Citratrinderplasma bildet, hat die Löslichkeit von T-Fibrin. Die Gerinnung von Oxalat- oder Citratrinderplasma durch Trypsin, Thrombase, Papain, Fer de Lance venom, Ninhydrin geht unter Bldg. von T-Fibrin einher; dieses Fibrin ist lösl. in 0,03% Salzsäure. Calciumionen sind für die Bldg. von Calciumfibrin in vitro erforderlich. Diese Wrkg. ist nicht spezif., da Strontium gleichfalls diese Umwandlung erzeugt, aber Barium- u. Magnesiumionen wirken nicht in diesem Sinn. Neben Calciumionen ist auch ein Serumfaktor für die Bldg. von Ca-Fibrin in vitro erforderlich. Dieser Faktor fehlt in gereinigten Serumeiweißfraktionen. Die folgende Gleichung erläutert den Mechanismus der Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin in vitro: Fibrinogen + Thrombase → T-Fibrin; T-Fibrin + Calciumionen + Serumfaktor → Ca-Fibrin. (Amer. J. Physiol. 142. 581—88. Nov. 1944. Chicago, Univ. of Illinois, Coll. of Med., Dep. of Biolog. Chem.) Langecker

H. E. Hoff, D. G. Humm und **A. W. Winkler,** *Konzentration des Kaliums im Hundeserum und seine Reaktion auf Vagusreizung.* Enge Beziehungen zwischen Acetylcholin u. Kaliumionen sind gut bekannt. In dieser Arbeit wird die Möglichkeit eines allg. Zusammenhangs zwischen der Wirksamkeit von parasympath. Reizung u. K beim Säuger geprüft. Meth.: Hund, Nembutalnarkose, EKG.Physiol. Experimente bei verschied. Kaliumgeh. im Serum: Reizung des distalen Endes des rechten Vagus, Druck auf Carotissinus u. Larynx, Auslösung des Carotissinusreflexes durch vorübergehende Druckerhöhung mit Adrenalin u. Injektion von 0—100 γ Acetylcholin. Registrierung der Magentätigkeit. Die Änderung der Kaliumionenkonz. durch langsame i. v. -Infusion von isoton. Kaliumchloridlsg. oder durch Autointoxikation mit K nach doppelseitiger Ureterenligatur. Die Wrkg. einer Vagusreizung hängt reversibel von der Zunahme der Kaliumkonz. im Serum ab. Die gesteigerte Anspruchsfähigkeit auf Vagusreizung ist bei einem Kaliumspiegel zu zeigen, der Herzrhythmus u. EKG unbeeinflußt läßt. Dies wird erklärt mit einer gesteigerten Empfindlichkeit der Gewebe gegenüber Acetylcholin. (Amer. J. Physiol. 142. 627—32. Nov. 1944. New Haven, Conn., Yale Univ., School of Med., Dep. of Med.; Montreal, Canada, McGill Univ., Dep. of Physiol.) Langecker

Thomas B. Turner, Johannes H. Bauer und **Fred C. Kluth,** *Die Lebensfähigkeit von Syphilis- und Framboesiespirochäten im getrockneten Blutserum.* In Fortsetzung früherer Unterss. (Turner u. Diseker, Bull. Johns Hopkins Hosp. 68. [1941.] 269) wurde die Infektiosität von virulenten Treponema pallid., suspendiert in Kaninchenserum, vor u. 3—5 Tage nach Trocknen geprüft. Vor dem Austrocknen war das Material am Kaninchen wirksam. 3—5 Tage nach dem Einfrieren u. Trocknen in einem entsprechenden Trocknungsapp. wurden Kaninchen mit der 6—65fachen Menge geimpft, die bei den Kontrollen verwendet worden war. Keines der 18 mit dem getrockneten Material geimpften Kaninchen zeigte eine syphilit. Veränderung, u. ihre Lymphknoten waren für n. Kaninchen nicht infektiös. Von 6 Kaninchen, die in analoger Weise mit getrocknetem Treponema pertenue aus 3 verschied. Quellen geimpft worden waren, zeigten keine Veränderungen, u. die Lymphknoten waren nicht infektiös für n. Tiere. Treponema pallid. u. wahrscheinlich T. pertenue werden beim Prozeß des Einfrierens u. Trocknens gewöhnlich abgetötet, auch wenn unter denselben method. Bedingungen die Lebens-

fähigkeit anderer Bakterien u. Virusarten erhalten bleibt. Transfusion von getrocknetem Blutserum oder Plasma ist offenbar eine Gefahr hinsichtlich der Übertragung von Syphilis oder Framboesie, auch wenn das Material von einem infektiösen Spender stammt. (Amer. J. med. Sci. **202**. 416—23. Sept. 1941. Johns Hopkins Univ., School of Hyg. and Publ. Health Dep. of Bacter. and Rockfeller Foundat. Labor. of internat. Health Div.) Langecker

Carl A. Dragstedt, *Anaphylaxie.* Kurze Übersicht über die Erklärung des anaphylakt. Schocks, wobei der Ausschüttung von *Heparin, Histamin* u. möglicherweise einer Beteiligung von *Cholin* Bedeutung beigemessen wird. Die Freisetzung dieser in den Geweben fixierten körpereigenen Gifte geschieht als Folge der Antigen-Antikörper-Rk. in einer allerdings bisher nicht völlig aufgeklärten Weise. (Physiologic. Rev. **21**. 563—87. Okt. 1941. Chicago, Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Physiol. and Pharmacol.) Junkmann

Tage Astrup und **Mogens Volkert,** *Über die Wirkung von Thrombin und Thrombokinase in vivo.* Sowohl für Thrombin, wie für Thrombokinase (Darst. nach früheren Arbeiten von Astrup) wird gezeigt, daß die intravenöse Injektion am Kaninchen durch vitale Thrombenbldg. sehr oft tödlich ist. Intracardiale Injektion kann gelegentlich überstanden werden. Subcutane Beibringung ist nicht tödlich. (Acta med. scand. **115**. 393—400. 3/11. 1943. Kopenhagen, Carlsberg-Stiftung, Biol. Inst.) Junkmann

Mary Elizabeth Mallory, Virginia Mims, John R. Totter und **Paul L. Day,** *Wirkung eines Konzentrates des „potential streptococcus lactis R-stimulating factor" auf Wachstum und Zahl der weißen Blutkörperchen von Ratten, die mit Succinylsulfathiazol gefüttert wurden.* (Vgl. Totter u. Mitarbeiter, C. **1945**. I. 683.) „Potential S. lactis R-stimulating factor" = Substanz, die enzymat. in den S. lactis R-stimulating factor verwandelt werden kann. Enzymquellen sind frische Rattenleber nach Totter, Mims u. Day (Science [New York] [N.S.] **100**. [1944.] 223) oder ein Extrakt aus Rattenleber nach Mims, Totter u. Day (J. biol. Chemistry **155**. [1944.] 401). Der „potential factor" wird hergestellt aus einem käuflichen Hefeextrakt durch Adsorption an Superfiltrol oder Norit bei p_H 3—4, Elution mit 2%ig. Ammoniumhydroxyd oder mit Pyridin-A.-W.-Mischung (1 : 2 : 2), Eindampfen der Eluate zur Trockne, Lösen in W. u. Fällen mit Alkohol. Das akt. Material ist lösl. in 60%ig., unlösl. in 80%ig. Alkohol. Bei einer 2. Adsorption an Superfiltrol u. Elution mit Ammoniak wird eine weitere Anreicherung erzielt, die aber mit sehr großen Verlusten erkauft wird. Man erzielt dadurch eine 52fache Anreicherung des „potential factors", während der Faktor selbst nur aufs 10fache konzentriert wird. Testtiere: Ratten, 45—75 g schwer, Sprague-Dawley-Stamm. Diät: Rohrzucker 74(g), Casein 18, Leinöl 3, Salze 2, Lebertran 2, Succinylsulfathiazol 1; auf jedes kg der Nahrung außerdem je 1 g Inosit u. Cholinchlorid. Die B-Vitamine wurden täglich allen Tieren getrennt in folgenden Mengen gegeben: Thiaminchlorid 50 γ, Riboflavin 34 γ, Pyridoxin 20 γ, Calciumpantothenat 100 γ, Nicotinsäureamid 200 γ. Wenn nötig, wurden täglich 10 γ Vitamin K gegeben (4-Amino-2-methyl-1-naphthol). — Die Wrkg. auf das Wachstum der Tiere u. auf die weißen Blutkörperchen sowie auf die Granulocytenzahlen ging parallel mit der Konz. des „potential factor", aber nicht mit der des freien Faktors selbst. In bezug auf die Wrkg. auf S. lactis R gleicht oder ähnelt der „potential factor" dem Vitamin M. (J. biol. Chemistry **156**. 317—21. Nov. 1944. Little Rock, Univ. of Arkansas, School of Med.) Dorfmüller

Sidney Weinhouse und **Edwin F. Hirsch,** *Chemie der Arteriosklerose.* I. Mitt. *Lipoid- und Calciumgehalt der Intima und der Media der Aorta mit und ohne Arteriosklerose.* Unterss. an menschlichem Sektionsmaterial. Mit zunehmendem Alter nimmt der Lipoidgeh. der Media zu. An dieser Zunahme sind alle Lipoidfraktionen mit Ausnahme der Lecithin-Cephalinfraktion beteiligt. Der W.-Geh. war in allen Altersgruppen relativ konstant. Aschegeh. u. Calciumgeh. nahmen mit steigendem Alter zu. Der Lipoidgeh. der Intima ist gegenüber der Media relativ hoch, ihr Ca-Geh. relativ gering. Beziehungen zwischen dem Ca-Geh. der Media u. arteriosklerot. Veränderungen der Intima scheinen nicht zu bestehen, vielmehr ist die Alterszunahme des Mediacalciums anscheinend ein physiol. Prozeß. Die Intimaläsionen werden ihrer zeitlichen Entw. nach eingeteilt in Fettplaques, fibröse Plaques, calcifizierte u. atheromatösulceröse Prozesse. Der Cholesteringeh. nimmt mit dem Alter des Prozesses mäßig zu, wobei zunächst eine relativ stärkere Zunahme des Estercholesterins, zuletzt jedoch eine relative Abnahme desselben stattfindet. Der Gesamtphosphorlipoidgeh. bleibt relativ konstant, doch findet eine Abnahme der Lecithin-Cephalinfraktion u. eine Zunahme der Sphingomyelinfraktion statt. Die Neutralfett-Fettsäurefraktion der Intima nahm mit zunehmender Entw.

der arteriosklerot. Läsionen ab, der Ca-Geh. nahm zu, zuletzt jedoch ab. Das Parallelgehen der beschriebenen Veränderungen mit entsprechenden Veränderungen der Zus. des Blutes spricht dafür, daß die Ablagerungen in der Intima auf nichtselektive Infiltration vom Plasma her zurückzuführen sind. (Arch. Pathology **29**. 31—41. Mai 1940. Chicago, St. Luke's Hosp., Henry Baird Favill Labor. and Univ., Dep. of Chem.) Junkmann

Annette Chesler und **Harold E. Himwich**, *Die Glykolyse in den Abschnitten des Zentralnervensystems bei Katze und Hund während des Wachstums.* Mit Rücksicht auf die ungleiche Empfindlichkeit einzelner Gehirnteile gegenüber Sauerstoffmangel, eine Bedingung, unter der das Überleben an die Glykolyse gebunden ist, wurde die glykolyt. Fähigkeit in den einzelnen Abschnitten des Zentralnervensystems bei Hund u. Katze in verschied. Entwicklungsstadien geprüft (Warburgsche Methode). Beim Neugeborenen verläuft die Glykolyse sehr schnell in der Medulla u. langsamer in den corticalen u. caudalen Teilen. Beim Heranwachsenden ist das höchste Ausmaß im Nucleus caudatus u. in der Rinde, mit geringerem Ausmaß folgen die caudalen Abschnitte des zentralen Nervensystems. Die Glykolyse nimmt in der Medulla u. im Rückenmark mit dem Alter ab. In allen geprüften Gehirnabschnitten steigt die Milchsäurebldg. zur selben Zeit während der Entw. auf ein Maximum u. nimmt während des späteren Lebens ab. (Amer. J. Physiol. **142**. 544—49. Nov. **1944**. New York, Union Univ. Albany, Med. Coll., Dep. of Physiol. and Pharmacol.) Langecker

Raymond Jacquot, *Über die Verwendungsmöglichkeiten von Ossein als Nahrungsmittel.* Auf Grund früherer Erkenntnisse u. neuerer Unterss. werden die ernährungsmäßig sehr wertvollen Eigg. des Osseins, eines Vorprod. bei der Gelatineherst., beschrieben. Tabellen u. Kurven zeigen die chem. Zus. des Prod. im Vgl. zu anderen hocheiweißhaltigen Stoffen u. die günstigsten ernährungsphysiol. Eigg. des Osseins als Ergänzungsnahrungsmittel. Angaben über den rationellen Einsatz bei der Ernährungsbilanz. (Bull. Soc. sci. Hyg. aliment. Alimentat. ration. Homme **31**. 84—92. 1943.) Schindler

J. Barcroft, R. A. McAnally und **A. T. Phillipson**, *Die Absorption von Natrium-o-jodhippurat aus dem Rumen von Lämmern.* Gibt man Lämmern peroral Na-o-Jodhippurat in höheren Dosen in W. suspendiert, so läßt sich durch den Gallenschatten bei Röntgendurchleuchtung u. durch das Auftreten von J im Harn dessen Absorption nachweisen. Beschreibung des Epithels des Rumens (Pansen) u. Vgl. mit dem Hautepithel. (J. exp. Biology **20**. 132—34. Juni 1944. Cambridge, Inst. of Animal Physiology, Physiol. Labor.) Gehrke

Samuel L. Jodidi, *Die Wirtschaftlichkeit des Erdnußanbaus und die Bedeutung der Erdnuß vom biochemischen Standpunkt, besonders von dem der Ernährung.* Die in USA. im Jahre 1940 auf 2390 000 acres (ca. 965 000 ha) angebauten Erdnüsse werden zu Süßigkeiten, Erdnußbutter, -öl, -kuchen u. -mehl u. Heu als Viehfutter verarbeitet. Da Erdnußöl dem importierten Olivenöl ernährungsphysiol. völlig gleichwertig ist u. zum Teil auch schon statt dessen verwendet wird, wäre es — z. B. auf Kosten überschüssigen Baumwollanbaus — möglich, durch 23%ig. Erweiterung der Erdnußanbaufläche den Gesamtbedarf der USA. an Erdnüssen, Erdnuß- u. Olivenöl zu decken. (J. Franklin Inst. **234**. 147—54. Aug. 1942.) Schenck

Håkan Rydin, *Über die Beurteilung des medizinischen Wertes von Heilmitteln.* Vf. bespricht die Schwierigkeiten bei der Beurteilung des medizin. Wertes von Heilmitteln, die sich bei Literaturstudium, klin. Prüfungen u. Tierverss. ergeben. An der Hand von Beispielen über den Wert von *Ascorbinsäure* als Vorbeugungsmittel gegen sogenannte Erkältungsinfektionen, über *Vitamin B*-Injektionen gegen Graviditätsbeschwerden u. über den Bedarf an vorbeugender Kalk- u. *Vitamin D*-Zufuhr bei graviden u. selbststillenden Müttern zeigt Vf., wie Heilmittelprüfungen mit mathemat. statist. Betrachtungsweise u. Kontrollmaterial angelegt u. durchgeführt werden sollen. (Svensk farmac. Tidskr. **49**. 1—8. 10/1. **1945**. Stockholm, Staatl. pharmaz. Labor.) Mayer

J. Garrott Allen und **H. Livingstone**, *Postoperative Hypoprothrombinämie und Anästhesie.* Für die Erklärung der postoperativen Hypoprothrombinämie bei Kranken mit Gallenfisteln oder einem Obstruktionsikterus werden 3 Faktoren zur Erklärung herangezogen: 1. Prothrombinverlust entsprechend dem Blutverlust, 2. Leberschädigung infolge des chirurg. Eingriffs u. der Narkose, 3. Versagen im Auffüllen des Prothrombins oder seiner Vorstufen. An 106 Kranken mit chirurg. Eingriffen außerhalb des Gallengangssystems fanden sich mit Ausnahme eines Falles keine Veränderungen im Prothrombinspiegel. Die Narkose war mit Ae., Vinethen, Stickoxydul, Äthylenoxyd, Avertin in Verb. mit Amylenhydrat, Nupercain, Spinal- oder Lokalanästhesie

ausgeführt worden. Bestimmungen des Blutverlustes bei 11 Patienten ergaben, daß bis 785 ccm Blut ohne Red. des Prothrombinspiegels einhergehen. 40 Kranke mit Obstruktionsikterus u. 2 mit Gallenfisteln erhielten vor der Operation *Vitamin K*; in allen außer 2 Fällen trat ein deutliches Absinken des Prothrombins während der postoperativen Phase ein, trotz der Behebung des anfänglichen Defizits. Offenbar besteht im Körper eine bestimmte Form von Speicherung an Vitamin K oder Prothrombin, u. das Versagen, diese Speicher bei Obstruktionsikterus oder Gallenfisteln, aufzufüllen, ist Ursache für die postoperative Hypoprothrombinämie. Es ist die postoperative Hypoprothrombinämie nicht durch die gewöhnlich angewendeten Narkotica, außer Chlf. bedingt, sondern durch die unzulängliche Vitamin K-Gallensalztherapie vor der Operation. (Arch. Surgery **42**. 522—28. März 1941. Chicago, Univ., Dep. of Surgery.) Langecker

Soliman Azmy Pasha, *Beobachtungen über die Wirkung verschiedener Behandlungsarten von Pellagrakranken.* Bericht über die Behandlung von Pellagrakranken mit Nicotinsäure, Aneurin, Vitamin A, Histidin, Tryptophan bzw. Kombinationen dieser Behandlungsarten. Die besten Erfolge gab Nicobion mit Histidin combiniert. Das Verschwinden der Hauterscheinungen u. der Magendarmstörungen u. der geistigen Veränderungen stellte sich viel früher ein, wenn große Nicobiondosen gegeben wurden (0,2 g per os mehrere Tage hindurch). (J. tropical Med. Hyg. **42**. 329—33. 1/11. 1939. Cairo, Fouad Hosp. Post-Graduate Med. Section.) Langecker

A. E. Murneek, *Vitamine in unserer Nahrung.* Allg. Betrachtungen über die Bedeutung der Vitamine u. über die Schäden, die die zivilisator. Ernährungsgewohnheiten u. die techn. Aufbereitung der Nahrungsmittel verursachen, u. Vorschläge zu ihrer Beseitigung. (Science [New York] [N. S.] **100**. 557—62. 22/12. 1944. Missouri, Univ.) Junkmann

Madelaine R. Brown, *Alkoholpolyneuritis.* Eine Auswertung der Behandlung am Boston City Hospital von 1920—1938. Durch einen Vgl. von je 118 Fällen wird festgestellt, daß die Dauer des Krankenhausaufenthaltes u. der allg. Verlauf gleich waren, wenn die Kranken nur die übliche, hinsichtlich Vitamingeh. ausreichende Krankenhauskost erhielten u. wenn zu dieser Kost erhebliche Zulagen an *B-Vitamin* in verschied. Form verabreicht wurden. Auch zusätzliche Behandlung mit *Leberextrakt* oder *Thiamin-HCl* zu der vitaminreichen Kost verbesserte das Ergebnis nicht. Eine übermäßige Vitaminbehandlung ist demnach vom ökonom. Standpunkt u. wegen ihrer Unwirksamkeit abzulehnen. (J. Amer. med. Assoc. **116**. 1615—18. 12/4. 1941. Boston, City Hosp., Neurol. Unit. and Harvard Med. School, Dep. of Neurology.) Junkmann

H. Close Hesseltine, *Vitamintherapie bei Vulvadermatosen.* Die Behandlung mit B_1 u. B_2 beseitigt nicht den Vitiligo oder die fortgeschrittene chron. Dermatitis der Vulva, obwohl die Erscheinungen partiell oder complett gemildert werden u. Fissuren u. Leuplakie verschwinden können. Anderseits verschwinden das erste Stadium der chron. atrophierenden Vulvitis u. bestimmte andre Typen undefinierter Vulvitis nach der Zufuhe von B_1, B_2 u. Riboflavin oder mehreren Faktoren des B-Komplexes. Die Anspruchsfähigkeit ist größer, solange keine extremen Gewebsveränderungen vorliegen. In der Verschreibung sind ausreichende Mengen mit einem gewissen Gleichgewicht der einzelnen Faktoren erforderlich. Bei wenigen der gebesserten Fälle bestand die Neigung zu Rückfällen, möglicherweise infolge zu frühen Absetzens oder infolge gewisser Stoffwechselstörungen. Trotz der beobachteten Besserungen kann man die Erscheinungen nicht als einen Mangelzustand auffassen. Genügend lange u. gründliche Beobachtung ist erforderlich, um maligne Prozesse von der Therapie auszuschalten. (Amer. J. Obstetr. Gynecol. **42**. 702—12. Okt. 1941. Chicago, Univ., Dep. of Obstetr. and Gynecol. and Lying-in Hosp.) Langecker

W. H. Schopfer, *Bemerkungen zur Arbeit von R. Thren: Kritische Versuche zum biologischen Pilztest (Phycomyces-Wachstumstest) auf Vitamin B_1.* (Vgl. C. **1939**. II. 3136). Vf. berichtigt ein Mißverständnis Threns (Vitamine u. Hormone **1**. [1941.] 100) bzgl. der Auswertung der Wachstumskurven des Phycomyces, indem er klarstellt, daß er zur Ermittelung des Vitamingeh. einer Substanz die aufsteigenden Kurvenäste verwendet, welche suboptimalen Vitaminmengen entsprechen, während er die Knickpunkte der Kurven, die die maximalen Erntegewichte angeben, ausschließlich zur Best. der Phycomyceseinheit (d. i. die bei optimaler Asparaginmenge zur Erzeugung von 1 mg trockenem Pilzthallus nötige Vitaminmenge) heranzieht. Zwischen der gebildeten Phycomycesmenge u. dem vorhandenen Vitamin besteht keine lineare Beziehung. Im Gegensatz zu Threns Ergebnissen fand Vf. eine Erhöhung der Pilzgewichte durch gewisse Salzmischungen oder verd. Meerwasser, was er auf die katalyt. Wrkg. von

Spurenelementen zurückführt. Es gelang nicht, eine allg. gültige Standardkurve zur Auswertung aller späteren Analysen aufzustellen u. es wird bes. für medizin. Zwecke die Aufnahme jeweils neuer Eichkurven für jeden Vers. empfohlen. Daneben wird der Vgl. mit anderen Testmethoden (Tier-, Bradycardie-, Thiochromtest) nahegelegt. (Vitamine u. Hormone 1. 463—65. Dez. 1941. Bern, Univ., Botan. Inst.) Haupt

R. Thren, *Schlußwort zu vorstehenden Bemerkungen von W. H. Schopfer.* Die Unterschiedlichkeit der Versuchsergebnisse beider Autoren nach Zufügung einer Salzmischung zu der Nährlsg. ist leicht erklärbar durch die Annahme, daß das verwendete W. in dem einen Falle bereits die notwendigen Spurenelemente in optimaler Konz. enthalten hat. (Vitamine u. Hormone 1. 465. Dez. 1941.) Haupt

R. L. McCready, E. T. Callahan und **D. J. Grandin,** *Parenterale Vitamin-K-Therapie bei der Frau vor der Geburt und ihre Wirkung auf den Prothrombinspiegel des Kindes.* Vitamin K wurde als *2-Methyl-1.4-dioxynaphthalindiphosphorsäureester* (als wasserlösl. Natriumsalz) parenteral bei Frauen vor der Geburt verabreicht u. der Prothrombinspiegel der Kinder bestimmt. Der Stoff beeinflußt den Prothrombinspiegel bei der Mutter nicht (10 mg i. m. einige Tage vor der Geburt), aber seine Wrkg. scheint sich beim Kind pünktlich nach der Injektion einzustellen. Offenbar besteht eine placentare Übertragung. Wenn die Entbindung nicht wenige Stdn. nach der Injektion erfolgt, ist die Wrkg. geringer. Die Substanz wird offenbar im mütterlichen Organismus zerstört oder ausgeschieden. Mit Rücksicht darauf, daß intracranielle Hämorrhagien bei Kindern vor oder während der Entbindung auftreten, erscheint die Erhöhung des Prothrombionspiegels intrauterin wirkungsvoller als nach der Entbindung. (Amer. J. Obstetr. Gynecol. 42. 398—404. Sept. 1941. New York, Lenox Hill Hosp., Obstetric. Servic.) Langecker

Winfrey Wynn und **John Haldi,** *Weitere Beobachtungen über Wasser- und Fettgehalt der Haut und des Körpers der Albinoratte bei einer fettreichen Kost.* In früheren Arbeiten (Haldi, Giddings u. Wynn, Amer. J. Physiol. 128. [1940.] 537; C. 1942. II. 229; 135. [1942.] 392; u. 141. [1944.] 83; C. 1945. I. 56) war gezeigt worden, daß eine 50% Fett enthaltende Diät in 70 Tagen eine Abnahme des W.-Geh. u. eine Zunahme der Fettmenge in der Haut u. im Körper der Albinoratte hervorruft. Die vorliegende Arbeit untersucht den Einfl. der Kost bei kürzerer Darreichungszeit u. wie weit eine Beziehung zur Länge der Zeit besteht. Eine fettreiche Kost bewirkt bei der Albinoratte innerhalb einer Woche eine Zunahme des Fettgeh. u. eine Abnahme des W.- u. Eiweißgeh. in der Haut u. im Körper. Diese Veränderung stimmt qualitativ mit den Ergebnissen nach 70 Tagen überein, hingegen bestehen quantitative Unterschiede. Dieselben Geschlechtsdifferenzen wurden in der Zus. der Haut erhalten bei einer fettreichen wie bei einer Standard- u. kohlehydratreichen Kost. Trocknen von tier. Gewebe in einem evakuierten Exsiccator ist für Fett- u. Wasserbestimmungen geeigneter als Trocknen bei 100°. (Amer. J. Physiol. 142. 508—11. Nov. 1944. Emory Univ. Ga., Dep. of Physiol.) Langecker

W. G. Cochran, K. M. Autrey und **C. Y. Cannon,** *Ein doppelter Übergangsplan für Milchviehfütterungsversuche.* An Hand von Berechnungen u. Tabellen werden experimentelle Fehler bei Fütterungsverss. nachgewiesen u. Mittel angegeben, unparteiische u. fehlerfreie Verss. u. Unterss. vorzunehmen. Statist. Analysen über zu vernachlässigende u. wichtige Übergangswrkgg. (Nahrungsaufnahme—Milchproduktion). (J. Dairy Sci. 24. 937—51. Nov. 1941.) Schindler

L. B. Winter, *Anaphylaxie gegenüber Serumproteinen beim Meerschweinchen.* Zur Prüfung der Frage, ob auch nicht abgebautes Protein vom Darm resorbiert wird, wurden eingehende Verss. durch Eingabe von Pferdeserum u. von Albumin u. Globulin bei sensibilisierten Tieren durchgeführt. Dabei wurde die zur Desensibilisierung benötigte Menge Protein bei Einspritzung in den Darm mit der bei unmittelbarer Eingabe in das Pfortaderblut benötigten Menge verglichen (Feststellung durch Prüfung des isolierten Uterus). Es wurde festgestellt, daß alle 3 Proteine oder wenigstens Stoffe, die in ihrer antigenen Wrkg. von jenen nicht zu unterscheiden sind, durch den Darm resorbiert werden. Bei mit Albumin sensibilisierten Tieren ist die zur Desensibilisierung benötigte Menge Albumin bei Einführung in den Darm größer als bei Einführung in das Blut; bei Globulin ist das Verhältnis umgekehrt (Festhaltung von Globulin durch Leber). Weitere derartige Verss. wurden zur Aufklärung der Frage über die Art des Blutserumproteins (Albumin-Globulinkomplex) durchgeführt. Während zur Desensibilisierung eines durch Globulin sensibilisierten Tieres bei Eingabe in das Blut eine große Menge Globulin nötig war, wurde bei Eingabe gleicher Mengen von Globulin u. Albumin („künstliches Serum") nur eine sehr geringe Menge benötigt. Dieses „synthet. Serum" ähnelt als desensibilisierender Wirkstoff dem Serum in einer Reihe von Rkk., aber nicht in allen. Diese u. weitere Befunde ergaben, daß das Verh. des Serums als

ein desensibilisierendes u. als ein sensibilisierendes Antigen mit dem einer Mischung von Albumin u. Globulin nicht vergleichbar ist. Es wird daher angenommen, daß das Serum einen Proteinkomplex enthält, durch dessen Vorhandensein Albumin u. Globulin nicht in freiem Zustand vorkommen. Zahlreiche weitere Einzelheiten im Original. (J. Physiology 102. 373—405. 4/4. 1944. Sheffield, Univ., Dep. Physiol.)
Schwaibold

Vearl R. Smith, *In vivo-Untersuchungen der Wasserstoffionenkonzentration im Rumen der Milchkuh.* Bei der Bedeutung des Rumens (Pansen) für die Verdauung der Pflanzenfresser sind p_H-Bestimmungen in vivo geeignet, die optimalen Bedingungen für fermentative Tätigkeit u. Gasbldg. kennen zu lernen. An 2 Holsteinkühen mit permanenter Pansenfistel wurden die Messungen mit Glaselektroden nach Beckmann, die in den Pansen eingeführt wurden, an 6 verschied. Stellen durchgeführt, u. zwar 3mal täglich durch 5 Tage. Bei einer Kost von Alfalfaheu betrug das p_H 6,27 u. bei Heu u. Rübenfutter 6,00. Über eine 24-Stdn.-Periode mit 2stündlichen Ablesungen betrug der Mittelwert für Heu 6,3 u. für Heu u. Rüben 6,07. Der Panseninhalt ist kurz vor u. nach Fütterung mehr alkalisch. Bei frontaler Ablesung schwanken die Werte zwischen 6,27—6,00 an der Hinterseite. Die in vivo-Werte liegen tiefer als die in vitro bestimmten, offenbar infolge CO_2-Verlust der in vitro-Proben. Die Schwankungen im p_H des Pansens werden mit der Anhäufung von Prodd. bakterieller Tätigkeit erklärt. (J. Dairy Sci. 24. 659—65. Aug. 1941. Oregon State Coll., Dep. of Dairy Husbandry.)
Langecker

M. I. Wegner, A. N. Booth, G. Bohstedt und **E. B. Hart,** *Die Beeinflussung der Harnstoffverwertung bei Wiederkäuern durch den Proteinanteil in den Rationen.* In früheren Verss. in vitro (vgl. J. Dairy Sci. 23. [1940.] 1123; C. 1941. I. 3601) war gezeigt worden, daß der Eiweißanteil eines Mediums den NH_3-Umsatz bei Beimpfung mit Mikroorganismen aus dem Rinderpansen beeinflußt. Daher wurden an einem Holsteinkalb mit einer Pansenfistel Verss. bei einer Diät mit wechselnden Kornmischungen durchgeführt. Der Eiweißgeh. des Panseninhalts zeigte bei einem Anstieg des Eiweißanteils im konz. Futter um 24% eine deutliche Zunahme. Der Grad der Umwandlung von Harnstoff-N in Eiweiß im Pansen nahm in dem Maße ab, wie der Eiweißanteil des Panseninhalts 12% überstieg. Wenn der Eiweißanteil im konz. Futter auf mehr als 18% anstieg, begannen der Grad u. das Ausmaß der Umwandlung des zugesetzten Harnstoff-N abzunehmen. Wurde kein Leinsamenmehl zu der Grundmischung (11,3% Eiweiß) hinzugefügt, dann wurde der zugefügte Harnstoff bis zu 4,5% (entsprechend 12% Eiweiß) verwertet. Das Verschwinden des NH_3- bzw. Nichteiweißstickstoffs innerhalb 6 Stdn. nach der Fütterung wird auf eine Umwandlung zu Eiweiß bezogen. (J. Dairy Sci. 24. 835—44. Okt. 1941. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Biochem. and Animal Husbandry.)
Langecker

Lawrence Louis und **Howard B. Lewis,** *Die Zusammensetzung der Organproteine von Kaninchen nach Magenleere und nach hepatotoxischen Agenzien, wie Hydrazin und Phosphor.* Proteine aus Leber, Muskel u. Niere junger Kaninchen nach der Meth. von Janney (das heißt total heiß koaguliertes Protein) sind auf N u. S analysiert worden u. in ihnen die Aminosäuren Cystin, Tyrosin u. Tryptophan bestimmt worden. Die Zus. dieser 3 Organproteine ist im wesentlichen die gleiche bei gut gefütterten u. bei Tieren, die 5 Tage gefastet haben, sowie auch bei den Tieren, denen Hydrazin u. gelber Phosphor verabreicht wurden. Die Hypothese von Schenck u. Wollschitt, wonach die Zus. des Organproteins sich mit dem Stoffwechselzustand des Tieres ändert, konnte nicht bestätigt werden. (J. biol. Chemistry 153. 381—86. Mai 1944. Michigan, Univ., Med. School, Dep. of Biolog. Chem.)
Baertich

B. A. Fries, S. Ruben, I. Perlman und **I. L. Chaikoff,** *Radioaktiver Phosphor als ein Indicator für den Phospholipoidumsatz.* II. Mitt. *Die Rolle des Magens, Dünn- u. Dickdarms im Phospholipoidumsatz bei Gegenwart und Abwesenheit von Fett in der Nahrung.* (Vgl. Perlman, Ruben u. Chaikoff, J. biol. Chemistry 122. [1937—38.] 169.) Mit der Meth. des radioakt. P läßt sich ein direkter Vgl. des Phospholipoidumsatzes verschiedener Organe der Ratte ermitteln. Sowohl in Anwesenheit als auch bei Fehlen von Fett im Verdauungstrakt ist der größte Teil der Phospholipoide im Dünndarm; der Magen u. der Dickdarm spielen bei diesem Stoffwechselgeschehen eine kleinere Rolle. Entfernung von Verdauungstrakt u. Niere beeinflußt nicht wesentlich den endogenen Phospholipoidstoffwechsel der Leber. (J. biol. Chemistry 123. 587—93. April 1938. Univ. of California. Berkeley, Div. Physiolog. of the Med. School and Dep. of Chem.)
Langecker

Werner Umbricht und **Carl Ryffel,** *Die Bedeutung der Acetonkörpervermehrung im Blut für Schwangerschaftsacidosis und Schwangerenernährung.* Vff. fanden im Blut

bei gesunden, nichtschwangeren Frauen einen Acetongeh. von 2,1 mg/%, bei gesunden Schwangeren 3,3 mg% u. bei patholog. Schwangerschaften, wie Nephropathie u. Eklampsie 4,3 mg% im Mittel. Der Grund für die Erhöhung des Acetonkörpergeh. wird in erster Linie in einer Verzögerung des Fettstoffwechsels erblickt. Die Schwangerennahrung soll daher täglich bestehen aus 400 g Kohlenhydraten, 60 g Fett u. 100 g Eiweiß. Der Zusammenhang der Schwangerschaftstoxikosen mit den Stoffwechselvorgängen ist noch nicht sicher erforscht. (Schweiz. med. Wschr. **75**. 66—68. 20/1. 1945. Zürich, Univ., Frauenklinik u. Physiolog.-chem. Inst.) Gehrke

Jack R. Leonards und **Alfred H. Free**, *Der Citratgehalt des Skeletts in seiner Beeinflussung durch längeres Füttern von säurebildendem und basenbildendem Salz.* 65tägiges Verabreichen von Na-Citrat ($Na_2C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$), NH_4Cl u. NaCl an Ratten mittels Magenrohr ergab keine Veränderung des Citratgeh. der Knochen. (J. biol. Chemistry **155**. 503—06. Okt. 1944. Cleveland, Western Reserve Univ.) Behrle

A. K. M. Moyons und **H. Van Goor**, *Wirkung von Elektrolyten auf den Gehirnstoffwechsel.* In Verss. mittels des therm. Mikrodiaferometers wird der Stoffwechsel von überlebendem Meerschweinchenhirngewebe fortlaufend verfolgt. Dazu wurde je 1 g Prosencephalon mäßig fein in 2 ccm 0,6%ig. NaCl in 0,02 mol. Phosphatpuffer verteilt, der einen Zusatz von 0,18(%) Glucose u. 0,1 KCl erhielt. NH_4Cl, KCl, NaCl u. LiCl bewirkten bei Zugabe mäßige Stoffwechselsteigerungen, $CaCl_2$, $MgCl_2$ u. $BaCl_2$ mäßige Abnahmen. Letztere senken gleichzeitig den respirator. Quotienten. Die Wirkungsintensität der Elektrolyte ist ihrer Konz. direkt proportional, woraus Vff. schließen, daß die Wrkg. mit einem Lösungsvorgang zu tun haben muß u. nicht wie bei den Narkotica mit einem Adsorptionsvorgang, da bei letzterem die Konzentrations-Wirkungskurve dem Verlauf der Adsorptionsisotherme folgt. Beim Vgl. äquimol. Lsgg. der untersuchten Elektrolyte ergibt sich ihre Anordnung entsprechend der Hofmeisterschen Reihe. Das ähnliche Verh. gegenüber der Quellfähigkeit der Gelatine unter Elektrolyteinfl. läßt daran denken, die Elektrolytwrkg. auf den Hirnstoffwechsel mit Permeabilitätsänderungen in Zusammenhang zu bringen. (Acta brevia neerl. Physiol., Pharmacol., Microbiol. E. A. **11**. 59—64. 1941. Utrecht, Univ., Physiol. Inst.) Junkmann

F. Koepplin, *Leistungssteigerung durch stoffwechselwirksame Substanzen.* Bei 200 gesunden Personen wurden Verss. durchgeführt mit dem Ziel, verschied. Stoffe mit ausgesprochener Wirksamkeit im intermediären Kohlenhydratstoffwechsel auf ihre leistungssteigernde Wrkg. zu prüfen (Benerva, Beflavin, Redoxon, Ferro-Redoxon, Nicotinsäureamid, Percorten, Kalium citricum). Die Beteiligung dieser Stoffe am Stoffwechsel wird an einem Schema aufgezeigt. Die Art der angewandten Leistungsprüfung wird beschrieben. Am wirksamsten hat sich das Ferro-Redoxon erwiesen. Die übrigen Verbb., die eine geringere Wirksamkeit gezeigt hatten, folgten in der Reihe: Percorten, Kalium citricum, Beflavin, Redoxon u. Nicotinsäureamid; Benerva war anscheinend wirkungslos. Die Wirkungsweise dieser Verbb. wird im einzelnen kurz erörtert. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß eine Leistungssteigerung durch zelloxydationsfördernde Stoffe möglich u. bei geeigneter Anwendung unbedenklich ist. (Helv. med. Acta **10**. 131—37. 1943.) Schwaibold

Lillian Eichelberger und **Richard B. Richter**, *Wasser-, Stickstoff- und Elektrolytkonzentrationen im Gehirn.* (Vgl. C. **1944**. II. 966.) Bei der Best. der Werte zeigte sich, daß die rechte u. linke Hemisphäre die gleichen analyt. Ergebnisse ergaben. Es wurden folgende Werte gefunden: Gesamtwasser = 761,3 g, Chlorid = 36,71 mmol, Na = 51,0 mmol, K = 95,6 mmol, Ca = 1,07 mmol, Mg = 5,63 mmol, Gesamtstickstoff = 18,9 g pro kg Halbfläche Gehirn. Mit dem Kleinhirn zusammen ergaben sich folgende Werte: Gesamtwasser = 745,0 g, Chlorid = 35,19 mmol, Na = 50,8 mmol, K = 92,7 mmol, Ca = 1,07 mmol, Mg = 5,40 mmol u. Gesamtstickstoff = 19,1 g. (J. biol. Chemistry **154**. 21—29. Juni 1944. Chicago, Univ., Dep. of Med.) Baertich

Wendell H. Griffith und **Dwight J. Mulford**, *Cholinstoffwechsel.* VII. Mitt. *Einige die Häufigkeit und Schwere der hämorrhagischen Degeneration von jungen Ratten beeinflussende Faktoren.* (VI. vgl. C. **1941**. II. 2225.) Junge männliche Ratten wurden mit verschied. Diäten ernährt, die mehr oder weniger arm an Cholin u. anderen „labiles Methyl" zur Verfügung stellenden Verbb. (*Methionin, Betain*) waren. Dabei entwickelten sich Fettlebern in 48 Stdn. u. innerhalb 3—6 Tagen hämorrhag. Nierenschädigungen mit Erhöhung des Rest-N, Körpergewichtsverlust u. allg. Krankheitserscheinungen. Trotz Fortsetzung der Mangeldiät erholte sich ein Teil der Tiere. Die Erholung findet leichter bei red. Futteraufnahme als bei Fütterung ad libitum statt. Sonst hängt die Erholung von der Schwere der prim. Läsion ab. Zufütterung von *Cholesterin* wirkt erschwerend. Diese Wrkg. des Cholesterins wird, wenigstens sofern Cholin in der Ver-

suchsperiode zugefüttert wird, durch dieses abgeschwächt. Die durch die Mangelernährung bewirkte hämorrhag. Degeneration wurde durch Vitamin K, Ascorbinsäure u. durch Vitamin P nicht beeinflußt. Ebensowenig wirkten Thiamin, Riboflavin, Pantothensäure oder Pyridoxin antagonistisch. Nicotinsäure wirkte, vermutlich weil sie labiles Methyl zur Bldg. von Trigonellin in Anspruch nimmt, schädlich. (J. Nutrit. 21. 633—46. 10/6. 1941. St. Louis, Miss., Univ., School of Med., Dep. of Biochem.) Junkmann

Harold E. Harrison und **Helen C. Harrison**, *Die Wirkung der Acidosis auf die tubuläre Rückresorption des Phosphats in der Niere.* Der Grad der Phosphatrückresorption durch die Nierentubuli ist ein wichtiger Faktor für die Regulation der Phosphatkonz. im Plasma (vgl. J. clin. Invest. 20. [1941.] 47). Zunahme der Phosphatausscheidung wurde wiederholt im Zustand der Acidosis unter gleichzeitiger Abnahme des Phosphats im Serum beobachtet. Bei Rachitis, die nicht auf D-Mangel zurückzuführen war, wurden niedrige Phosphatserumwerte bei einer schweren chron. Acidosis beobachtet. Offenbar wird die Phosphatrückresorption während der Acidosis herabgesetzt. Zur Stütze dieser Hypothese wurde an Hunden durch orale Ammonchloridzufuhr Acidosis erzeugt. Best. des Bicarbonats im Serum, des p_H im Serum, Ermittlung des Grades der Phosphatrückresorption mit der „Kreatininclearance". Die Wrkg. von säuernden Salzen auf die tubuläre Rückresorption des Phosphats ähnelt der der Nebenschilddrüsenextrakte. Beide bewirken eine Abnahme in dem Ausmaß der Phosphatrückresorption u. daher eine Abnahme der Phosphatkonz. im Serum. Es fehlt bei der Acidosis die Erhöhung des Serumcalciums. Der Mechanismus, durch welchen die Acidosis die Rückresorption beeinflußt, bleibt unbekannt. Der Befund, daß die säurelöslichen Phosphate der roten Blutzellen im Stadium der Acidosis abnehmen, spricht dafür, daß es sich um die intracellulären organ. Phosphate handelt (vgl. Guest u. Rapoport, Amer. J. Diseases Children 58. [1939.] 1072; C. 1940. I. 2335). Jedenfalls ist die renale Tubulusfunktion bedeutsam für die Aufrechterhaltung einer Phosphatkonz. von n. Spiegel im Plasma u. in anderen Körperflüssigkeiten. (Amer. J. Physiol. 134. 781—88. 1/11. 1941. Cornell Univ., Med. Coll., New York Hosp. and Dep. of Pediatrics.) Langecker

J. P. Quigley und **I. Meschan**, *Hemmung des Sphincter Pylori durch Verdauungsprodukte des Fettes.* Meth.: 7 trainierte Hunde, Aufnahme der Motilität durch einen Ballon im Antrum Pylori, Dauerkanüle in Magen u. Duodenum nach der Meth. Meschan u. Quigley (Amer. J. Physiol. 121. [1938.] 351). Die Testlsgg. wurden bei Körpertemp. langsam 18 Stdn. nach der Mahlzeit ins Duodenum gegeben. Einführung von Fettsäuren (Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, Ricinolsäure, Myristinsäure in 5%ig. Gummiemulsionen) oder Seifen (die entsprechenden Na-Salze) in den proximalen Dünndarm des fastenden Hundes hemmt die Motilität des Antrum Pylori, Sphincter u. Duodenalbulbus in einer Weise, ähnlich wie die natürlichen Fette. Die Abnahme der Aktivität erfolgt in der Reihe Seifen, Fettsäuren, natürliche Fette. Offenbar setzt die Zufuhr natürlicher Fette die Hemmung in Gang, u. die Verdauungsprodd. setzen diesen Einfl. fort. (Amer. J. Physiol. 134. 803—07. 1/11. 1941. Cleveland, O., Western Reserve Univ., Med. School, Dep. of Physiology.) Langecker

John C. McGowan, *Die Ausnützung von Eiweißstoffen der Nahrungsmittel.* Aus Verss. geht hervor, daß das Eiweiß (I) verschied. Herkunft zwischen 2 u. 40% nicht ausgenutzt wird. Es wurde jedoch ermittelt, daß z. B. Glycyl-*l*-leucin nicht durch mit Cystein aktiviertes Papain hydrolysiert wurde; dies erfolgte erst nach Zusatz von Acetylphenylalanylglycin. Vf. folgert hieraus, daß die physiol. Ausnutzung des I durch Zusatz von geringen Mengen synthet. Aminosäuren oder einfacher Peptide zu den Nahrungsmitteln erheblich gesteigert werden kann. (Chem. and Ind. 61. 150. 28/3. 1942.) Schindler

H. Laser, *Der oxydative Stoffwechsel von Ascaris suis.* Meth.: Warburg-Manometer, Best. von O_2-Aufnahme des intakten Wurms u. im Muskelbrei; (gewonnen durch Ausfällen mit Essigsäure bei p_H 5). Das Oxydationsvermögen im coenzymfreien Muskelbrei ging in 2—3 Tagen verloren, aber das Vermögen, Methylenblau zu red. in Ggw. von bernsteinsaurem Na, blieb länger erhalten. Zugabe von Glucose (0,2%), Natriumlactat (0,02 mol.) u. bernsteinsaurem Na (0,02 mol.), zugesetzt zum Muskelbrei oder in den Wurm injiziert, steigert die O_2-Aufnahme nicht. Diese hängt von der O_2-Tension ab u. steigt mit zunehmender O_2-Tension. Würmer, die 17—20 Stdn. unter anaeroben Bedingungen gehalten worden waren, zeigen gegenüber den Kontrollen in den ersten 2 Stdn. in O_2-haltigem Milieu eine 60—100%ig. Zunahme der O_2-Aufnahme. Folgende Faktoren kommen für den n. Ablauf der Oxydation in Betracht, abgesehen von der niedrigen O_2-Tension im Darm des Wirtes: eine niedrige Konz. von Cytochrom c trotz

Ggw. von Bernsteinsäuredehydrogenase, ferner die augenscheinliche Unfähigkeit des Wurms, Anhäufung von Oxalessigsäure zu bekämpfen, welche die Aktivität der Bernsteinsäuredehydrogenase herabsetzt. Gesteigerte O_2-Aufnahme, hervorgerufen durch Methylenblau oder gesteigerte O_2-Tension, geht einher mit Bldg. von H_2O_2, das nicht rasch zerlegt wird, herrührend von der niedrigen Katalasekonzentration. In reiner O_2-Atmosphäre stirbt der Wurm sehr rasch unter charakterist. Erscheinungen. Es wird H_2O_2 gebildet, das offenbar den Tod verursacht. Seine Ggw. wurde im Muskelbrei mittels gekuppelter Oxydation bei Zugabe von Katalase u. A. u. am ganzen Wurm durch Oxydation von p-Phenylendiamin in Ggw. von Peroxydase u. durch Oxydation von injiziertem Oxyhämoglobin zu Methämoglobin geprüft. Da der Wurm sehr wenig Katalase enthält, ist er nicht imstande, H_2O_2 rasch zu zerstören. Ob bei dem normalerweise niedrigen Oxydationsgrad überhaupt kein H_2O_2 gebildet wird oder nur so wenig, wie der Wurm vertragen kann, läßt sich nicht entscheiden. Es ist möglich, daß bei niedrigem Oxydationsausmaß u. niedriger O_2-Tension kleine Mengen von H_2O_2 gebildet u. sek. durch Oxydationsrkk. beseitigt werden, die durch Methämoglobin katalysiert werden. Das hier beschriebene Beispiel für das oxydative Enzymsyst. eines parasit. Wurmes zeigt eine vollkommene Anpassung an seine Umgebung, das ist niedrige O_2-Tension, bzw. das niedrige O_2-Bedürfnis ist durch ein eigentümliches Enzymsyst. bedingt. (Biochemic. J. 38. 333—38. 1944. Cambridge, Univ., Molteno Inst.)

Langecker

N. F. Maclagan, *Thymoltrübungstest, ein neuer Indicator der Leberdysfunktion.* Sera von Patienten mit parenchymatösen Lebererkrankungen geben mit Thymol in Barbitonpuffer Trübungen. *Phenol,* die 3 isomeren *Kresole* u. *Xylenole* u. *α-Naphthol,* sowie *Carvacrol* gaben in Abkängigkeit von Mol.-Gew. u. Löslichkeit ebensolche Trübungen. Thymol erwies sich jedoch in jeder Beziehung als am besten geeignet. Zur Durchführung des Testes werden 1,03 g Barbiton-Na u. 1,38 g Barbiton mit etwa 3 g Thymol in 500 ccm W. unter Aufkochen gelöst. Die nun trübe Fl. wird mit einigen Krystallen Thymol versetzt u. über Nacht bei 20—25° stehen gelassen u. dann durch Filtration geklärt. $p_H = 7,8$. 0,05 ccm Serum werden mit 3,0 ccm des Reagens $^1/_2$ bis 1 Stde. stehen gelassen. Dann wird die Trübung im Komparator nach Kingsbury (vgl. J. Lab. clin. Med. 11. [1926.] 981) ermittelt. Notfalls muß das Serum verd. werden. Die Resultate werden in Einheiten des Standards dividiert durch 10 unter Berücksichtigung der Serumverdünnung ausgedrückt. Normalsera geben Werte von 0—4 Einheiten. Das Präcipitat enthält 6,0% N, 0,33% P, 32,0% Thymol u. 11,8% Cholesterin. Es löst sich in schwachem Alkali u. kann dann durch $^1/_3$-Sättigung mit Ammonsulfat ausgesalzen werden. Es scheint sich danach um einen Komplex aus 37,5% Protein, vermutlich γ-Globulin, 16,5% Cholesterin u. 8,0% Phospholipoid (als Lecithin berechnet) zu handeln. Es scheint eine besondere Affinität der Phenolgruppe zu dem γ-Globulin zu bestehen. Die Hälfte der positiv reagierenden Sera zeigt außerdem einen erhöhten Globulingehalt. Die Ergebnisse gehen denen der Goldsolrk. parallel. (Nature [London] 154. 670—71. 25/11. 1944. Ashford, Middx., Staines County Hosp., Pathol. Labor.)

Junkmann

Frank Alexander, *Über den Stoffwechsel von Histamin.* Biolog. Histaminbestimmungen. Die Maus enthielt je Tier 0,19—0,41 mg Histamin. Davon fanden sich in der Haut 60—72, im gesamten Darm 2,0—4,0 u. im übrigen Körper 24,0—32,0%. Die Histaminausscheidung n. Mäuse ohne Zufuhr von Histamin war sehr gering (1,0 bis 3,5 γ in 24 Stunden). Von injizierten größeren Mengen Histamin (3,0 mg) erschienen durchschnittlich 37,7% im Harn u. 2,3% in den Faeces. Die Ausscheidung ist in 24 Stdn. beendet. Sie findet nur statt, solange ein großer Überschuß Histamin im Körper vorhanden ist. Der Histamingeh. der Tiere hat 24 Stdn. nach der Injektion seinen n. Wert wieder erreicht. Der dann nicht ausgeschiedene Rest scheint einem enzymat. Abbau zu unterliegen. (Quart. J. exp. Physiol. cognate med. Sci. 33. 71—76. Sept. 1944. Edinburgh, Univ., Dep. of Pharmacol.)

Junkmann

J. Z. Young, *Oberflächenspannung und die Degeneration von Nervenfasern.* Eine Nervenfaser ist ein stark in die Länge gezogener Flüssigkeitszylinder, der durch seine Oberflächenkräfte jedoch nur stabil ist, wenn seine Länge geringer ist als sein Umfang. Bei längeren Zylindern führen die Oberflächenkräfte zu Einschnürungen, die eine wellenförmige Begrenzung u. schließlich einen Zerfall in Sphäroide bewirken. Daß auch in der Nervenfaser derartige Oberflächenkräfte wirksam sind, zeigen die Erscheinungen bei der Degeneration des peripheren Endes einer abgetrennten peripheren Nervenfaser: Myelin u. Axon verlieren ihre zylindr. Begrenzung, u. es bilden sich ovoide Segmente, die unter zunehmender Verkürzung in Tropfen zerfallen. Diesen Erscheinungen bei der Degeneration wirken am n. Nerven Kräfte aus dem Inneren

der Faser entgegen, die in einem Druck u. einer Strömung des Inhalts vom Zentrum zur Peripherie gesucht werden. Die Tendenz zur Annahme wellenförmiger Begrenzung äußert sich auch im n. Leben des Nerven: die Schmidt-Lantermannschen Incisuren liegen, wie man an Nerven in Ringer-Lsg. beobachten kann, stets in der Tiefe der Einschnürungen; die coaxialen Lamellen der Myelinhülle können dabei einreißen, u. ihre abgebrochenen Enden bilden dann den „Spiralapp. von Golgi-Rezzonico". Es werden weiter Überlegungen angestellt über das Verh. des in den Zellen der Schwannschen Scheide eingeschlossenen Myelins bei Behandlung mit hypoton. NaCl-Lsg., die durch Quellung dazu führt, daß sich das Myelin an den Internodien vom Axon zurückzieht. Schließlich werden die Beziehungen von Wachstum u. Internodien länger diskutiert. Nervenfasern des Zentralnervensyst. entbehren die Hülle der peripheren Nervenfaser. Die bei ihnen fehlende Neigung zur Segmentierung wird damit erklärt, daß ihr Myelin die Umgebung benetzt. (Nature [London] 154. 521—22. 21/10. 1944. Oxford, Magdalen Coll. and Dep. of Zool.) Junkmann

Preston Lowrance und Alfred Chanutin, *Die Wirkung einer partiellen Hepatektomie auf das Blutvolumen bei der weißen Ratte.* Plasma, roteZellen u. Gesamtblutvolumen wurden bei partieller Hepatektomie bei Ratten nach verschied. Intervallen nach der Operation bestimmt. Während der ersten 48 Stdn. trat überall eine merkliche Abnahme auf. Das Plasmavolumen erreichte am 7. Tag nach der Operation seinen n. Wert; das Gesamtblutvolumen am 9. Tag; die Mehrzahl der Erythrocytenbestimmungen war am 7. Tage auf dem n. Wert angelangt. (Amer. J. Physiol. 135. 606—08. 1/2. 1942. Virginia, Univ. Biochem. Labor.) Baertich

M. I. Grossman, Harry Greengard, Jean Rea Woolley und A. C. Ivy, *Pepsinsekretion und Enterogastron.* Verss. an Hunden mit Magenfisteln nach Vagusdurchtrennung, an solchen mit durch den Vagus innervierten Pawlow-Magen u. solchen mit Heidenhain-Magen. Enterogastroninjektion oder endogene Sekretion von Enterogastron nach Fettbelastung führt zu einer Verminderung der Menge u. der Acidität des Magensekrets, wodurch die HCl-Ausscheidung wesentlich herabgesetzt wird. Die Pepsinsekretion wird bei fehlendem Vagus mäßig vermindert, wenn Enterogastron injiziert wird, nach Fettbelastung kommt die Hemmung der Pepsinsekretion nur bei erhaltener vagaler Innervation zum Ausdruck. Bei der Hemmung der Pepsinsekretion durch Fett spielen demnach nervöse Einfll. wesentlich mit. Die Ergebnisse waren dieselben an Magensaft, dessen Sekretion durch Histamin, wie auch an solchem, dessen Sekretion durch Pilocarpin ausgelöst war. (Amer. J. Physiol. 141. 281—88. 1/4. 1944. Chicago, Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Physiol.) Junkmann

Frederic E. Mohs, *Chemochirurgie. Eine mikroskopisch kontrollierte Methode der Krebsentfernung.* Es wird eine Meth. zur Entfernung zugänglicher Krebsgeschwülste unter mkr. Kontrolle entwickelt unter Fixierung des verdächtigen Gewebes in situ, so daß schichtweise abgetragen u. mkr. geprüft werden konnte. Auf diese Weise gelingt es mit Sicherheit, den Krebs einschließlich aller irregulären u. unverdächtigen Ausbreitungen zu entfernen. Als plast. Fixativ diente Zinkchlorid: Antimonglanz 40,0, Sanguinaria canadensis 10,0 u. gesätt. Zinkchloridlsg. 34,5 ccm. Das Fixativ wurde auf der Oberfläche in der Dosis entsprechend dem gewünschten Eindringen aufgetragen, 24 Stdn. später Entfernung der fixierten Gewebsschicht mit mkr. Kontrolle u. tägliche Wiederholung des Prozesses, bis eine krebsfreie Schicht erhalten wurde. 440 prim. maligne Fälle mit einer Kontrolle über 4 Jahre liegen vor. Davon 93% ohne Zeichen von Krebs, trotzdem in einer großen Zahl extreme Ausbreitung u. hoffnungslose Fälle vorlagen u. $^1/_3$ ungenügend teils operativ teils mit Röntgenstrahlen oder Radium behandelt war. Die Erfolge werden mit zahlreichen eindrucksvollen Abbildungen belegt. (Arch. Surgery 42. 279—95. Febr. 1941. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin, Med. School, Dep. of Surgery, Wisconsin Gen. Hospital and Mc Ardle Labor. for Cancer Res.) Langecker

Fritz Menne, *Das Kreatin aufbauende Ferment des quergestreiften Muskels.* Durch Phosphatextrakt aus Froschmuskelbrei oder durch den Rückstand davon wird weder aus Histidin noch aus Arginin Kreatin gebildet. Nach Vereinigung von Extrakt u. Rückstand ist eine Kreatinbldg. nachweisbar. Der Extrakt wird auch durch Muskelkochsaft in dieser Richtung aktiviert. Durch vorangehende Extraktion des Muskels mit W. wird die Wirksamkeit des Phosphatextraktes erhöht; der Wasserextrakt selbst ist unwirksam. Das Apoferment wird durch wiederholte Extraktion nicht vollständig von den zelligen Muskelelementen losgelöst; es scheint von Globulinnatur zu sein. Das Muskelglobulin Myosin hat die Eigg. des Apofermentes der Kreatinbldg.; dieses Protein besitzt demnach auch eine wesentliche Bedeutung für den Chemismus des Muskels. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 279. 105—13. 10/8. 1943. Münster, Univ., Physiol.-chem. Inst.) Schwaibold

Alajos Bános und **László v. Dobszay**, *Verträglichkeit der Chemotherapeutica. Funktionstüchtigkeit des R. E. S.* Aus Verss. an jungen u. alten Kaninchen, die Einspritzungen einer 0,06%ig. elektrokoll. Cu-Lsg. erhielten, schließen Vff., daß die größere Verträglichkeit für Chemotherapeutica bei Säuglingen durch eine erhöhte Funktionstüchtigkeit des reticulo-endothelialen Syst. bedingt ist. (Arch. Kinderheilkunde **132**. 133—37. 30/9. 1944. Szeged, Univ., Kinderklinik; Gynla, Staatl. Kinderasyl.) Gehrke

Rhoda Grant, *Calcium im Magenschleim und die Regelung der Acidität des Magens.* Gibt man in den durch Kanülen abgeschlossenen Magen von Katzen u. Hunden HCl-Lsg. u. läßt diese einige Zeit darin verweilen, so wird deren Acidität herabgesetzt. Gleichzeitig wird in sie Ca abgeschieden, u. zwar von den Schleim produzierenden epithelialen Zellen. Der Schleim ist in erster Linie für die Herabsetzung der Acidität der Säure verantwortlich. (Amer. J. Physiol. **135**. 496—503. 1/1. 1942. Montreal, Canada, McGill Univ., Dep. of Physiology.) Gehrke

W. M. Lauter und **V. L. Vrla**, *Faktoren, welche die Gifterzeugung der Honigbiene, Apis mellifera L., beeinflussen.* Die Menge des Giftes der Honigbiene ändert sich nicht nur mit dem Alter des Insektes, sondern wird auch durch die Kost maßgeblich beeinflußt. Es wurde untersucht, ob eine Änderung der Nahrung die Ausbeute an Gift verbessern würde. Frisch ausgeschlüpfte Bienen wurden vom 1. Lebenstage an ausschließlich mit reiner Zuckerlsg. ernährt. Die Unters. der Giftbeutel nach 10 Tagen ergab, daß eine Honigbiene während dieser Zeit 0,0185 mg = 18,5 γ getrocknetes Gift (= 0,056 mg fl. Sekret) erzeugt hatte. Zum Vgl. wurden frisch ausgeschlüpfte Bienen vom 1. bis 10. Lebenstage mit n. Blütenstaubkost ernährt. Man fand pro Biene eine Giftmenge von 0,079 mg = 79 γ (= 0,237 mg fl. Sekret). Nach diesen beiden Versuchsreihen ist ein Ausfall an Blütenstaubkost mit einer Verminderung der Giftmenge verbunden. Mit Blütenstaub n. ernährte Bienen gaben am 5. Lebenstage pro Biene 0,051 mg = 51 γ getrocknetes Gift (= 0,150 mg fl. Sekret). Dies sind etwa 50% des überhaupt beobachteten Durchschnittsmaximums, welches bei 0,350 mg fl. Gift liegt. Am 25. Lebenstage fand man pro Biene 0,110 mg = 110 γ getrocknetes Gift. Die dieser Menge entsprechenden 0,330 mg natürlicher Giftlsg. stellen das n. Durchschnittsmaximum des Giftes einer Biene dar. Es ergibt sich also, daß die Honigbiene in ihren ersten 5 Lebenstagen 50% des Giftes produziert, daß sie aber ihr Gift bis mindestens zum 25. Lebenstage unversehrt behält. (J. econ. Entomol. **32**. 806—07. Dez. 1939. Rochester, N. Y., R. J. Strasenburgh Co., Res. Dep.) Mengelberg

Harry Greengard, Irving F. Stein und **A. C. Ivy**, *Die enzymatische Inaktivierung des Cholecystokinins durch Blutserum.* Da *Sekretin* u. *Cholecystokinin* aus derselben Quelle (Darmschleimhaut) stammen u. chem. zueinander Beziehungen haben, ferner ihre Wrkgg. coincidieren, erscheint die Art des Verschwindens aus dem Kreislauf wichtig für die Beurteilung der beiden Stoffe. Meth.: Hund, Pentobarbital-Narkose, Registrierung von Motilität der Gallenblase, Pankreassekretion u. Blutdruck. Das verwendete Material (vgl. Amer. J. Physiol. **133**. [1941.] 121; C. **1943**. I. 635) enthielt 1 Einheit Sekretin in 0,25 mg u. bewirkte zu 0,5 mg einen Anstieg des Gallenblasendrucks beim Hund um 1 ccm. Es wurde das Verschwinden der Cholecystokininwrkg. in den Lsgg. unter dem Einfl. von Serumeinw. untersucht. Die dabei auftretende Inaktivierung schreitet mit der Länge der Inkubation fort, bes. rasch bei 37°. Die Serumwirksamkeit ist hitzelabil u. nur bei einem p_H entsprechend dem Serum wirksam. Es handelt sich offenbar um eine enzymat. Inaktivierung. Das Enzym kann, muß aber nicht Sekretinase sein. Die Cholecystokininaktivierung geht beachtlich langsamer vor sich als die des Sekretins. Es wird die Frage der Einheitlichkeit der beiden Wirkstoffe besprochen. (Amer. J. Physiol. **134**. 733—38. 1/11. 1941. Chicago, Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Physiology and Pharmacology.) Langecker

E_6. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Helen Q. Woodard und **Norman L. Higinbotham**, *Serum- und Gewebsphosphatasebestimmungen als Hilfsmittel bei der Bewertung der Strahlentherapie bei Knochentumoren.* Benigne Osteochondrome u. Riesenzelltumoren, ferner einige Osteosarkome produzieren wenig Phosphatase, während andere osteogene Sarkome große Phosphatasemengen produzieren, die jedoch nicht leicht an die Zirkulation abgegeben werden. Bei weiteren osteogenen Sarkomen erfolgt Abgabe an die Zirkulation, so daß die alkal. Phosphatase im Blut u. Serum nachgewiesen werden kann. Ausreichende Röntgenbestrahlung des Tumors beseitigt die Phosphataseaktivität. Der Erfolg der Strahlentherapie bei Tumoren mit erhöhtem Serumphosphatasegeh. spiegelt sich rasch im Blut. Zugeführter radioakt. P konnte in dem phosphatasereichen Gewebe osteogener Sar-

kome nachgewiesen werden. Bei metastat. Knochentumoren äußert sich der Erfolg der Strahlentherapie im Serum erst nach einer gewissen Zeit. Gerade beim Prostatacarcinom mit Knochenmetastasen liefert die Phosphatasebest. im Serum ein gutes Mittel zur Kontrolle des Verlaufs der Erkrankung oder der Wirksamkeit der Strahlenbehandlung. (J. Amer. med. Assoc. **116**. 1621—27. 12/4. 1941. New York, Service of Dr. Bradley L. Coley, and Memorial Hosp., Chemistry Dep.) Junkmann

A. Lasnitzki und **D. L. Woodhouse**, *Die Wirkung von 1.2; 5.6-Dibenzanthracen auf die Lymphknoten der Ratte.* In einer früheren Arbeit (Lasnitzki, J. of Hyg. **38**. [1938.] 392; C. **1939**. II. 1893) war die Wrkg. von carcinogenem Teer nach subcutaner Zufuhr auf die Lymphknoten bei Ratten beschrieben worden. Die Unters. wurde mit reinem *1.2;5.6-Dibenzanthracen* (I) bei subcutaner Anwendung in wss., koll. Lsg. durch eine mehrwöchentliche Periode hindurch fortgeführt. Einige Lymphknoten der behandelten Tiere waren in mehr oder weniger hämorrhag. Knoten umgewandelt, makroskop. charakterisiert durch eine rote oder braunrote Verfärbung verschied. Ausmaßes u. Grades. Mkr.: Erweiterung der Lymphspalten u. entsprechende Verminderung des lymphat. Gewebes, in den Lymphspalten rote Blutkörperchen, häufig in beachtlicher Menge, Zunahme der Zahl freier Makrophagen, beladen mit Verdauungscorpuskeln u. Hämosiderin. I bzw. ein Stoffwechselprod. wirkt nach Ansicht der Autoren nicht direkt auf die Lymphknoten. Entweder liegt eine gesteigerte Durchlässigkeit der Blutcapillaren für Erythrocyten oder eine Veränderung der Erythrocyten vor, so so daß sie leichter die Capillaren passieren. Ähnliche Unterss. wurden mit *Anthracen* durchgeführt, das sehr viel weniger wirksam ist als I. (J. Anatomy **78**. 121—28. Juli 1944. Birmingham, Univ., Dep. of Physiology and Dep. of Pathology, Medical School.) Langecker

John H. Welsh and **Jane E. Hyde**, *Die Wirkung des Kaliums auf die Acetylcholinsynthese in Gehirn.* Es wurde die Wrkg. von steigenden K^+-Konzz. auf Synth. u. Abbau des Acetylcholins in Gehirnschnitten neugeborener u. erwachsener Ratten unter anaeroben u. aeroben Bedingungen geprüft. Die früheren Befunde von Mann, Tennenbaum u. Quastel (Biochemic. J. **32**. [1938.] 243; **33**. [1939.] 822; C. **1938**. I. 3652 u. **1940**. I. 419) wurden bestätigt, daß nämlich bei 7—8fachem Kaliumionengeh. in der Lockeschen Lsg. die Acetylcholinsynth. in Gehirnschnitten unter Sauerstoff maximal war; bei dem 12fachen Kaliumionengeh. war der Abbau maximal, weitere Steigerung der K^+ führte zu Abnahme der Acetylcholinbildung. In Übereinstimmung mit Mann u. a. wurde gefunden, daß sich die Schnitte von infantilen u. jugendlichen Gehirnen im wesentlichen gleich verhalten, daß nur der Acetylcholingeh. nicht so groß war; ferner, daß unter anaeroben Bedingungen bei 0,004 mol. K^+ nur sehr wenig Acetylcholin synthetisiert wurde u. eine Zunahme des K^+ auf 0,05 mol. eine Abnahme des gesamten Acetylcholins bewirkt. K^+ könnte bei der Synth. u. dem Abbau des Acetylcholins verschied. Bedeutung haben: 1. Beeinflussung der Permeabilität der Zellmembranen, 2. Anlagerung des Acetylcholins an ein Enzym (Nachmannsohns Cholinacetylase), 3. Hohe K^+-Konzz. begünstigen die Bldg. energiereicher Phosphatverbb. als Energiequelle für die Acetylcholinsynthese. Die physiol. Wrkg. von Zunahme der K^+ in Nervenzellen ist gut bekannt. Wie weit die Wrkg. eine direkte ist oder wie weit indirekt über den Acetylcholinmechanismus, bleibt offen. (Amer. J. Physiol. **142**. 512—18. Nov. 1944. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Biologic. Labor.) Langecker

Maurice Chiray, Louis Justin-Besançon und **Maurice Dubost**, *Vitamine und eine gegen das Wachstum gerichtete Wirkung der Mineralwässer.* Vitamine begünstigen das Wachstum u. Mineralwässer hemmen. Die Unterss. beziehen sich auf Phycomyces Blakesleeanus, Vitamin B_1 u. auf Eau de Challes, ein schwefelhaltiges, alpines Mineralwasser. In einem Kulturmilieu, das 50,4% Mineralwasser u. 0,1—0,5γ Vitamin B_1 enthält, ist das Wachstum entsprechend den Vitaminmengen gut. Auch bei 75% Mineralwasser ist es noch befriedigend. Bei 75% Mineralwasser u. $^1/_{10}$ des Vitamins nimmt die Ernte mit abnehmender Menge ab; z. B. 0,02γ Vitamin ohne W. wirken ähnlich wie 0,2—0,5γ Vitamin mit 75% Mineralwasser. Es besteht eine genügend exakte Proportion zwischen Wachstumsförderung durch Vitamin u. Wachstumshemmung durch Mineralwasser. (Bull. Acad. Méd. **127**. 427—28. 6/13. 7. 1943) Langecker

E. Lesné, *Bestrahlte Milch.* Für eine ökonom. Verwendung der bestrahlten Milch werden folgende Forderungen gestellt: Die durch Bestrahlung an Vitamin D angereicherte Milch bekommt antirachit. Eigenschaften. Wie alle Vitaminpräpp. soll diese Milch wie ein Medikament angesehen werden. Sie soll vom Arzt verordnet u. ihre Wrkg. überwacht werden. Sie soll in der Apotheke verkauft werden. Die Flaschen sollen eine Signatur mit der Angabe über den D-Vitamingeh. in i. E. oder mg tragen.

Der freie Verkauf ist nicht zuzulassen. Das würde bei den Müttern zu einer unzweckmäßigen Sorglosigkeit u. einer einfachen Auffassung von den Ursachen der Rachitis führen, was die in der Prophylaxe so wichtigen hygien. Erkenntnisse in Mißkredit brächte. Die bestrahlte Milch soll nicht roh genossen werden, da die Sterilisierung durch die Bestrahlung unvollständig ist. (Bull. Acad. Méd. **127**. 564—65. 2/9. 11. 1943.) Langecker

Harry M. Greenwald und **Bernard Greenberg**, *Behandlung von Sydenham's Chorea mit Nirvanol.* 22 Kinder im Alter von 5—15 Jahren beiderlei Geschlechts, darunter 21 schwere Fälle wurden einer Nirvanolbehandlung unterworfen. In der Regel wurden 3mal täglich 0,15 g gegeben, u. zwar so lange, bis der charakterist. Ausschlag oder Temp.-Steigerungen auftraten. Die mittlere Gesamtdosis war bei diesem Vorgehen 4 g, die niedrigste 2,4, die höchste 8,7 g. Meist nach anfänglicher Verschlechterung entwickelte sich bei den Kindern nach dem 6. Tag eine gewisse Benommenheit u. dann gleichzeitig mit dem Ausbruch des Exanthems oder der Temp.-Steigerung eine leichte Besserung, die zunehmender Besserung nach dem Absetzen der Behandlung Platz machte. Ein Exanthem trat bei 18 Kindern auf. Gelegentlich erschien es erst nach Abschluß der Medikation. Nur ein Fall zeigte weder Exanthem noch Fieber. Bei ihm wurde die Medikation am 13. Tag erfolglos abgebrochen, während 4 Fälle, die nur mit leichtem Fieber reagiert hatten, aber kein Exanthem zeigten, gut ansprachen. Meist verschwand das Exanthem vor der Normalisierung der Temperatur. Im Blutbild fanden sich leichte Leukopenie u. häufig Eosinophilie. 18 nicht so eingehend klin. durchuntersuchte Fälle verhielten sich analog. Die Einfachheit u. relative Ungefährlichkeit dieser Behandlungsmeth. empfiehlt sie gegenüber der umständlicheren Vaccinebehandlung oder Elektro-Hyperthermiebehandlung. (Arch. Pediatrics **58**. 48—57. Jan. 1941. Brooklyn, Israel Zion Hosp., Pediatric Service.) Junkmann

H. Vollmer und **H. Liebig**, *Nebenwirkungen des Atebrins am Zentralnervensystem.* (Vgl. C. **1945**. I. 823.) Bericht über 4 Fälle, bei denen es im Lauf einer Malariabehandlung mit Atebrin zu Psychosen mit motor. Unruhe u. Störungen der Orientierung u. bei einem Fall zusätzlich zu bulbären Lähmungen u. einer schlaffen Lähmung der unteren Extremitäten kam. Die Erscheinungen traten bei einem Patienten wiederholt nach intramuskulärer Atebrinverabfolgung auf, so daß der Zusammenhang mit der Medikation als gesichert anzusehen ist. Bei den übrigen Patienten spricht die Ähnlichkeit der Erscheinungen mit denen des 1. Falles ebenfalls für diesen Zusammenhang. In allen Fällen waren die Symptome reversibel. Sie traten nur nach der intramuskulären Darreichung auf. Bei allen Fällen konnte die Atebrinbehandlung peroral zu Ende geführt werden. Vf. diskutiert die Anschauungen der Literatur, in der vielfach die Möglichkeit derartiger Nebenwrkgg. des Atebrins verneint wird, spricht sich jedoch auf Grund seiner Beobachtungen für den Zusammenhang dieser Nebenwrkgg. mit der Atebrinanwendung aus. (Dtsch. med. Wschr. **70**. 415—17. 21/7. 1944. Breslau, Universitätskliniken.) Junkmann

Geisendorf und **Neyroud**, *Die Anregung der Lactation durch Purindiuretica.* Vff. stellen fest, daß nach intramuskulärer Injektion von Euphyllin nach der Geburt, oder noch besser nach Anwendung des Euphyllins in Form von Suppositorien die Zahl der Mütter, die ihre Säuglinge ganz oder teilweise zu stillen vermögen, größer ist als bei Fällen, bei denen das Diureticum nicht gegeben wurde. Gleichzeitig findet auch eine absol. u. anhaltende Steigerung der sezernierten Milchmenge statt. (Helv. med. Acta **9**. 367—72. Juli 1942. Genf.) Gehrke

Hedwig Köster, *Über Erfahrungen mit Latucyl in der Allgemeinpraxis.* Empfehlung von *Latucyl* als Hustenmittel. Es ist in vielen Fällen geeignet, Opiumalkaloide einzusparen. (Fortschr. Therap. **20**. 127—28. März/April 1944. Berlin.) Junkmann

Ed. F. Degering, *Was geht vor? Die Tendenz im Gebrauch der Antiseptica.* Es wird auf die Fortschritte in der Auswahl der Antiseptica für frische Wunden gegenüber dem letzten Krieg durch die mehr spezif. gegen Bakterien, unter Schonung der Gewebe, gerichteten Sulfonamidderivv. hingewiesen, aber auch auf die Verhinderung ihrer Wrkg. in sept. oder verschmutzten Wunden; sowie auf die wertvollen Eigg. des neu aufgefundenen Penicillins. (J. chem. Educat. **18**. 452—87. Okt. 1941.) Metzener

F. L. Lydon, *Hämorrhagische Encephalitis und intensive Mapharsidbehandlung.* Bei 5 von 35 Fällen, die wegen frischer Syphilis einer intensiven Mapharsidbehandlung unterzogen wurden, trat als typ. As-Wrkg. hämorrhag. Encephalitis auf. Als disponierende Faktoren sind Alkoholismus u. Vitamin-B_1-Mangel zu werten. Das Vitamin B_1 ist gleichzeitig prophylakt. u. therapeut. Mittel; es wird durch Ca-Gluconat unterstützt. Mapharsid unterliegt in trop. Klima einer schnellen Farbänderung, die zwar

keine Toxizitätserhöhung bedingt, aber einen Wirkungsverlust verursacht. Es muß daher stets kühl aufbewahrt werden. (Brit. J. vener. Diseases **20**. 87—97. Sept. 1944.) Gehrke

G. F. Otto, Redginal Hewitt und **Dorothy E. Strahan**, *Eine vereinfachte Zinksulfatlevitationsmethode der Stuhluntersuchung auf Protozoenzysten und Hakenwurmeier.* Ein Vgl. der gewöhnlichen Zinksulfatauftschwemmungsmeth. mit einfachen Ausstrichpräpp. u. mit der Willisschen Soleaufschwemmungsmeth. ergibt, daß die Zinksulfatmeth. erheblich überlegen ist. Die Willissche Meth. deckt keine Protozoen auf. Die positiven Resultate hinsichtlich verschied. Protozoen, Hakenwurmeier u. anderer Helmintheneier waren bei der Zinksulfatmeth. deutlich häufiger als beim einfachen Ausstrich oder bei der Willisschen Methode. Noch mehr kam die Überlegenheit der Zinksulfatauftschwemmung bei der quantitativen Auszählung der Parasiten zum Ausdruck. Es wird darauf eine Reihe von Veränderungen der Originaluntersuchungstechnik geprüft. Aus diesen Verss. ergibt sich die Anregung, die Zinksulfatauftschwemmung in der Weise zu vereinfachen, daß die Willissche Technik benutzt wird, an Stelle der Sole jedoch Zinksulfat verwendet wird. Zur Unters. dient ein bohnengroßes Stück der gut durchmischten Stuhlprobe, das in einem 5 cm tiefen, 1,8 cm breiten Glasgefäß mit Zinksulfatlsg. spezif. Gewicht 1,18 emulgiert wird. Die Flüssigkeitsoberfläche wird mit $^7/_8$-Zoll-Deckglas bedeckt u. dieses nach 1 Stde. abgezogen u. mit einem Tropfen D'Antonis Jodlsg. auf den Objektträger zur Unters. gebracht. Diese vereinfachte Meth. war der Originalzinkaufschwemmungsmeth. gleichwertig. (Amer. J. Hyg. **33**. Sect. D. 32—37. Jan. 1941. Baltimore, Johns Hopkins Univ., School of Hygiene and Public Health, Dep. of Protozoology and Helminthology.) Junkmann

J. A. Sinton, E. L .Huottn und **P. G. Shute**, *Einige erfolgreiche Versuche mit Proseptasin als echtes kausales Prophylakticum gegen die Infektion mit Plasmodium falciparum.* Nach den Unterss. von Ciuca u. Mitarbeitern (Riv. Malariologia **16**. [1937.] 85) können bei Falciparuminfektionen, durch Sporozoiten herbeigeführt, im peripheren Blut vor dem 5. Tag nach der Impfung die schizogenen Parasitenformen nicht nachgewiesen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die prophylakt. Anwendung des Stoffes nur bis zu dem der Infektion folgenden Tag durchgeführt, um dadurch die Wrkg. auf die Sporozoiten u. hypothet. Formen, die zwischen diesen u. den Trophozoiten liegen, zu beschränken u. eine „frühe" Beeinflussung solcher schizogener Formen auszuschließen, die sich bei nicht verhüteter Infektion entwickeln. Die Infektion wurde mit einer größeren Zahl sicher infizierter Anopheles maculipennis var. atroparus durchgeführt. Die Patienten wurden 7 Wochen hindurch gründlich hinsichtlich Parasiten im Blut untersucht, ebenso die Temp.-Kurven dieser Zeit aufgenommen. 8 Kranke, die 24 Stdn. vor den Stichen schwer infizierter Moskitos (mit einem rumän. Stamm von *Plasmodium falciparum*) prophylakt. mit *Proseptasin* (p-Benzylaminobenzolsulfonamid) behandelt worden waren (6—9 g) u. in den darauffolgenden Stdn. 6—9 g, in toto demnach 12—18 g erhalten hatten, zeigte sich eine echte kausale prophylakt. Wirkung. Mit Rücksicht auf die bei einer Sulfonamidbehandlung erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen u. auf die kurze Dauer der prophylakt. Wrkg. sind die Befunde gegenwärtig noch nicht für eine prakt. Anwendung geeignet, sie haben aber ein wissenschaftliches Interesse, da sie wenigstens bei einem Stamm der malignen Tertianaparasiten eine Wrkg. auf das vorschizogene Stadium zeigen, was bisher nur von tox. Plasmochindosen bekannt ist. (Ann. trop. Med. Parasitol. **33**. 37—44. 31/3. 1939. Epsom, Horton Hosp., Malaria-Therap. Centre.) Langecker

J. Gough, H. Berry und **Bess M. Still**, *Phenoxetol bei der Behandlung von Pyocyaneusinfektionen. Phenoxetol* wurde versuchsweise zur Behandlung von Pyocyaneusinfektionen von Brand- u. Oberflächenwunden mit Hautzerstörung u. von Dermatitis benutzt. Hierzu wurde getränkter Mull 5 Min. oder dauernd mit 1tägigem Wechsel auf die Wunde gelegt. Der Erfolg war klin. Besserung u. Minderung des Eiterflusses, beides eine Folge der Pyocyaneusentfernung u. eine Vorbereitung für Heilung oder Hautübertragung. Grampositive Organismen wurden durch Phenoxetol nicht geschädigt; Staph. aureus prädominierte nach der Behandlung, aber auch Proteus vulgaris wurde bei fortgesetzter Behandlung oft allmählich entfernt. Die Kombination mit Penicillin oder Sulfonamiden ist schon wegen deren Wrkg. auf grampositive Organismen naheliegend. Meist wurde Phenoxetol in 2,2%ig. wss. Lsg. angewendet, in hartnäckigen Fällen eine 4%ig. Lsg. in Ricinusölseife. Wie bei anderen Antisepticis ist die Anwendung bei nekrot. oder infizierten Knochen nicht ratsam. Da über die Toxizität das letzte Wort noch nicht gesprochen ist, wird empfohlen, das Mittel nur bei Oberflächenwunden anzuwenden u. nicht mehr als 40 ccm einer 2,2%ig. Lsg. täglich auf die Wunden zu bringen. (Lancet **247**. 176—78. 5/8. 1944. London, Univ.) Schenck

A. V. Jackson, *Teste auf Sulfonamidempfindlichkeit.* Vf. prüfte das von Leftwich (Bull. Johns Hopkins Hosp. 74. [1944.] 26) angegebene Verf. zur Feststellung der Empfindlichkeit von Patienten gegenüber bestimmten Sulfonamiden. Er verabfolgte 6 Versuchspersonen in 9 Tagen insgesamt je 42 g eines der folgenden Sulfonamide: *Sulfanilamid, Sulfadiazin, Sulfapyridin, Sulfamerazin* u. *Sulfathiazol* oder 133 g *Sulfaguanidin.* Das Serum des danach entnommenen venösen Blutes wurde Seitzgefiltert, mit 0,01% Merthiolat haltbar gemacht u. gekühlt. Diese Seren wurden dann nach Leftwich als Antigene zu intradermalen Einspritzungen verwendet. Hierzu dienten 42 Patienten, teils mit, teils ohne Ausschlag nach innerlicher u. äußerlicher Sulfonamidtherapie, teils mit, wiederkehrenden Ekzemen ohne Sulfonamidbehandlung. Während Leftwich in 90% empfindlicher Fälle positive Ergebnisse fand, konnte Vf. in keinem Falle Quaddeln feststellen (vgl. auch Lancet **246.** [1944.] 668). (Lancet **247.** 422. 23/9. 1944.) Schenck

C. G. McEachern, F. H. Smith und **G. W. Manning,** *Die Wirkung von intravenösen Papaverininjektionen auf die Mortalität nach plötzlichem Verschluß der Coronararterien beim Hund.* In früheren Arbeiten war die Wrkg. des plötzlichen Coronarverschlusses beim Hund studiert worden (vgl. Arch. intern. Med. **64.** [1939.] 661 u. **65.** [1940.] 661). Die pharmakol. Wrkg. u. die klin. Beurteilung des Papaverins legte Verss. nahe, den experimentell erzeugten Coronarverschluß durch Papaverin zu beeinflussen. Meth.: 20 Hunde, intertracheale Anästhesie, Herzfreilegung, lose Ligatur um den circumflexen Ast der linken Coronararterie, deren Enden an den Enden der Hautincision herausragten, am folgenden Tag 11 mg/kg Papaverinchlorid intravenös u. Durchführung der Unterbindung am Tier bei Bewußtsein durch Zug am Ende der losen Ligatur. EKG vor der Operation, vor u. nach Papaverin vor der Abbindung u. in Zwischenräumen nachher. Nach der Papaverininjektion strampelten die Tiere oftmals heftig für einige Augenblicke. Dieser Zustand ging mit Atemnot einher u. vorübergehend Cyanose. Nachher lagen die Tiere ruhig. Die Abbindung führte zu Herzbeschwerden, die aber geringer waren als bei Tieren die kein Papaverin erhalten hatten. Papaverin setzt die durch Coronarligatur erzeugte Mortalität (in 24 Stdn.) von 75% auf 50% herab u. verhindert bis zu einem gewissen Grad die Störungen im EKG, die nach Ligatur des circumflexen Astes der linken Coronararterie auftreten. Auch in großen Dosen beseitigt es nicht völlig die Herzbeschwerden u. führt häufig zu Atembeschwerden mit Cyanose. (Amer. Heart J. **21.** 25—30. Jan. 1941. Toronto, Univ., Dep. of Medic. Res., Banting Inst.) Langecker

George E. Wakerlin und **C. A. Johnson,** *Die Wirkung von Renin auf die experimentelle renale Hypertension beim Hund.* An Hunden wird durch Drosselung der Nierenarterien Hochdruck erzeugt. 3—23 Monate nach der Operation wird mit den Behandlungsverss. begonnen. Tägliche intramuskuläre Injektionen von Renin aus Schweinenieren (1 ccm = 1 g frische Niere je kg) senkte den Blutdruck deutlich, während durch Hitze inaktiviertes Schweinerenin oder Renin aus Hundenieren keine blutdrucksenkende Wrkg. besaßen. Das Serum der erfolgreich behandelten Hunde inaktiviert in vitro Renin. Das Serum der mit inaktiviertem Schweinerenin oder mit Renin aus Hundenieren behandelten Tiere tat dies nicht. Die Entw. eines Hochdrucks konnte auch durch Vorbehandlung mit Schweinerenin vor der Operation u. Fortsetzung dieser Behandlung nach der Operation verhindert werden. Die Ergebnisse werden mit der Bldg. eines Antirenins zu erklären versucht. (J. Amer. med. Assoc. **117.** 416—22. 9/8. 1941. Chicago, Ill., Univ., Coll. of Med., Dep. of Physiology and Physiol. Chemistry.) Junkmann

David Lester, *Das Nichterscheinen von Salicylaten im Harn nach der Anwendung von Dicumarin.* Die Hypothese, daß *3.3'-Methylenbis-(4-oxycumarin)* ebenso wie in vitro auch im Körper in 2 Moll. Salicylsäure umgewandelt wird u. auf diesem Wege zur Hypoprothrombinämie führt, hat sich durch Ausscheidungsverss. an Ratten nicht stützen lassen. Tiere, die durch 3 Tage täglich 25 mg *Salicylsäure* per os in Gummiemulsion erhielten, schieden 21,0 mg Salicylsäure je Tag aus. Nach 25 mg Dicumarin wurde keine Salicylsäure im Harn gefunden. Die Prothrombinzeit war am Tag nach Beendigung der 3tägigen Fütterung bei den nur mit Gummi behandelten Kontrollen 32,1 Sek., bei den Salicylattieren 27,2 Sek. u. bei den Dicumarintieren 5 Minuten. Letztere starben am 5. Tag. (J. biol. Chemistry **154.** 305—06. Juni 1944. New Haven, Yale Univ., Labor. of Applied Physiol.) Junkmann

B. Jackson und **G. Wald,** *Die Wirkung von Thiamin und Cocarboxylase auf den Froschventrikel.* Am Froschherz nach Straub hemmt Thiamin in einer Konz. von 10^{-3} bei p_H 6,0 u. 5,2 fortschreitend den Herzschlag bis zum Stillstand. Die hemmende Wrkg. tritt auch noch bei 10^{-4} auf, bei 10^{-5} ist sie kaum noch merkbar. Ähnlich ver-

hält sich auch die Cocarboxylase, die jedoch auch bei p_H 7,6 noch eine Hemmung des Schlagrhythmus um 10—25% verursacht. Diese Wrkg. ist von der des Acetylcholins unabhängig u. wird durch Atropin nicht beeinflußt. Gibt man Thiamin oder Cocarboxylase mit Acetylcholin gleichzeitig, so addieren sich die Wirkungen. Während bei p_H 6,0 Thiamin in Konz. von 10^{-6}—10^{-3} der Wrkg. des Acetylcholins antagonist. wirkt, ist dies bei der Cocarboxylase nicht der Fall. (Amer. J. Physiol. **135**. 464—73. 1/1. 1942. Cambridge, Harvard Univ., Biological Laborr.) Gehrke

I. Mahaim und **C. J. Rothberger**, *Über die Wirkung von Euphyllin beim experimentellen Coronararterienverschluß.* Bewirkt man bei Hunden durch Unterbindung des Ramus descendens oder circumflexus einen experimentellen Coronararterienverschluß, so wird durch Injektion von Euphyllin der gebildete Infarkt verkleinert, was sich auch in einer Änderung des EKG gegen die Norm hin zu erkennen gibt. Es ist jedoch kein Anhalt dafür gegeben, daß durch den gesetzten Infarkt ein Krampfzustand erzeugt wurde, der durch das gefäßerweiternde Mittel günstig beeinflußt oder beseitigt wird. (Helv. med. Acta **2**. 687—701. 1935/36. Wien, Univ., Inst. für allg. u. exp. Pathologie.) Gehrke

A. Jarisch, *Medikamentöse Beeinflussung von Kälteschäden.* Bei allg. Auskühlung wirken an Ratten u. Kaninchen Analeptica stärker tox. als bei n. Temperatur. Eine medikamentöse Behandlung ist daher zwecklos u. meist gefahrvoll, zumal Wiedererwärmung gewöhnlich zum beabsichtigten Erfolge führt. Nach dieser treten bei Kollapsgefahr die üblichen Mittel wieder in ihre Rechte. Bei örtlichen Erfrierungen ist eine Behandlung mit gefäßerweiternden Mitteln, wie Eupaverin zu empfehlen, daneben allg. Erwärmung des Körpers. Frostschutzsalben bieten einen physikal. Kälteschutz nur in dicken Schichten, die prakt. kaum anwendbar sind. (Klin. Wschr. **23**. 213—15. Juni 1944. Innsbruck, Univ., Pharmakol. Inst.) Gehrke

Ed. Frommel, **A. Trottet** und **A. Herschberg**, *Die Wirkung von Ergotamintartrat (Gynergen) auf die experimentelle endokrine Tachycardie.* Bei Kaninchen erzielt man durch Injektionen von Schilddrüsenpräpp. wie *Elityran*, *Thyroxin*, wie auch von Follikelhormonpräpp., wie *Unden*, eine Abnahme des Körpergewichts u. ein abnormes Cardiogramm. Durch intravenöse Injektion von *Gynergen* läßt sich das Cardiogramm weitgehend normalisieren. Es setzt die Reizbarkeit des Sympathicus zugunsten des Vagus herab. Seine Wrkg. äußert sich hauptsächlich auf die muskulären Elemente. (Helv. med. Acta **4**. 237—43. 1937. Genf, Univ., Poliklinik, Labor.) Gehrke

H. Wendt, *Über die Behandlung der Azotämie beim extrarenalen Nierensyndrom mit intravenösen Natriumsulfatinfusionen.* Beschreibung von 5 Fällen bes. schwerer Azotämie bei extrarenalem Nierensyndrom, bei denen nach mehreren intravenösen Infusionen von je 300 ccm einer 5%ig. Na_2SO_4-Lsg. die Diurese wieder in Gang kam u. der Rest-N in wenigen Tagen zur Norm absank. (Klin. Wschr. **23**. 107—08. März/April 1944. München, Univ., I. Med. Klinik.) Gehrke

C. Weighton, *Bemerkungen über Milchfieber und verwandte Erkrankungen.* Allg. klin. Betrachtungen über die Behandlung des Milchfiebers mit *Calciumborogluconat* u. *Magnesiumsalz*injektionen, über Häufigkeit, Klinik, Diagnose u. Prophylaxe der Erkrankung. Bei der Lactationstetanie steht die Senkung des Serummagnesiums im Vordergrund. Sie reagiert dementsprechend besser auf Mg-Injektionen. Trotz des prompten Einfl. der Mg-Behandlung ist der weitere Verlauf zweifelhaft. Auch zusätzliche Ca-Behandlung ändert daran nichts. Das Ausmaß der Senkung des Serum-Mg steht in keiner erkennbaren Beziehung zur Schwere der Erkrankung. Ketonämie tritt einige Wochen nach dem Kalben, oft als Komplikation von Milchfieber auf. Nach Injektion von Calciumborogluconat u. Magnesiumsulfat erfolgte Besserung. Ein zweiter Fall verhielt sich ähnlich. Bei der innerhalb 1—2 Tagen nach dem Kalben auftretenden post partum-Paralyse wurden nur leicht gesenkte Serum-Mg-Werte gefunden. An 4 Fällen wird der auch hier günstige Einfl. der Injektion von Calciumborogluconat gezeigt. Weiter werden noch einzelne Fälle nicht ganz eindeutiger Erkrankungen beschrieben. (Veterin. Rec. **54**. 49—50. 24/1. 1942. Lincoln.) Junkmann

Theodore S. Evans und **Robert H. Jordan**, *Konzentrierte Leberextrakte in der Behandlung der perniciösen Anämie.* Es werden die Vorteile der Verwendung hoch konz. Leberextrakte hinsichtlich Wirtschaftlichkeit u. bequemer Zufuhr besprochen u. die klin. Ergebnisse an 40 Perniciosa-Fällen mit *Reticulogen*=extrem konz. Leberpräp. von Lilly a. Co. besprochen. 35 Kranke wurden 2—4 Jahre lang beobachtet, Kontrollfälle mit weniger konz. Extrakten wurden gleichfalls über diese Zeit hin beobachtet. 12 der Fälle waren vorher oral u. 12 mit weniger konz. Leberextrakten intra-

muskulär behandelt worden. Das rote Blutbild, der Hämoglobinspiegel u. neurale Symptome wurden laufend geprüft. Die Kranken konnten in den meisten Fällen ihre Tätigkeit fortsetzen bzw. zu ihr zurückkehren. Sie waren gegenüber akuten u. chron. Erkrankungen von einer Empfindlichkeit wie die übrige Bevölkerung. Der Preis ist nicht unerschwinglich u. die Zufuhr (1 ccm!) leichter als bei weniger konz. Präparaten. (Amer. J. med. Sci. 202. 408—16. Sept. 1941. Yale Univ., School of Med., Dep. of intern. Med.) Langecker

John E. Stoll, *Die Abkürzung der Geburt mit Syntropan.* Syntropan, das Phosphat des Tropasäureesters des 3-Diäthylamino-2.2-dimethylpropanols, hat atropinartiges pasmolyt. Wrkgg. ohne die unerwünschten Nebenwrkgg. des Atropins. Es wird die Verwendung bei der Geburt begründet. Die Wrkg. auf die Geburtszeit in einer Serie von 34 Fällen wird im Vgl. mit 26 unbehandelten gezeigt. Über weitere 102 Fälle wird berichtet. Syntropan vermag die Geburt abzukürzen (oral, 2 Tabletten je 50 mg). (Amer. J. Obstetr. Gynecol. 42. 473—76. Sept. 1941. Chicago.) Langecker

David F. Opdyke, *Das Überleben von Hunden während eines Verblutungsschocks unter Neosynephrinbehandlung.* Zwölf Hunde wurden dem Verblutungsschock ausgesetzt. Die Hunde wurden verblutet, bis der Blutdruck auf 50 mm fiel, u. dieser Druck wurde annähernd 90 Min. festgehalten. Am Ende dieser Periode wurde der Blutdruck durch Ablassen von mehr Blut auf 30 mm erniedrigt oder der spontane Abfall eintreten gelassen. *Neosynephrin* wurde als drucksteigernde Substanz wegen ihrer protrahierten Wrkg. ausgewählt u. in Lsgg. 1: 5000 3 Min. nach Absinken des Blutdrucks auf 30 mm in einem Tempo infundiert, welches den Blutdruck zwischen 50 u. 75 mm erhielt. Nach Beendigung der Infusion nach 34—45 Min. wurde den Hunden ihr Eigenblut rückinfundiert. 8 Hunde starben an Schock u. einer erholte sich von der Behandlung, während 3 Hunde am Versagen des Herzens schon während der Neosynephrinperiode starben. Im Mittel überlebten die Hunde 13,4 Stdn. gegenüber 5,3 Stdn. in einer Kontrollserie. Es wird angenommen, daß die periphere Schädigung infolge der vermehrten Vasokonstriction durch eine Zunahme der Durchblutung in den vitalen Zentren kompensiert wird, so daß eine verlängerte Überlebenszeit resultiert. Immerhin ist die Verwendung von drucksteigernden Substanzen während einer Periode schweren Unterdrucks kontraindiciert wegen der Gefahr einer direkten oder indirekten Myocardschädigung. Es ist daher vom therapeut. Standpunkt aus die Verwendung drucksteigernder Stoffe in der Schockbehandlung fragwürdig. (Amer. J. Physiol. 142. 576—80. Nov. 1944. Ohio, Cleveland, Western Reserve Univ. Med. School, Dep. of Physiology.) Langecker

Robert Hegner, Evaline West, Mary Ray und **Marian Dobler,** *Ein neues wirksames Mittel gegen Vogelmalaria. Äthoxyapocupreindihydrochlorid* ist weniger giftig als Chinin. Es erwies sich als wirksam bei der Infektion von Enten mit Plasmodium lophurae, von Tauben mit Plasmodium relictum u. von Kanarienvögeln mit Plasmodium cathemerium. Die Wrkg. war ziemlich gleich gut bei intravenöser, intraperitonealer u. intramuskulärer Anwendung, schließlich auch bei oraler Gabe nicht schlecht. Optimale Gabe bei Enten 0,2 mg je g u. 0,45 mg je g bei Tauben u. Kanarienvögeln. (Amer. J. Hyg. 33. Sect. C. 101—11. Mai 1941. Baltimore, Johns Hopkins Univ., School of Hygiene and Public Health, Dep. of Protozoology.) Junkmann

E. R. Boland und **G. A. M. Lintott,** *Ergebnisse der Behandlung der Rhinorrhöe durch Injektion von Proteinextrakten.* Spezif. Desensibilisierung bei einer Reihe von Patienten mit allerg. Rhinitis hatte keinen besseren Erfolg als an einer Kontrollserie ähnlicher Patienten applizierte Injektionen von NaCl-Lösung. (Guy's Hospital Rep. 89. ([4] 19). 108—11. Jan. 1939. London, Guy's Hosp.) Junkmann

D. Maksić, *Ein Beitrag zur Verträglichkeit des Phenothiazins bei erschöpften und anämischen Pferden.* Bei abgemagerten, erschöpften u. anäm. Tieren wirkt Phenothiazin in einer Dosis von 0,1—0,2 g/kg als Blutgift. Man muß das Mittel daher in kleineren Dosen, am besten in Kombination mit einem blutbildenden Mittel geben, um die wurmtötende Wrkg. ohne nennenswerten Erythrocytenzerfall zu erreichen. (Tierärztl. Z. 1944. 37—38. Dez. Hannover, Tierärztl. Hochschule, Med.-forens. Klinik.) Gehrke

Edward C. Thompson und **James B. Gillespie,** *Zahnfleischhyperplasie nach Dilantinbehandlung und Gingivektomie als Korrektion.* Nach kurzer Besprechung der Dilantinnebenwrkgg. wird über 2 Fälle von Zahnfleischhypertrophie nach Anwendung von Dilantin zur Behandlung von Epilepsie berichtet. Bei einem genauer geschilderten Fall wurde nach erfolglosen Behandlungsverss. mit Chromsäure, H_2O_2 u. Röntgenstrahlen in mehreren Sitzungen die Entfernung des hypertroph. Zahnfleisches vorge-

nommen. Rasche Heilung u. gutes Endresultat. (J. Amer. dental Assoc. **28**. 1613—15. Okt. 1941. Urbana, Ill., Carle Hosp. Clinic., Dep. of Dental Surgery and Pediatrics.) Junkmann

Virger Carlström und **Olle Lövgren**, *Die Behandlung chronischer Polyarthritis mit Adenosintriphosphorsäure.* Verss. mit einem Adenosintriphosphorsäurepräp. aus Hefe. Es lagen mehrere Zubereitungen vor, die sich trotz gleicher analyt. Daten therapeut. verschieden wertvoll erwiesen. Während gewöhnliche Muskeladenylsäure in früheren Verss. sich nur bei intravenöser Injektion als wirksam bei chron. Polyarthritis erwiesen hatte, war die *Adenosintriphosphorsäure* auch bei intramuskulärer Injektion wirksam. Gegeben wurden täglich 2 ccm einer Lsg., die einer 1%ig. Muskeladenylsäurelsg. äquivalent war. Besserungen traten im Lauf weniger Tage ein u. schritten dann meist rasch fort. Es werden 17 Fälle eingehend beschrieben. Sek. Gelenkveränderungen wurden nicht beeinflußt. Die Adenosintriphosphorsäure war deutlich besser wirksam als die früher untersuchte einfache *Muskeladenylsäure.* Es wird versucht, die Wrkg. durch einen Einfl. auf den Kohlenhydratstoffwechsel zu erklären. In diese Richtung deuten durchgeführte Bestimmungen von Brenztraubensäure u. Citronensäure vor u. nach der Adenosintriphosphorsäurebehandlung, die nach Glucosebelastung vorgenommen wurden. Auch beim Hund u. beim Rind konnten Arthritiden erfolgreich mit Adenosintriphosphorsäure behandelt werden. (Acta med. scand. **115**. 568—86. 9/12. 1943. Stockholm, Veterinärhochschule, Med. Klinik, u. Stocksund, Zentrallazarett, Med. Abtlg.) Junkmann

Kurt Oxenius, *Der Kalkstoß, ein neues Kinderheilverfahren.* Durch eine Zufallsbeobachtung, bei der statt der üblichen 3 Tabletten *Calcipot* von der $2^1/_2$ jährigen Patientin auf einmal 30 Tabletten eingenommen worden waren, ergab sich die Unschädlichkeit derart hoher Gaben von Calcipot u. eine überraschende Wirksamkeit beim Stottern. Diese Wrkg. bestätigte sich bei weiteren daraufhin systemat. mit einem „Kalkstoß" behandelten Fällen von Stottern. Auch bei kindlichem Asthma wurden Erfolge von mehreren Monaten Dauer u. bei Wiederholung der Stoßbehandlung Dauererfolge erzielt. Beim Erwachsenen versagte diese Behandlungsform. Keine Wrkg. bei Epilepsie, wohl aber bei 4 Fällen von Narcolepsie Beruhigung. Auch die verschied. Neuropathien des Kindesalters (Migräne, Onanie, Zähneknirschen, Nesseln, Tick, Heuschnupfen, initiale Fieberkrämpfe, reine Aufregungszustände, Spasmophilie) kommen als Indikationen in Frage. Der Juckreiz bei Ekzemen bildet ein dankbares Anwendungsgebiet. Gegenindikationen bilden Herzschäden. Der Zuckergeh. der Tabletten führte einmal zu Durchfall. (Med. Z. **1**. 91—92. Dez. 1944. Chemnitz.) Junkmann

Walter E. Lee und **Jonathan E. Rhoads**, *Der gegenwärtige Stand der Tanninmethode zur Behandlung von Verbrennungen.* Das Für u. Wider der Tanninbehandlung der Verbrennungen wird krit. besprochen. Es steht außer Zweifel, daß die Tanninbehandlung schmerzlindernd wirkt u. daß sie bei Verbrennungen 2. Grades die Infektion verhindert, während sie bei solchen 3. Grades den Eintritt der Infektion nur verzögert, gelegentlich sogar ein Übergreifen der Infektion auf Stellen 2. Grades unter dem Schorf begünstigen kann. Die Toxämie wird nicht verhindert, ja die Resorption des Tannins kann sogar ihrerseits zu Leberschädigung führen. Der Plasmaverlust nach außen wird bei Verbrennungen 2. Grades vermindert, der Plasmaverlust in die Gewebe bei schwereren Verbrennungen wird jedoch nicht aufgehoben. Eine Steigerung der Mortalität durch die Tanninbehandlung konnte beim Menschen nicht nachgewiesen werden. Es scheint nach Statistiken der Literatur eine gewisse Senkung der Mortalität durch die Tanninmeth. erzielt zu werden. Da jedoch durch neuere Methoden (*Sulfonamide*) die Injektion leichter u. sicherer beherrscht wird, scheint es, als ob die Tanninmeth. nach u. nach durch diese neueren Verff. verdrängt werden wird. (J. Amer. med. Assoc. **125**. 610—12. 1/7. 1944. Philadelphia, Pa.) Junkmann

Svend Selsø, *Die Behandlung chirurgischer Blutungen mit Thrombin* (*Hämoclaudan Leo.*) Zur Behandlung von postoperativen Blutungen, z. B. nach Inzisionen, Uterusausschabungen, Prostataresektionen u. dgl., hat sich eine Lsg. von gereinigtem Thrombin (*Hämoclaudan* Leo) gut bewährt. Eine tox. Wrkg. des Mittels oder Wundinfektionen wurden nicht beobachtet. Die Lsg. ist ohne Wrkg. bei arteriellen u. Höhlenblutungen. Sie darf nicht injiziert werden, weil sie intravasculäre Thrombenbldg. veranlassen kann. (Nordisk Med. **19**. 1314—18. 7/8. 1943. Kopenhagen, Bispebjerg Hospitals Abtlg. D.) Gehrke

H. Brieger, *Die Behandlung der Ruhr des Säuglings- und Kindesalters mit Sulfadiazin, zugleich ein Beitrag zur Einwirkung der Ruhr auf das weiße Blutbild und seine Beeinflußbarkeit durch die Sulfonamide.* 28 mittelschwer u. schwer an Ruhr erkrankte

Kinder wurden mit Sulfadiazin (*Pyrimal* Schering) erfolgreich behandelt. Das Präp. verdient wegen seiner besseren Verträglichkeit bei mindestens gleicher Wirkungsstärke in der Praxis den Vorzug vor dem Sulfapyridin. Unter der Behandlung kehren die der Schwere der Krankheit entsprechenden Veränderungen des weißen Blutbildes, gekennzeichnet durch eine starke Steigerung der Leukocytenzahl, zur Norm zurück, was aber 3—6 Tage dauert. Doch genügen selbst schwache Reize entzündlicher Art, um eine erneute starke Veränderung des Blutbildes hervorzurufen. (Z. Kinderheilkunde 64. 320—38. 8/7. 1944. Rostock, Univ., Kinderklinik.) Gehrke

Schröder, *Die Azoanginbehandlung bei Anginen und Kinderkrankheiten.* Das *Azoangin* der Firma Pharm. Fabrik Dr. Aubold u. Bartsch, Liegnitz, ist eine Verreibung des Farbstoffes *Azohel = 2.4-Diaminoazobenzolmonohydrochloridcitrat* in Milchzucker. Tabletten zu 0,05 g. Zur Therapie werden die Tabletten in W. gelöst getrunken. Bei Anwendung bei Angina, abszedierenden Anginen, Grippe tritt rasche Entfieberung ein. Bei Masern, Scharlach u. Diphtherie schwanden die Rachenerscheinungen sehr rasch, die Krankheitsdauer war auffallend kurz bei rascher Entfieberung; bei Diphtherie daneben Serumbehandlung. Nebenerscheinungen wurden mit Ausnahme eines Falles einer leichten Nephritis nicht beobachtet. (Münchener med. Wschr. 91. 469—70. 22/9. 1944. Neustadt i. Schwarzwald, Städt. Krankenhaus.) Gehrke

R. R. Hughes, *Neurologische Komplikationen bei Serum- und Vaccinetherapie.* Beschreibung einiger Fälle, bei denen nach Behandlung mit Tetanustoxoid u. T. A. B-Vaccine neurit. Komplikationen auftraten. (Lancet 247. 464—67. 7/10. 1944.) Gehrke

R. Gonin, *Periarterielle Injektionen von Novocain bei einem Falle eines Beingeschwürs, das sich auf einer Narbe entwickelt hatte.* Ein sehr schmerzendes Geschwür am Bein, das auf Basis einer varikösen Erkrankung der Vena saphena entstanden war, konnte durch periarterielle Injektion von 10 ccm einer 0,5%ig. Lsg. von Atoxicocain in die Arteria femoralis rasch schmerzfrei gemacht u. nach Wiederholung der Behandlung nach 1 Woche am 9. Tag vollständig geheilt u. vernarbt aus der Klinik entlassen werden. (Schweiz. med. Wschr. 74. 1171—73. 11/11. 1944. Lausanne, Univ., Dermatolog. Klinik.) Gehrke

L. Helg, *Achromie und Photodyn. Photodyn* ist das Hämatoporphyrin Nencki. An der gesunden oder achrom. Haut hat es unbestrahlt keine chromogene Wirkung. Bei 2 Fällen von Achromie war UV-Bestrahlung ohne Photodyn ohne chromogene Wirkung. Bestreicht man jedoch die achrom. Hautstellen mit einer 10—20%ig. öligen Lsg. von Photodyn, so stellt sich bei der Actinotherapie eine n. Pigmentbldg. ein. An der gesunden Haut bildet sich nach intracutaner Photodyninjektion u. UV-Bestrahlung eine sehr stabile Überpigmentierung aus, die einer cutanen Porphyrie vergleichbar ist. Auch eine mit Phototherapie kombinierte As-Behandlung eignet sich bei Leukopathien. (Schweiz. med. Wschr. 74. 1173—76. 11/11. 1944. Montreux.) Gehrke

R. C. G. Hancock, *Nicotinsäure bei der Behandlung der Stuttgarter Krankheit.* Bericht über den Fall eines 10 Jahre alten Terriers, der durch einmalige Injektion von 50 mg Nicotinsäure (*Pelonin,* Glaxo Laboratories) u. Mundspülungen mit verd. Formaldehyd geheilt wurde. (Veterin. Rec. 54. 115. 14/3. 1942. Beaconsfield.) Junkmann

Harold K. Moss und **Louis G. Herrmann,** *Anwendung von Chinin zur Erleichterung von „Nachtkrämpfen" in den Extremitäten.* Angeregt durch die Erfolge der Chininbehandlung bei Myotonia congenita u. Myotonia atrophica haben Vff. Chinin (0,2 bis 0,4 g) bei nächtlichen Extremitätenkrämpfen versucht. Von 15 Fällen werden 4 eingehend geschildert. Die häufig prompte Beseitigung des Anfalls, sowie die Unwirksamkeit einer Scheinbehandlung sprechen für die Wirksamkeit der Chininmedikation. (J. Amer. med. Assoc. 115. 1358—59. 19/10. 1940. Cincinnati, Dep. of Internal Med., and Dep. of Surgery, Vascular Disease Clinic, and Cincinnati General Hosp.) Junkmann

Stephen P. Mallett und **C. Burns Foley,** *Dilantin bei Epilepsie.* Kurze zusammenfassende Darst. der Epilepsiebehandlung unter besonderer Berücksichtigung der Behandlung mit Dilantin. Die Prüfung an 1000 Patienten, die auf anderweitige antiepilept. Behandlung nicht ansprachen, ergab 58% volle, 27% deutliche, 5% mäßige Erfolge u. 10% Mißerfolge. Die Tagesgaben variierten von 0,2—0,6 g. Als Nebenwrkgg. wurden beobachtet: Schwindel, Ataxie, Tremor, unsicheres Sehen u. geringe Nausea in 15%, leichtere Dermatitiden in 10% der Fälle u. bei 50% der Fälle eine erhebliche hyperplast. Gingivitis mit mäßiger Neigung zu Blutungen, verbunden mit gastrointestinalen Störungen. Auch eine tödliche Magenblutung ereignete sich. *Vitamin C*-Zufuhr scheint die Zahnfleischerscheinungen zu mildern, bzw. weitgehend zu verhüten. Trotz der Nebenwrkgg. wird Dilantin als das derzeit beste Antiepilepticum betrachtet,

sofern die Behandlung mit ausreichender Überwachung u. Sorgfalt durchgeführt wird. (Amer. J. Orthodontics oral Surg. 27. 634—36. Nov. 1941. Boston, Mass., City Hosp., Chelsea, Mass., Old Soldier's Home and Northampton, Mass., Cooley-Dickinson Hosp.) Junkmann

Daniel C. Darrow, *Die Pharmakopöe und der Arzt. Die Behandlung der Dehydratation, Acidosis und Alkalosis.* Nach eingehender Darst. der Physiologie der Elektrolyte u. des W.-Haushalts werden die zur Beseitigung von Störungen zur Verfügung stehenden Mittel besprochen: physiol. NaCl-Lsg., interstitielle NaCl-Lsg. (0,65% NaCl, 0,25% $NaHCO_3$, 0,18% KCl), Lactatringerlsg., Dextroselsg., Akaziengummilsg. u. die Transfusion von Serum, Blut oder Plasma. Die Anwendung dieser Mittel in den besonderen Indikationen (Durchfälle, diabet. u. nichtdiabet. Koma, Nephritis, Erbrechen, Verbrennungen, traumat. Schock, Addisonsche Erkrankung u. Hitzeschäden) wird besprochen. (J. Amer. med. Assoc. **114**. 655—60. 24/2. 1940. New Haven, Conn., Yale Univ., School of Med., Dep. of Pediatrics.) Junkmann

A. H. Wheeler und **W. J. Nungester,** *Die Wirkung von Atropinsulfat auf den Verlauf der Infektion durch Influenzavirus.* Mäuse wurden intranasal mit dem Influenzavirus A geimpft; das Atropin (1 mg) wurde intraperitoneal beigebracht. Nach 10 Tagen wurden die überlebenden Tiere untersucht. Wurde Atropin 12 Stdn. vor der Impfung gegeben, so trat keine Wrkg. ein; bei einer Verabfolgung von Atropin 15 Min. bis 6 Stdn. vor der Impfung erlagen weniger Mäuse der Infektion. Atropin, 5 Min. nach der Infektion gegeben, hatte keine Wrkg. auf den Verlauf der Infektion. (Science [New York] [N. S.] **100**. 523—24. 8/12. 1944. Michigan, Univ.) Rothmann

A. H. Morse und **I. C. Rubin,** *Die pharmakodynamischen Wirkungen gewisser oxytocischer Mittel auf die Tubenkontraktionen beim Rhesusaffen.* Rhesusaffen erhielten CO_2-Insufflationen durch die Cervix uteri (60 ccm in 3—4 Min.). Registriert wurde der Druckanstieg im Uterus, der durch Tubenkontraktionen ausgelöst wird. Der Uterus stört dabei nicht durch eigene Kontraktionen. Die Verss. wurden in Pentobarbitalnarkose ausgeführt. *Pituitrin* bewirkte mit einer Latenz von 2 Sek. bis 2 Min. Druckanstieg von verschied. Höhe u. wechselnder Dauer. Beziehungen von Ausmaß u. Dauer der Wrkg. zur Phase des Zyklus waren nicht zu erkennen. Die Dauer der Rk. variierte von 3—26 Minuten. Wenige analoge Verss. mit *Thymophysin* u. *Ergotrat.* (Surgery, Gynecol. Obstetr. **71**. 620—23. Nov. 1940. New Haven, Conn., Yale Univ., School of Med., Dep. of Obstetr. and Gynecol. u. New York.) Junkmann

Simon S. Rubin, Abe L. Aaronson, Morris A. Kaplan und **Samuel M. Feinberg,** *Kaliumsalze bei der Behandlung der Pollinosis.* Vff. konnten sich in Verss. an einer größeren Anzahl von Patienten nicht von einer günstigen Wrkg. der Verordnung von Kaliumsalzen bei Heufieber überzeugen. Verwendet wurden Gaben von 1 bzw. 2 g von *Kaliumchlorid* oder *Kaliumgluconat.* (J. Amer. med. Assoc. **114**. 2359—60. 15/6. 1940. Chicago, Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Med. u. Univ. of Illinois, Coll. of Med.) Junkmann

C. Wesley Eisele, *Rolle der Alkalitherapie beim peptischen Ulcus bei der Bildung von Harnsteinen.* Die übliche Alkalitherapie pept. Ulcera erhöht das spezif. Gewicht des Harns u. macht seine Rk. alkalisch. Damit ist die Gefahr der Nierensteinbldg. gegeben. Es wurde daher untersucht, ob unter den Patienten mit Nieren- u. Urethersteinen, die sich während der Jahre 1927—1939 in den Kliniken von Chicago behandeln ließen, bes. häufig pept. Ulcera in der Anamnese zu finden waren. Unter 223 110 Kranken waren 505 Kranke mit Nieren- u. Urethersteinen, davon 343 männlich u. 162 weiblich. Das Alter der Kranken schwankte von 16—76, durchschnittlich war es 42,3 Jahre. Unter den Steinpatienten waren 8,5% mit Ulcus in der Vorgeschichte. Die Ulcusbeschwerden gingen der Steinerkrankung zeitlich voran (6 Wochen bis 25 Jahre, durchschnittlich 8,3 Jahre). Die vorangegangene Behandlungsdauer wegen Ulcus bewegte sich zwischen 1 Monat u. 8 Jahren, durchschnittlich 2 Jahren. Außer den 43 Kranken mit Harnsteinen u. Ulcusanamnese wurden noch 13 weitere Patienten (2,6%) ermittelt, die wegen verschied. intestinaler Beschwerden vor Auftreten der Steinerkrankung mit Alkalien behandelt worden waren. Es kann somit bei insgesamt 11,1% der Fälle vorangegangene Alkalitherapie eine Rolle bei der Steinbldg. gespielt haben. Es wird eingehend erörtert, ob der Alkalibehandlung als solcher oder anderen Erklärungsmöglichkeiten des Zusammenhanges zwischen Ulcus u. Urolithiasis der Vorzug zu geben ist. Vf. entscheidet sich dafür, der Alkalibehandlung eine wesentliche Rolle bei der Steinbldg. zuzuerkennen. (J. Amer. med. Assoc. **114**. 2363—66. 15/6. 1940. Chicago, Univ., Dep. of Med.) Junkmann

D. Danielopolu, *Die Rolle des Acetylcholins bei der Entstehung des anaphylaktischen Asthmas. Vorbeugende und heilende Behandlung des Anjalles mit Atropin in parasym-*

pathisch hemmenden Dosen. In früheren Arbeiten war die Anschauung entwickelt worden, daß der anaphylakt. Schock durch eine plötzliche u. intensive Bldg. von Acetylcholin in den Geweben entsteht. 1936 konnte an Fällen von Asthma, die täglich mit Atropin behandelt wurden, das Auftreten von Anfällen verhindert werden. Atropin ist nicht imstande, in parasympath. bremsenden Dosen die Antikörperbldg. bzw. den Schock zu unterdrücken. Kleine Dosen begünstigen den Schock, in kleinen Dosen ist Acetylcholin amphomimet., hingegen in großen Dosen verhindert es die Acetylcholinwrkg., u. das sind die Dosen, die den Schock verhindern. Bei Asthmatikern u. bei Tieren im Schock wurden dieselben Erfolge erzielt; Bei der antiphylakt. Behandlung werden per os 2—3 mg Atropinsulfat täglich ansteigend bis auf 4—5 mg gegeben. Es tritt Gewöhnung ein, u. man kann die Dosis bis auf 1 cg/Tag steigern. Diese Behandlung hat sich in mehreren Fällen von Asthma bewährt. Bei der antiparaphylakt. Behandlung wird intravenös in 2 Injektionen im Intervall von 10—15 Min. $^1/_2$—$^3/_4$ mg Atropinsulfat injiziert, im Bedarfsfall eine 3. Injektion, u. zwar vor der Seruminjektion. Dieses präventive Vorgehen soll nur selten angewendet werden, weil man den Moment des Auftretens eines Anfalls nicht kennt. (Bull. Acad. Méd. **127**. 341—44. 1/8. 6. 1943. Bukarest.) Langecker

Robert H. Williams und **Grosvenor W. Bissell**, *Thiouracil bei der Behandlung der Thyreotoxicose.* Bei neun Kranken mit ausgeprägter Thyreotoxicose führte mehrwöchige Behandlung mit Thiouracil zu erheblicher Senkung des gesteigerten Grundumsatzes u. zu Verschwinden der thyreotox. Erscheinungen. In den ersten drei Wochen wurden täglich 1—1,2 g gegeben. In den folgenden drei Wochen wurde die tägliche Menge allmählich auf 0,2—0,4 g vermindert. (Science [New York] [N. S.] **98**. 156—58. 13/8. 1943. Boston, Harvard Medical School, Dep. of Medicine and Boston City Hosp., Thorndike Memorial Labor.) Zipf

Arthur W. Stillians, *Die Pharmakopöe und der Arzt. Die Therapie des Pruritus.* Nach kurzen Angaben über die möglichen Ursachen des Pruritus werden die Behandlungsmöglichkeiten, bes. im Hinblick auf die Verwendung offizineller Heilmittel eingehend besprochen. (J. Amer. med. Assoc. **114**. 1627—32. 27/4. 1940. Chicago.) Junkmann

Florence B. Seibert, *Geschichte der Entwicklung des gereinigten Proteinderivates Tuberkulin.* Vf. gibt einen kurzen Überblick der Arbeiten seines eigenen Arbeitskreises, die zur Isolierung eines kryst. Proteins aus Tuberkelbacillenkulturen auf künstlichen eiweißfreien Nährböden geführt haben. (Amer. Rev. Tubercul. **44**. 1—8. Juli 1941. Philadelphia, Pa., Univ., Henry Phipps Inst.) Junkmann

Florence B. Seibert und **John T. Glenn**, *Tuberkulin, ein gereinigtes Proteinderivat. Herstellung und Analysen einer großen Menge als Standard.* (Vgl. vorst. Ref.) Menschliche Tuberkelbacillen vom Stamm DT wurden in 1 Liter-Flaschen in 200 ccm des synthet. Nährbodens von Long (Asparagin 5, Ammoniumcitrat 5, saures Kaliumphosphat 3, Na_2CO_3 wasserfrei 3, NaCl 2, $MgSO_4$ 1, Ferriammoniumcitrat 0,05, Glycerin 50, W. ad 1000) 8—10 Wochen kultiviert, durch Hitze abgetötet u. dann in den Kühlraum verbracht, woselbst alle weiteren Manipulationen vorgenommen wurden. 530 Liter Kulturfiltrat kamen zur Verarbeitung. Die erste Konzentrierung erfolgte durch Ultrafiltration, wobei 11,9 Liter Filtrat mit 0,7—1,3% Protein erhalten wurden. Nach Sterilfiltration wurde jede Charge im gefrorenen Zustand getrocknet. Die gesammelten Trockenpräpp. wurden in 4 Liter Pufferlsg. aufgelöst u. durch Halbsättigung mit mit Dinatriumphosphat neutralisiertem Ammoniumphosphat gefällt. Die Fällung wurde nach Wiederauflösen wiederholt. Auflösen u. Wiederfällen erfolgte 6—8 mal. Schließlich wurden 9,3 Liter Lsg. mit 113 g Protein erhalten. Sie wird ultrafiltriert, sulfatfrei gewaschen. Nach Sterilfiltration wurde auf Ampullen verteilt u. im gefrorenen Zustand getrocknet. Das Prod. enthielt 1,2% Nucleinsäure u. 5,9% Polysaccharid. Aus der Sedimentationsgeschwindigkeit ergab sich ein Mol.-Gew. von 10500, demnach weniger, als bei früheren Darstellungen der gereinigten Proteine gefunden wurde. Das elektrophoret. Verh. wird beschrieben u. mit dem Verh. früherer Präpp. verglichen. Mindestens 2 Komponenten sind hier nachweisbar. Schließlich werden die biolog. u. antigenen Eigg. des Präpp. bestimmt u. mit den Eigg. früherer Herstellungen verglichen. (Amer. Rev. Tubercul. **44**. 9—25. Juli 1941. Junkmann

Harris Perlman, Herman Brown, George W. Raiziss und **Anna Rule**, *Chemotherapie der experimentellen Tuberkulose.* Meerschweinchen wurden mit virulenten bovinen Tuberkelbacillen infiziert u. anschließend der Behandlung mit verschied. Stearoptenen, verschied. alkylierten u. halogenierten Phenolen u. verschied. Aminosäuren unterworfen. Einen gewissen Erfolg hatte die Anwendung von 5%ig. *Thymol, Menthol, Eucalyptol* oder *Zimtaldehyd* subcutan. Der Verlust wurde gemildert, die Lebensdauer etwas ver-

längert, der Bacillennachw. erschwert. Noch deutlicher wirkten einzelne Kombinationen dieser Mittel. Die Alkylphenole u. ihre Halogenderivv. hatten keine kurative Wirkung. Untersucht wurden: Monochlorisoamylthymol, Monobrom-(1-äthylpropyl)-m-kresol, Isoamylthymol, Menthylthymol, (1-Äthylpropyl)-β-naphthol. Ebensowenig waren einige Aminosäuren (Cystin, Asparagin, Glykokoll, Alanin) wirksam. (Amer. Rev. Tubercul. 44. 83—91. Juli 1941. Philadelphia, Pa., Res. Inst. of Cutaneous Med.)
Junkmann

K. I. Melville und **R. L. Stehle**, *Chemotherapie bei experimenteller Tuberkulose.* In Verss. an mit humanen Tuberkelbacillen (Stamm H 37 R. V.) intraperitoneal infizierten Meerschweinchen werden 97 verschied. chem. Verbb. auf ihre curative Wrkg. geprüft. Bei folgenden 14 fanden sich lebensverlängernde Wrkgg., jedoch keine Heilwrkgg.: *p-Aminophenol, p-Äthylanilin, p-Chloranilin, p-Aminophenylhexyläther, p-Aminobenzoesäureäthylester, 2.4-Dichloranilin, p-N-Äthylaminophenol, 3-Chlor-4-oxyanilin, 2-Chlor-4-oxyanilin, 2-Chlor-5-oxyanilin, 2-Oxy-3-chloranilin, Promin, Rodilon* u. *Sulfathiazol.* Für alle 97 untersuchten Verbb. wird für orale u. subcutane Darreichung die Dosis maxima tolerata u. minima letalis mitgeteilt. In Tabellenform werden Dosierung u. Behandlungstechnik u. der Vgl. mit den unbehandelten Kontrollen ebenfalls für alle untersuchten Stoffe dargestellt. (Canad. J. Res., Sect. E 22. 95—121. Dez. 1944. Montreal, McGill Univ., Dep. of Pharmacol.)
Junkmann

Homer H. Cherry, *Symptomatische Behandlung der Intestinaltuberkulose mit Trasentin.* 8 Fälle von mit Darmtuberkulose komplizierten Lungentuberkulosen wurden mit Trasentin (morgens u. abends 150 mg) u. Enteritisdiät behandelt. Bei 5 wurde vollkommene, bei 2 erhebliche u. bei 1 leichte Besserung der Beschwerden beobachtet. Die Röntgenunters. ergab Wiederkehr der Haustrierung u. Red. der Motilität fast bis zur Norm bei einem Fall, nach 6 u. 24 Stdn., red. Motilität nach 6 u. 24 Stdn. bei 2 Fällen, red. Motilität nach 6 Stdn. bei 1 Fall u. keine Änderung von Haustrierung u. Motilität bei 2 Fällen. Die Differenz zwischen der subjektiven Besserung u. den röntgenolog. Befunden wird dadurch erklärt, daß 4 Fälle von hyperplast. Typ waren, bei dem die Verdickung der Darmwand nicht behoben werden kann. Nebenwrkgg. wurden nicht beobachtet. (Amer. Rev. Tubercul. 42. 138—45. Juli 1940. Paterson, N. J., Valley View Sanatorium.)
Junkmann

W. Jadassohn, *Zur Wirkung von Chrysarobin auf die Haut.* Das zur Psoriasisbehandlung verwendete Chrysarobin bewirkt nach Verss. an Meerschweinchen starke Akanthose mit Hyperkeratose. Dadurch wird die sonst durch den Stoff ausgelöste Entzündung verhindert. Zur Erzeugung der Akanthose u. Hyperkeratose genügen schon Dosen, die an n. Haut noch keine Entzündungserscheinungen hervorrufen. (Schweiz. med. Wschr. 74. 1143—45. 4/11. 1944. Zürich, TH, Biochem. Labor.)
Gehrke

M. H. French und **A. H. Milne**, *Einige Stoffwechselstörungen beim Haustier nach Injektion von 4.4'-Diamidino-1.5-diphenoxypentan.* Bei Verss. an Rindern starben einige der mit 2 mg je kg 5 mal wöchentlich intravenös behandelten Tiere. Hypoglykämie kam dabei nicht zur Beobachtung. Beim Schaf verursachte die Injektion von 10 oder 20 mg je kg Schock u. Tod, ebenfalls ohne Hypoglykämie, jedoch mit durch Anstieg des Blutharnstoffs bzw. der Blutaminosäuren nachgewiesener Nieren- bzw. Leberschädigung. Ziegen erhielten 15 mg je kg intravenös. Dabei konnte akut Tod im Schock eintreten. Bei den Überlebenden wurde zu verschied. Zeiten nach der Injektion nach der Tötung eine Unters. der Organe vorgenommen. Dabei fanden sich schlaffes Herz u. Kongestion in den großen Venen u. im Splanchnicusgebiet u. gelegentlich Zeichen von Nierenschädigung. Subcutane Injektion von 10—15 mg an der Ziege bewirkte, wenn auch nicht regelmäßig, lokale Infiltrate ohne allg. u. Stoffwechselstörungen. Veränderungen des Zuckers, des Harnstoffs u. der Aminosäuren im Blut fehlten in diesen Fällen. (Veterin. Rec. 53. 413—16. 19/7. 1941. Mpwapma, Tanganyika Territory, Veter. Labor.)
Junkmann

Edward J. van Liere, David W. Northup und **J. Clifford Stickney**, *Die Wirkung von Sauerstoffmangel- und anämischer Anoxämie auf die Beweglichkeit des Dünndarms und der Einfluß eines für Adrenalin sensibilisierenden Stoffes.* Meth.: 1. Hundepärchen, Kohle per os zur Markierung, Cocain 10 mg i. v., Unterdruck in einer Kammer von 246,8 mm Hg für 30 Minuten. Kontrollhund kein Cocain, kein Unterdruck. In Ae.-Narkose Feststellung der Kohlepassage. 2. Ein Tier 3% Blut/Körpergewicht aus der Femuralis entnommen. 6 Stdn. später Kohle u. Cocain. Nach 30 Min. Feststellung der Kohlepassage, 3. wie bei 2. u. nachher Unterdruck wie in 1. für 4 Minuten. Weder Sauerstoffmangel noch Cocain haben einen deutlichen Effekt auf die Dünndarmmotilität. Eine Blutung entsprechend 3% Körpergewicht hingegen

verursacht eine signifikante Beschleunigung der Dünndarmmotilität. Mit Cocain vorbehandelte Tiere, die einer Sauerstoffmangelanoxämie ausgesetzt wurden, zeigten eine statist. signifikante Abnahme in der propulsiven Dünndarmbeweglichkeit. Wurden Hunde cocainisiert u. einer Blutung ausgesetzt, bewirkte die anäm. Anoxämie keine weitere Beschleunigung, sondern eher eine statist. signifikante Abnahme in der propulsiven Beweglichkeit. Die Ergebnisse werden folgendermaßen interpretiert: Cocain ruft eine synergist. Wrkg. mit der Sauerstoffmangelanoxie hervor, die sympath. Nerven werden gereizt, u. die Dünndarmmotalität nimmt ab. Cocain nach einer Blutung gegeben ruft einen synergist. Effekt mit den sympath. Nerven hervor, so daß während der anäm. Anoxie die Wrkg. der letzteren über der der parasympath. dominiert. Wurden Tiere ohne Cocain dem Sauerstoffmangel u. der Blutung ausgesetzt, verhindert der erstgenannte Typ der Anoxie mit Reizung der sympath. Nerven die Beschleunigung der propulsiven Dünndarmbewegung, wie sie gewöhnlich durch anäm. Anoxie allein ausgelöst wird. (Amer. J. Physiol. **142**. 615—20. Nov. 1944. Morgantown, West Virginia, Univ., School of Med., Dep. of Physiology.) Langecker

Hans Droschl, *Die Behandlung der chronischen Pyelitis durch Nierenbeckenspülungen mit Cibazol.* Bericht über 38 Fälle, bei denen Spülungen des Nierenbeckens mit 10%ig. *Cibazol*lsg. vorgenommen wurden. Es wurden 18 Heilungen u. 15 Besserungen erzielt. Sofort nach der Spülung wesentliche Linderung der Beschwerden, die auf die Spülung als solche u. weniger auf das Medikament zurückgeführt wird. Später verschwinden Eiter u. Bakterien. Allg. Anwendung von Sulfonamiden fand nicht statt. Voraussetzung für die Wirksamkeit der Behandlung ist das Fehlen einer Beteiligung des Nierenparenchyms. (Fortschr. Therap. **20**. 134—38. Mai/Sept. 1944. Graz, Univ., Chirurg. Klinik.) Junkmann

Leo P. Dolan, *Allergischer Tod infolge intravenöser Anwendung von Diodrast. Vorschlag für mögliche Verhütung.* Bei 65 jähriger Patientin mit Nierenkolik infolge Urethrastein trat nach Injektion von nur 3 ccm Diodrast trotz langsamer Injektion Tod durch Herz- u. Atemstillstand ein. Die Patientin hatte vor 20 Jahren an Bronchialasthma gelitten. Vf. schlägt vor, zur Prüfung der Patienten auf Überempfindlichkeit 1—2 ccm der Diodrastlsg. 10 Min. lang im Mund zu halten u. dann, sofern keine unerwünschten Erscheinungen auftreten, zu schlucken. Wenn dann innerhalb 30 Min. keine Erscheinungen auftreten, kann mit der intravenösen Injektion begonnen werden. Mit dieser Meth. wurden bei einem bekannten Fall schwerer Jodidiosynkrasie allerg. Schwellungen von Lippen, Zunge u. Gesicht ausgelöst, die erst durch wiederholte Epinephrininjektionen behoben werden konnten. Hauttesten mißt Vf. wenig prakt. Wert bei. (J. Amer. med. Assoc. **114**. 138—39. 13/1. 1940. Toledo, O.) Junkmann

Wm. D. McNally, *Akute Silicosis.* Krankengeschichte eines Falls akuter Silicose dritten Grades bei einem Arbeiter an einem Sandgebläse mit rascher Entstehung innerhalb weniger als 4 Jahren. (J. ind. Hyg. Toxicol. **23**. 45—49. Jan. 1941. Chicago, Ill., Rush Medic. Coll., Dep. of Med.) Langecker

W. H. A. Schöttler, *Bulgarische Viperngifte.* An 8 Toxinproben von Sandvipern verschied. bulgar. Fundorte wurde festgestellt, daß bei Schlangenbissen dieser Art eine Therapie mit den bisher verwendeten Schlangenseren nur wenig Wert hat. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. **126**. 187—89. 12/11. 1944. Berlin, Univ., Charité, Nervenklinik.) Gehrke

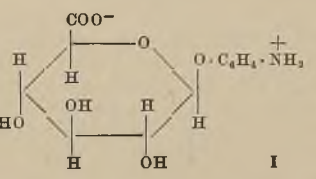
M. Rocha e Silva und **Hiram E. Essex,** *Die Wirkung tierischer Gifte (Schlangengift und Trypsin) auf das Bluthistamin von Meerschweinchen und Kaninchen.* Injiziert man Meerschweinchen Gift von *Crotalus atrox* u. kryst. *Trypsin*, so entsteht ein tödlicher Schock mit starker Hyperämie der Eingeweide, aber nur schwachem Lungenemphysem. Adronalektomie steigert das Emphysem, ist aber ohne Einfl. auf die viscerale Hyperämie. Injektionen von Crotalin u. Trypsin senken den Histamingeh. des Blutes. Diese Senkung ist ausgeprägt, wenn die Crotalinmenge (*Crotalus adamanteus*) den Tod des Tieres in 15—20 Min. herbeiführt; sie ist nur gering, wenn der Tod augenblicklich eintritt. Auch beim anaphylakt. Schock u. nach Trypsininjektion ist der Histamingeh. des Blutes ähnlich gesenkt. (Amer. J. Physiol. **135**. 372—77. 1/1. 1942. Rochester, Minn., Mayo Foundation, Div. of Exp. Med.) Gehrke

S. S. Kauvar, E. J. Henschel und **Abe Ravin,** *Toxische Reaktion, beruhend auf Amphetaminsulfat und seinem Analogon Dextroamphetaminsulfat.* Bei einem Patienten erfolgte auf Ingestion von *Amphetaminsulfat* (*Benzedrin*) wie auch von *d-Amphetaminsulfat* (*Dexedrin*) Ausbruch einer atyp. Dermatitis. (J. Amer. med. Assoc. **122**. 1073 bis 1074. 14/8. 1943. Denver.) Behrle

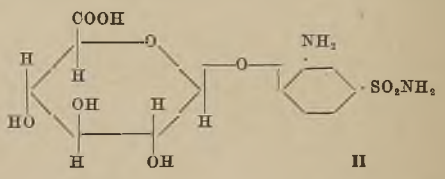
A. Fleckenstein, *Beitrag zum Mechanismus der experimentellen serösen Entzündung durch Allylformiat.* Bei Verss. mit Hefe, Froschhaut u. Lebergewebe im App. nach

Warburg wurde durch Zusatz von Allylformiat der Kohlenhydratumsatz sowohl in der aeroben wie in der anaeroben Phase stark betroffen u. Atmung u. Glykolyse mit der Zeit zunehmend gehemmt. Der O_2-Verbrauch der Zellen wird durch Allylverbb. im Gegensatz zu Monohalogenessigsäure bes. stark eingeschränkt. Die Allylvergiftung ist daher nicht in erster Linie ein physikal. Angriff auf die Permeabilität der Zellen, sondern ein chem. Angriff auf die Fermente des Kohlenhydratumsatzes. So lassen sich auch die serösen Entzündungsvorgänge erklären, die durch Allylverbb. verursacht werden. Nebennierenrindenhormon, Lactoflavinphosphorsäure u. Nicotinsäureamid, die den Kohlenhydratstoffwechsel der Zelle begünstigen, vermögen auch therapeut. die serösen Entzündungen nach Allylvergiftung günstig zu beeinflussen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 203. 151—70. 8/6. 1944. Würzburg, Univ., Pharmakol. Inst.) Gehrke

R. T. Williams, *Untersuchungen über Entgiftung.* XIII. Mitt. *Die Biosynthese von Aminophenyl- und Sulfonamidaminophenylglucuroniden im Kaninchen und ihre Wirkung auf Hämoglobin in vitro.* (Vgl. C. 1942. II. 2168.) o-Aminophenol wird aus dem Organismus in Verknüpfung sowohl mit H_2SO_4 wie mit Glucuronsäure ausgeschieden: beim Kaninchen nach Williams (Biochemic. J. 32. [1938.] 878; C. 1939. I. 721) zu 26—29% als Schwefelsäureester. Bei Verabreichung mit W. an Kaninchen mittels Magenrohr wurde jetzt in 25,5% Ausbeute *o-Aminophenylglucuronid*, $C_{12}H_{15}O_7N$ (I) erhalten, Plättchen (aus W.), die ohne zu schmelzen bei 300° sich schwarz färben, unlösl. in W., A. u. Ae. in der Kälte, wenig lösl. in heißem W., lösl. in Säuren u. Alkalien, $[\alpha]_D$ = —76,1° (0,1n HCl; c = 1). Analog lieferte die Verfütterung von m-Aminophenol, bei welcher Williams



I



II

(l. c.) 31—36% als Schwefelsäureester wiedererhalten hatte, ca. 22% *m-Aminophenylglucuronid*, $C_{12}H_{15}O_7N$ (inneres Salz wie I), Blättchen (aus W.), die sich bei 300° schwarz färben ohne zu schmelzen, $[\alpha]_D^{14}$ = —94° (0,08 nHCl; c = 0,95). Während Williams (l. c.) fand, daß 19—20% an p-Aminophenol beim Kaninchen sich als Schwefelsäureester ausscheiden, wurde in dieser Arbeit 8,4% an kryst. (neben nicht krystallin abgeschiedenem) hydratisierten *p-Aminophenylglucuronid*, $C_{12}H_{15}O_7N$, Nadeln mit 1 H_2O (aus W.), F. 213° Zers., unlösl. in kaltem W., Ae. u. A., $[\alpha]_D^{22}$ = —82,7° (0,1 nHCl; c = 1), gewonnen. Verfütterung von o-Aminophenol-p-sulfonamid ergab *2-Amino-4-sulfonamidophenylglucuronid*, $C_{12}H_{16}O_9N_2S$ (II), Platten mit 2,5 H_2O (aus W.), F. 150° Zers., fast unlösl. in W., unlösl. in A. u. Ae., $[\alpha]_D^{20}$ = —67,7° (in 1 Äquivalent Na_2CO_3 enthaltender Sodalsg.; c = 2). Entsprechend lieferte p-Aminophenol-o-sulfonamid *4-Amino-2-sulfonamidophenylglucuronid*, $C_{12}H_{16}O_9N_2S$, Platten mit 2,5 H_2O (aus W.), färbt sich rot bei 140°, schwarz bei 190°, schmilzt nicht bis 300°, fast unlösl. in W., unlösl. in A. u. Ae., $[\alpha]_D^{21}$ = —76,9° (in W. als Mono-Na-Salz; c = 1). — o- u. p-Aminophenylglucuronid sowie weniger stark die beiden Aminosulfonamidophenylglucuronide wandeln Hämoglobin in Methämoglobin in vitro um. (Biochemic. J. 37. 329—33. Sept. 1943. Liverpool, Univ.) Behrle

A. Forbes Ritchie, *Senfgasverbrennungen und Behandlung.* Eine Hündin wurde durch einen Unfall bei einer Gasdemonstration mit fl. Senfgas verletzt. Sie konnte erst 8 Min. nach dem Unfall eingefangen u. mit Seife, W. u. *Antigassalbe No. 2* behandelt werden. Trotzdem traten Verbrennungen auf. Verbände mit 1 : 1000 *Euflavin* u. tägliche Injektionen von 2 ccm *Soluseptasin* beseitigten zwar die Infektion, brachten die Geschwüre jedoch nicht zur Heilung. Diese erfolgte erst, als mit *„tar dermament"* (Parke, Davis & Co.) längere Zeit behandelt wurde. (Veterin. Rec. 54. 517. 12/12. 1942. Coventry.) Junkmann

—, *Gesundheitsdienst in der Industrie.* Gedankengänge über die Notwendigkeit, Durchführbarkeit u. Organisation der ärztlichen Überwachung der Industriearbeiter zur Verhütung von Gesundheitsschädigungen. (J. Amer. med. Assoc. 115. 1099—1100. 28/9. 1940.) Junkmann

Karl D. Figley, *Karayagummi (Indischgummi)-Hypersensibilität.* Bericht über 16 Fälle von Überempfindlichkeit gegen Karayagummi (*Indischgummi, Indischtraganth,*

Bassorit). Die Quelle für das Allergen war seine Verwendung zur Fixierung von Locken, wobei es beim Haartrocknen eingeatmet wurde, oder die perorale Einnahme in verschied. medizin. Präpp. u. Abführmitteln (*Karaba, Karabim, Saraka, Mucara, Imbicoll, Bassoran*). Die Fälle wurden durch Skarifikationsteste u. intracutane Testierungen kontrolliert. Passive Übertragung der Überempfindlichkeit war bei den 4 darauf untersuchten Fällen möglich. Analysen zeigten, daß Karayagummi etwa 0,1% Gesamtstickstoff enthält. In der Literatur mitgeteilte Fälle von Magendarmstörungen nach Einnahme von Karayagummi enthaltenden Abführmitteln werden als mögliche Folgen einer Überempfindlichkeit erklärt. Die kritiklose Anwendung solcher Abführmittel, bes. bei Allergikern wird abgelehnt. (J. Amer. med. Assoc. **114**. 747—48. 2/3. 1940. Toledo, O.) Junkmann

J. van der Scheer, J. B. Lagsdin und **Ralph W. G. Wyckoff**, *Elektrophoretische und Ultrazentrifugenuntersuchungen an Antipneumokokkenpferdeseren.* Unterss. an 15 verschied. Antipneumokokkenseren von Pferden, die verschied. lange Zeit der Immunisierung mit verschied. Typen (1, 2, 5, 7, 8, 23) unterworfen waren. Die Dauer der Immunisierung variierte von 6—120 Monaten. Als Antigen dienten meist hitze- oder formalingetötete Erreger, in einem Fall lebende Bacillen. Elektrophoret. Unterss. zeigten, daß sich der Antikörper mit einer Ausnahme in der γ-Globulinfraktion befindet. Die Ausnahme betraf ein Tier, bei dem sich zwischen β- u. γ-Globulinfraktion ein weiterer Eiweißkörper nachweisen ließ. Leider starb das Tier vorzeitig, so daß nicht zu entscheiden war, ob dieser als T' bezeichnete Eiweißkörper später der sonst überall beobachteten Anreicherung in der γ-Globulinfraktion Platz macht. Die Höhe der Zacke des γ-Globulins im elektrophoret. Diagramm ging dem Antikörpergeh. parallel. Vorläufige Sedimentationsmessungen mit der Schlierenmeth. zeigen, daß es sich bei dem Antikörper um ein schweres Globulin handelt, das ident. mit der von Heidelberger u. Pederson (J. exp. Medicine **65**. [1937.] 393; C. **1937**. I. 4251) beschriebenen Komponente ist, der sie die Konstante $S_{20} = 18$ zuteilen. Durch Adsorptionsverss. kann gezeigt werden, daß es sich bei dieser Komponente tatsächlich um den Antikörper handelt. Der Antikörper ist gegenüber den verschied. bei der Präparation üblichen Eingriffen recht stabil. Neben dem Antikörper ließ sich in den Seren auch noch ein schwereres Globulin nachweisen, das in geringer Menge vorhanden war. (J. Immunology **41**. 209—23. Juni 1941. Pearl River, N. Y., Lederle Labor., Inc.) Junkmann

Torben K. With, *Quantitative Untersuchungen über die Harnausscheidung von Bilirubin und von Urobilinoiden und über Serumbilirubin bei Lebererkrankungen und bei Gelbsucht ohne Leberstörungen.* Es werden quantitative Bestimmungen des Serumbilirubins, der Harnausscheidung von Bilirubin u. der Urobilinoide u. in einigen Fällen der Fäkalausscheidung der Urobilinoide gegeben, bei hämolyt. Ikterus, bei akuter u. chron. Hepatitis u. bei n. Personen. Es wird festgestellt, daß die Serumbilirubinkonz. bei Ikterus nicht allein durch den patholog. Vorgang, der Ikterus verursachte, bestimmt ist, sondern daß die Bilirubinproduktion für den einzelnen Patienten ganz charakterist. ist. Die Urobilinurie wird im Gegensatz zu Hyperbilirubinämie u. Bilirubinurie nicht durch die Bilirubinproduktion beeinflußt. (Acta med. scand. **119**. 214—48. 10/11. 1944. Kopenhagen, Rigs-Hosp., Med. Klinik.) Baertich

Walter J. Meek, *Herzautomatie und Reaktion auf blutdrucksteigernde Mittel während Inhalationsnarkose.* Zusammenfassende Darst., in der die Wrkgg. von *Chlf.*, *Ae.* u. *Cyclopropan* auf das Herz u. der Einfl. verschied. Kreislaufmittel in der Narkose besprochen werden. (Physiologic. Rev. **21**. 324—56. April 1941. Madison, Wis., Univ., Med. School, Dep. of Physiol.) Junkmann

Carl T. Javert und **Cesira Macri**, *Prothrombinkonzentration und Mineralöl.* Bei einer Kranken, die ohne Kenntnis der Ärzte Mineralöl einnahm, kam es zu einer Erniedrigung des Prothrombinspiegels. Daraufhin angestellte Verss. ergaben, daß orale Zufuhr von Mineralöl in täglichen Gaben in 70% der Fälle zu einer Erniedrigung des Prothrombins führte, während Verabreichung 2—3 mal wöchentlich nur in 33% der Fälle Hypoprothrombinämie verursachte. Wurde bei den Kranken mit täglicher Zufuhr auf intermittierende Behandlung umgestellt, dann war die Senkung geringer. Es kann sich dabei um eine Verhinderung der K-Vitamin-Resorption handeln, oder um Aufnahme des Vitamins K im Öl oder um Interferenzen mit der bakteriellen Synthese. Eine Anhäufung des Öls in der Leber ist möglich, aber wie in einem Fall nachgewiesen wurde, verhindert sie nicht die Verwertung des parenteral zugeführten Vitamins. (Amer. J. Obstetr. Gynecol. **42**. 409—14. Sept. 1941. New York, New York Hosp. and Cornell Univ., Medic. Coll., Dep. of Obstetr. and Gynaek.) Langecker

F. Pharmazie. Desinfektion.

G. Colman Green, *Fortschritte bei Drogen, Feinchemikalien und biologischen Erzeugnissen im Jahre 1944.* Allg. Überblick über die Gewinnung u. therapeut. Verwendung antibiot. Stoffe wie *Penicillin, Vivicillin, Patulin, Gliotoxin, Diplococcin,* ferner von *Chlorophyll* u. den *Sulfonamiden* (*Glucostreptocid, Marfanil, Sulfathiazol* u. a.). (Chem. Age **52**. 47—57. 13/1. 1945.) Schenck

F. Bergel, *Chemie der Antioxydationsmittel.* Für die Konstitutionsbedingungen, unter denen eine Verb. als Antioxydationsmittel in der Pharmazie u. Nahrungsmittelindustrie wirkt, ist eine ganze Anzahl Theorien aufgestellt worden, von denen aber keine alle Verbb. umfaßt. Es lassen sich bisher nur einzelne Gruppen von Radikalen angeben, die bei Vorhandensein in einer Verb. diese zum Antioxydationsmittel machen. Die meisten sind Polyoxyverbb., die mehrere *Phenol-* oder *Enol-OH-Gruppen* enthalten. Hierzu gehören fast alle in der Natur vorkommenden Oxydationsverhinderer. Sehr wirksam sind auch die Verbb. der *Pyrogallolgruppe,* bes. die *Alkylgallate,* sowie komplizierte Derivv. wie *Hämatoxylin* u. *Gossypetin.* Die dritte Gruppe umfaßt die *Dienole,* deren typ. Vertreter die *Ascorbinsäure* ist. Die Wasserlöslichkeit ist ihr charakterist. Merkmal, ebenso die Unabhängigkeit ihrer Wrkg. von opt. u. Stereoisomerie, sowie die Bindung von Spuren von Schwermetallen, bes. Cu. Die vierte Gruppe sind die *ω-Oxyoxyacetophenone,* die noch wenig erforscht sind. In der letzten Gruppe befinden sich die N-haltigen Antioxydationsmittel, hauptsächlich *Alkanolaminester* vom Typus $RO \cdot OC \cdot CH_2 \cdot CH_2NR'R''$. Hierzu gehören auch Verbb. wie *Edestin, Casein, Xanthin. Purine* u. *Lecithin.* Meist, aber nicht immer, geht die Wrkg. als Antioxydationsmittel parallel mit einer Bindung an Vitamine. — Zahlreiche Beispiele für jede Gruppe u. Angaben von Zeitschriften- u. Patentliteratur. (Chem. and Ind. **1944**. 127—28. 1/4. Roche Products Co.) Kalix

---

○ **The Children's Hospital,** übert. von: **Albert B. Sabin** und **Joel Warren,** *Therapeutische Goldverbindung.* Ein therapeut. Mittel, bestehend aus aurothioäpfelsaurem Calcium (Calciumaurothiomalat), wird beschrieben. (**A. P. 2 352 124,** ausg. 20/6. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/6. 1944.) Raetz

○ **Merck & Co., Inc.,** Rahway, N. J., übert. von: **Randolph T. Major,** Plainfield, und **Howard T. Bonnett,** Rahway, N. J., V. St. A., *Therapeutisch wirksame Substanzen.* Man setzt ein Cholinhalogenid oder ein alkylsubstituiertes Cholinhalogenid mit Phosgen in Chlf. um u. läßt dann Ammoniak in Chlf. einwirken. (**A. P. 2 322 375** vom 30/1. 1940, ausg. 22/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 22/6. 1943.) Roick

△ **Maltbie Chemical Co.,** übert. von: **Lewis A. Walter** und **Louis H. Goodson,** *Disubstituierte Malonsäureester* (I). I der allg. Zus. $(RSCH_2)R'C(COOR'')_2$, worin R'' eine niedrige Alkylgruppe u. R u. R' dieselben oder verschied. gesätt. oder ungesätt. KW-stoff-Gruppen bedeuten, von denen jede nicht mehr als 6 C-Atome enthält, in R ein C-Atom direkt mit dem S der Mercaptomethylgruppe verbunden ist u. die Summe der C-Atome in R u. R' 10 nicht überschreitet, dienen zur Herst. von Barbitur- u. Thiobarbitursäurederivv. u. werden dadurch hergestellt, daß man ein Chlormethylsulfid der Zus. $RSCH_2Cl$ mit einem Na-Malonsäureester der allg. Zus. $R'NaC(COOR'')_2$ in einem organ. Lösungsm., wie Toluol oder wasserfreiem A., kondensiert u. das Reaktionsgemisch unter red. Druck einer fraktionierten Dest. unterwirft. Die so erhaltenen Ester sind im allg. schwach gelbe oder farblose Flüssigkeiten. Es werden so erhalten: *Butyl-(äthylmercaptomethyl)-malonsäureester,* $Kp._2$ etwa 125—127°; *Äthyl-(sek.-butylmercaptomethyl)-malonsäureester,* $Kp._{1,5}$ etwa 114—115°; *Isobutyl-(butylmercaptomethyl)-malonsäureester,* $Kp._1$ etwa 135—138°; *Äthyl-(hexylmercaptomethyl)-malonsäureester,* $Kp._{0,5}$ etwa 110—112°; u. *Äthyl-(cyclohexylmercaptomethyl)-malonsäureester,* $Kp._1$ etwa 144 bis 147°. — Nach A. P. 2 354 234 dienen I (farblose bis schwach gefärbte Fll.) der allg. Zus. $[(RS)R''CH]R'C(COOR''')_2$, worin R''' eine niedrige Alkylgruppe u. R,R' u. R'' dieselben oder verschied. gesätt. oder ungesätt. KW-stoff-Gruppen bedeuten, von denen jede nicht mehr als 6 C-Atome enthält, die Summe der C-Atome in R,R' u. R'' nicht mehr als 10 beträgt u. in R ein C-Atom direkt mit dem S der -SCHR''-Gruppe verbunden ist, als Zwischenprodd. zur Herst. von Barbitursäurederivv. (Schlaf- u. Beruhigungsmittel) u. werden dadurch hergestellt, daß man ein α-Chlorsulfid der allg. Zus. RSCHClR'' mit einem Na-Malonsäureester der allg. Zus. $Na^+[R'C(CO_2R''')_2]^-$ in Ggw. eines organ. Lösungsm., wie Toluol, bei Tempp. zwischen —10 u. 5° kondensiert, das Lösungsm. abdest. u. unter red. Druck eine fraktionierte Dest. folgen läßt. Es können so erhalten werden: *[1-(Butylmercapto)-äthyl]-äthylmalonsäureester,* $Kp._{0,6}$

etwa 116—117°; [*1-(Äthylmercapto)-isobutyl*]-*äthylmalonsäureester*, $Kp._{1,2}$ etwa 110 bis 112°; [*1-(Isopropylmercapto)-propyl*]-*äthylmalonsäureester*, $Kp._{1,2}$ etwa 104—106°; u. [*1-(Allylmercapto)-äthyl*]-*isobutylmalonsäureester*, $Kp._{1}$ etwa 110—112°. (**A. PP. 2 354 231** u. **2 354 234**, ausg. 25/7. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1416.) Roick

△ **The Maltbie Chemical Co.**, übert. von: **Lewis A. Walter**, *Barbitursäurederivate und ihre Salze*. Durch Umsetzen der entsprechenden disubstituierten Malonsäureester mit Harnstoff in Ggw. von $NaOC_2H_5$ in einem organ. Lösungsm., wie absol. A., erhält man Schlaf- u. Beruhigungsmittel. Die Herst. der verschiedensten Barbitursäuren der allg. Zus. $(RSCH_2)R'C{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}CO{\cdot}NH{\cdot}CO$ ist beschrieben, die folgende FF. aufweisen, wenn R u. R' bedeuten: Methyl, Isobutyl, F. 129,5—132,5°; Äthyl, Methyl, 149,5—151°; Äthyl, Äthyl 161—162°; Äthyl, Propyl, 169—170°; Äthyl, Isopropyl, 138—139°; Äthyl, Allyl, 131—132°; Äthyl, Butyl, 151—152°; Äthyl, Isobutyl, 146,5—147°; Äthyl, sek. Butyl, 128—131°; Äthyl, 2-Methylallyl, 133—133,5°; Äthyl, Isoamyl, 121—122°; Äthyl, 1-Methylbutyl, 103—106°; Äthyl, Hexyl, 110,5—111,0°; Äthyl, 1-Cyclohexenyl, 170—171,5°; Propyl, Äthyl, 131—132°; Propyl, Allyl, 105,5—106,5°; Isopropyl, Äthyl, 152—153°; Isopropyl, Isopropyl, 133,5—134,5°; Butyl, Methyl, 144—146°; Butyl, Äthyl, 106,5—107,5°; Butyl, Propyl, 129—130,5°; Butyl, Isopropyl, 129—129,5°; Butyl, Allyl, 99—100°; Butyl, Butyl, 106—108°; Butyl, Isobutyl, 112—113°; Butyl, sek. Butyl, 121—122°; Isobutyl, Äthyl, 154,5—155,5°; sek. Butyl, Äthyl, 130—130,5°; tert. Butyl, Äthyl, 186,5—187°; Amyl, Äthyl, 107,5—108,5°; Isoamyl, Äthyl, 120—121°; 1-Methylbutyl, Äthyl, 106,5—107,5°; Hexyl, Äthyl, 103,5—104,5°; Cyclohexyl, Äthyl, 162°; Allyl, Äthyl, 165—166° u. 2-Äthylbutyl, Äthyl, 127—128°. — In A. P. 2 354 233 ist die im wesentlichen ähnliche Herst. der Salze der Säuren oder der freien Säuren selbst vom Aufbau $(RSCH_2)R'C{\cdot}CO{-}NH{-}CO{-}NCH_3{\cdot}CO$ beschrieben, die folgende FF. aufweisen, wenn R u. R' bedeuten: Äthyl, Methyl, F. 104—105°; Äthyl, Äthyl, 66,5—67,5°; Äthyl, Propyl, 102—104°; Äthyl, Isopropyl, 78—79°; Äthyl, Isobutyl, 103—104°; Äthyl, sek. Butyl, 75—79°; Äthyl, Allyl, 63—65,5°; Propyl, Äthyl, 73—75°; Isopropyl, Äthyl, 87—88,5°; u. Butyl, Methyl, 75—77°. (**A. PP. 2 354 232** u. **2 354 233**, ausg. 25/7. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1417.) Roick

△ **Armour & Co.**, übert. von: **Jules D. Porsche**, *Gewinnung von Cholesterin*. Cholesterin kann mit guter Ausbeute durch Extraktion von tier. Nervengewebe mit $C_2H_4Cl_2$ bei Zimmertemp. gewonnen werden. Man mischt z. B. 100 lbs. frisches Rückenmark mit 30 Gal. $C_2H_4Cl_2$ u. rührt gut 2 Stdn. lang. Die Fl. wird abgezogen u. der Rückstand noch zweimal mit je 20 Gal. $C_2H_4Cl_2$ extrahiert. Die 3 Fraktionen werden vereinigt, mit Aktivkohle behandelt u. auf 3 Gal. eingeengt. Beim Abkühlen fällt rohes Cholesterin aus, das nach Umkrystallisation aus A. einen F. von 147—148° hat; Ausbeute 3—3,5 lbs. (**A. P. 2 371 467**, ausg. 13/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3885.) Kalix

△ **U. S. Vitamin Corp.**, übert. von: **Louis Freedman**, *Vitamin-Mineralsalz-Präparate*. In einer angesäuerten wss. Siruplsg. von der D. 1,25—1,45 u. einem p_H-Wert von 3—6 werden wasserlösl. u. wasserunlösl., synthet. oder natürliche Vitamine fein verteilt. Dann werden noch Schwermetallphosphate, -carbonate oder -oxyde zugesetzt, die unlösl. in W., aber lösl. im Magensaft sind. Ihre Mengenverhältnisse sind hierbei die einer n. Diät. Die hohe Viscosität der Siruplsg., die zur Stabilisierung der Schwermetallsalzsuspensionen nötig ist, wird durch Zusätze von Melasse, Malzzucker, Dextrose oder ähnlichen Verbb. eingestellt, der p_H-Wert am besten mit sauren Salzen wie K- oder Na-Tartrat oder -Citrat. (**A. P. 2 359 413**, ausg. 3/10. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3884.) Kalix

△ **CIBA Pharmaceutical Products Inc.**, übert. von: **Karl Miescher** und **Cäsar Scholz**, *Ester der Dihydroöstringruppe*. Die Dihydroöstrinester werden hergestellt, indem man Verbb. wie *Östriol, Östradiol, Dihydroequilenin* oder *Dihydroequilin* mit ihren freien Phenolgruppen auf Carbonylchlorid einwirken läßt. Die Rk. muß in einem inerten organ. Lösungsm. wie Dioxan, Bzl., Toluol oder Chlf. vorgenommen werden. Die neuen Verbb. werden als Zwischenprodd. für die Herst. von Heilmitteln verwendet. (**A. P. 2 358 525**, ausg. 19/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1738.) Kalix

△ **Schering Corp.**, übert. von: **Hans H. Inhoffen**, *Herstellung von Äthinyltestosteron. Androsten-3.17-dion* wird mit einem ätherifizierenden oder acetalisierenden Agens behandelt, um eine Enol- oder Acetalgruppe in 3-Stellung einzuführen. Das Reaktionsprod. wird in Ggw. von Alkalimetall, Alkalialkoholat u. ähnlichem mit C_2H_2 behandelt u. dann mit einer Mineralsäure erhitzt. Die Kondensation mit C_2H_2 muß in einem inerten Lösungsm. wie Bzn., Ae. oder Dioxan erfolgen, das Erhitzen zusammen mit einer

Mineralsäure, am besten in Alkohol. (A. P. 2 358 808, ausg. 26/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1738.) Kalix

G. Analyse. Laboratorium.

P. F. Holt und **H. J. Callow**, *Mikrobürette.* Die Bürette besteht aus einem 38 cm langen Manometerglasrohr mit 3 mm innerem Querschnitt, das waagerecht gelagert u. an einem Ende rechtwinklig nach unten gebogen u. etwas ausgezogen ist. Über das andere Ende ist ein Stück Kautschukschlauch gezogen, der an seinem Ende mit einem Glasstopfen verschlossen ist u. mit Hilfe von Schrauben u. Metallplättchen zusammengedrückt werden kann. Auf diese Weise wird der Büretteninhalt durch Luftdruck herausgepreßt, wobei die Spitze der Bürette in die zu titrierende Fl. eingetaucht werden muß. Der Inhalt der Bürette beträgt etwa 0,6 ccm. (J. Soc. chem. Ind. 61. 99—100. Juni 1942. Sanbury-on-Thames, Hosa Res. Labor.) Kalix

A. A. Houghton, *Vorrichtung zum Füllen kleiner Pipetten.* Die Füllung erfolgt mit der Vakuumpumpe, deren Schlauch mittels eines Glasröhrchens durch einen Gummiblock geleitet wird. Dieser ist mit Hilfe des Fingerlings eines Gummihandschuhs am Zeigefinger befestigt. Zwecks Füllung wird die Bohrung des Gummiblocks auf die Pipettenöffnung gedrückt u. die letztere mit dem Finger verschlossen, sobald das gewünschte Vol. eingesaugt ist. 2 Abb. (Chem. and Ind. 1944. 193. 20/5.) Kalix

D. M. Wilson, *Ein neuer Glasfiltertiegel.* Der Tiegel hat konische Form gemäß Brit. Standards 572—1934, 30 ccm Inhalt, $2^1/_2$ Zoll Höhe u. $1^1/_2$ Zoll Durchmesser an der breitesten Stelle. Er wird unmittelbar in die obere Öffnung eines Filtriergefäßes eingesetzt, die genau die gleiche kon. Form wie der Tiegel hat. Zuvor wird ein Streifen Cellophan um den Tiegel gewickelt. Die übliche Kautschukverb. ist dann überflüssig, u. es ist trotzdem ein gutes Vakuum herstellbar. (Chem. and Ind. 1944. 129. 1/4.) Kalix

Paul Alexander, *Ein Instrument zur Messung der Saugleistung von Hochvakuumpumpen.* Nach Hinweis auf die Schwierigkeiten bei der Messung hoher Saugleistungen von Vakuumpumpen bei konstantem Druck oder konstantem Vol. beschreibt Vf. eine leicht herzustellende Vorr., darauf beruhend, daß die Pumpgeschwindigkeit aus einer dicht beim atmosphär. Druck gelegenen Druckänderung ermittelt wird; auch wird ein in diesem Zusammenhang bes. geeignetes, zwischen Pumpstutzen u. Meßvorr. eingeschaltetes Nadelventil beschrieben. (J. sci. Instruments 21. 216—18. Dez. 1944. London, Vapco Ltd.) Hentschel

Charles F. Bonilla, *Graphische Darstellung der kontinuierlichen Destillation ternärer Gemische.* Der Verlauf einer kontinuierlichen Dest. von tern. Gemischen wurde bisher nach Thormann mit Hilfe von Dreieckskoordinaten u. einem Hilfsdiagramm aufgezeichnet. Nach der Darstellungsweise des Vf. wird das Hilfsdiagramm überflüssig, wenn man bei allen Angaben über die Komponenten nicht absol., sondern mol. Mengen zugrunde legt. An 11 Diagrammbeispielen für verschied. Fälle wird die Anwendbarkeit des neuen Verf. dargelegt. (Trans. Amer. Inst. chem. Engr. 37. 669—84. 25/8. 1941.) Kalix

A. P. Colburn und **R. F. Stearns**, *Kontinuierliche und diskontinuierliche Destillation.* Für die diskontinuierliche Dest. gelten wesentlich andere Gesetze als für die kontinuierliche Dest., da die Zus. des Inhalts der Destillierkolonne im ersteren Falle nicht konstant ist, sondern sich im Verlaufe der Dest. dauernd ändert. Die Folge davon ist im allg. eine weniger scharfe Trennung des destillierten Gemisches als bei der kontinuierlichen Arbeit. Gegen Ende der Dest. nimmt die Trennschärfe zu, jedoch war es nicht möglich, eine mathemat. Beziehung hierfür zu finden. Eine große Rolle spielt dabei auch die absol. Menge des Flüssigkeitsinhalts der Kolonne, es gelang aber auch hier nicht, eine mathemat. Beziehung zur Zus. des Destillationsprod. aufzustellen. (Trans. Amer. Inst. chem. Engr. 37. 291—308. 25/4. 1941.) Kalix

J. W. L. Beament, *Ein Apparat zur Messung von Kontaktwinkeln.* Vf. beschreibt einen aus üblichen Laboratoriumshilfsmitteln selbst herstellbaren App. (Abb.) der bes. für die Unters. der hydrophilen Eigg. von Lipoidextrakten aus Insekten-Cuticula in Abhängigkeit von der Temp. sowie der Veränderungen an der Cuticulaoberfläche geeignet ist. (Trans. Faraday Soc. 41. 45—47. Jan. 1945. London, School of Hygiene and Tropical Medicine.) Hentschel

John Mandel, *Statistische Methoden in der analytischen Chemie.* Zur Ermittlung des wahren Wertes aus einer Reihe von Messungen hält der Vf. die Best. des arithmet. Mittels für genauer als den Mittelwert zwischen höchstem u. niedrigsten Wert. Die auf

Benutzung des arithmet. Mittels beruhende übliche Formel zur Berechnung der Genauigkeit einer analyt. Meth. $s^2 = \frac{\sum_{a=1}^{N} (x_a - \bar{x})^2}{N}$ wird modifiziert in: $s^2 = \frac{\sum_{a=1}^{N} (x_a - \bar{x})^2}{N-1}$. Hierin ist x_a der Wert der a-ten Serie von N-Messungen u. $\bar{x}$ das arithmet. Mittel der beobachteten Werte. Ihre prakt. Anwendung wird an einigen Beispielen gezeigt, die der vorliegenden Zeitschrift entnommen sind. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **17**. 201—06. 20/4. 1945. New York, Columbia-Univ.) Kalix

S. A. Korff und **R. D. Present**, *Der Löschvorgang in „selbst-löschenden" Zählern.* Die in „selbst-löschenden" Zählern enthaltenen vielatomigen Gase absorbieren ultraviolette Quanten u. verhindern die Auslösung von Sekundärelektronen durch positive Ionen an der Kathode. Dazu müssen diese Gase eine hohe Wahrscheinlichkeit der Prädissoziation von angeregten Zuständen aus haben. Die UV-Quanten werden durch Photodissoziation absorbiert. Die löschenden Moll. eines solchen Zählers haben ständig eine niedrigere Ionisierungsspannung als der einatomige Bestandteil. Die positiven Ionen stoßen bis zur Erreichung der Kathode etwa 10^5 mal, so daß an die Kathode nur positive Ionen vielatomiger Moll. gelangen. Diese werden in etwa 10^{-7} cm Abstand von der Zählerwand neutralisiert u. prädissoziieren in 10^{-13} Sek., bevor ihr angeregter Zustand durch einen unelast. Stoß ein Elektron aus der Wand auslösen kann. (Physic. Rev. [2] **65**. 253. 1/15. 4. 1944.) Stein

Wilder D. Foster, *Interferenzfiguren mit größerem Kontrast.* Der Kontrast zwischen Interferenzfiguren u. dem Untergrund kann verstärkt werden durch die Anordnung einer Irisblende oder eines fixierten Diaphragmas zwischen dem unteren Nikol u. der Mikroskoplampe. Die Wrkg. des Diaphragmas schwankt beträchtlich mit dem Typus des Mikroskops, mitunter mag sogar seine korrekte Stellung innerhalb des unteren Nikols sein. (Amer. Mineralogist **27**. 57—58. Jan. 1942. Pittsburgh, Pa., Gas and Dust Sect., Bureau of Mines, Central Exp. Stat.) Erben

—, *Belichtungsmesser für kurzwellige Strahlen.* Der beschriebene Belichtungsmesser ist speziell für die Messung der Strahlungsintensität der *„Sterilampe"* von Westinghouse konstruiert, deren Licht keimtötend wirken soll. Er absorbiert das gesamte sichtbare Licht u. überträgt mindestens 50% der Strahlen im Bereiche von 2537 Å mit Hilfe eines Filters auf einen fluorescierenden Schirm. Das hierbei durch Fluorescenz entstehende sichtbare Licht fällt auf eine Photozelle, die dessen Intensität in Fußkerzen anzeigt. (Electr. Wld. **112**. 61. 30/12. 1939. Westinghouse Lamp Div.) Kalix

F. Lieneweg, *Unmittelbare und mittelbare p_H-Messung zur Überwachung und Regelung chemischer Vorgänge.* Im Hinblick auf die verschied. Art der Abhängigkeit des Verlaufs chem. Rkk. von der $H^{\cdot}$-Konz. (in der Mehrzahl der Fälle logarithm., also gemäß dem p_H-Wert, in anderen Fällen direkt proportional $H^{\cdot}$) wird darauf hingewiesen, daß bei gleich großem, die $H^{\cdot}$-Konz. beeinflussendem Zusatz zu einer Lsg. die p_H-Änderung um so größer ist, je kleiner die $H^{\cdot}$-Konz. der Lsg. ist, bzw. je näher der p_H-Wert dem Neutralpunkt liegt. Daher ist die p_H-Messung (im Dauerbetrieb mit der Glaselektrode mit einer Unsicherheit von 0,04 p_H) nur in diesem Gebiet für die Best. der $H^{\cdot}$-Konz. geeignet u. den mittelbaren Verff. überlegen, während für höhere Konzz. die mittelbaren Verff. wie Leitfähigkeitsmessungen, Titrationen, EMK-Bestimmungen wegen der mit ihnen erreichbaren größeren Genauigkeit vorzuziehen sind. Für die einfachen Fälle wird die Größe der relativen Konzentrationsänderung u. damit der p_H-Änderung berechnet. Daraus ergibt sich ein Überblick über die den p_H-Wert beeinflussenden Einzelgrößen, nämlich die Ausgangskonzz. an Säuren, Basen, Pufferbasen, Puffersäuren, die Dissoziationskonstanten der schwachen Säuren u. schwachen Basen u. die Konz. des die $H^{\cdot}$-Konz. beeinflussenden Zusatzes. Doch sind die Dissoziationskonstanten ohne Einfl. auf die Konzentrationsänderungen von schwachen Säuren u. Basen sowie von Pufferlösungen. Zur Frage, ob eine unmittelbare oder mittelbare p_H-Messung vorteilhafter ist, muß man Titrationskurven für den zu untersuchenden Reaktionsvorgang aufnehmen, die die Abhängigkeit des p_H-Wertes bzw. der mittelbaren Meßwerte von der Zusatzmenge zur Lsg. wiedergeben. Aus der für den Reaktionsvorgang zulässigen Änderung des Zusatzes $\pm \Delta x$ beim mittleren Zusatz x_0 ergibt sich unter Beachtung der Fehlergrenzen der unmittelbaren oder mittelbaren Meßanordnungen das zweckmäßigste Meßverfahren. (Chem. Techn. **17**. 25—28. 16/9. 1944.) Metzener

—, *Messung und Einhaltung des p_H-Wertes.* Allg. Übersicht. (Chem. metallurg. Engng. **47**. 553—60. Aug. 1940.) Hentschel

S. C. Blacktin, *Fortschritte in der Staubbestimmung. Eine Beurteilung der verfügbaren Geräte.* Die Geräte werden eingeteilt nach dem Umstand, ob sie erstens ein festes Verhältnis zwischen dem Luftvol. der Probe u. der für die Niederschlagung der Staubteilchen gebotenen Fläche von bestimmter Größe; zweitens keine feste Beziehung zwischen dem veränderlichen Vol. u. der Niederschlagsfläche von bestimmter Größe oder drittens ein zu veränderndes Verhältnis zwischen dem Vol. u. der rotierenden Niederschlagsfläche, die vervielfacht werden kann, haben. Ihre Beurteilung erfolgt auf Grund der Begrenzung der Fähigkeit, die einzelnen Teilchen getrennt zu beobachten, die auf deren Zusammenballung oder ihrer Übereinanderlagerung auf der Niederschlagsfläche beruhen kann, u. auf Grund der zählbaren Maximalteilchenkonz., im Vgl. zu der des Ultramikroskops mit 10^7 Teilchen im ccm, die zu unterscheiden ist von der Zählgenauigkeit bei bestimmten einzelnen Konzentrationen. (Chem. Age **47**. 188—90. 22/8. 1942.) Metzener

Lewi, *Nachweis von Giftgasen.* Zur Erkennung geringer Mengen von Giftgasen in der Atmosphäre werden folgende Verff. angewandt: 1. Reagenspapiere. 2. Absorption einer Luftprobe in Silicagel, das eventuell bereits vorher mit einem Indicator getränkt worden ist. Mit dem Gel können auch Oberflächen, bes. Gewebe imprägniert, werden. 3. Bestreichen von Oberflächen mit Gelatine- oder Agar-Agar-Gelen, die Indicatoren enthalten. 4. Vaseline u. andere Salbengrundlagen mit Indicatoren gemischt. 5. Durchleiten der verdächtigen Luft durch Indicatorlösungen. 6. Streifenweise Imprägnierung von Geweben mit Farbindicatoren. 7. Messung der Reaktionswärme zwischen Giftgas u. Indicator (in einem bes. konstruierten Apparat.) Der wirksamste u. vielseitigste Indicator ist $KMnO_4$, dann folgen Farbstoffe, Leukobasen u. Schwermetall-, bes. Goldsalze. Im einzelnen wendet man folgende Indicatoren an: A. *Chlor*: *Jodstärke* (nichtspezif.); *K-Bromfluorescein* (spezif.); Portersche Lsg. (*o-Toluidin*), unsicher. — B. *Phosgen*: Reagenspapiere mit Farbindicatoren weiß → braun (nicht spezifisch). — C. *Chlorpikrin*: Papier mit Dekkertscher Lsg., Farbwechsel gelb → braun (nur bei hohen Gaskonzz. sicher). — D. *Blausäure*: *Phenolphthaleinpapier* (nur 3 Wochen haltbar); *Benzidinacetat* auf Papier oder in Silicagel (sehr empfindlich u. genau); *Goldchlorid*.— E. *Adamsit* (*Diphenylaminchlorarsin*): Absorption in Silicagel u. Nachw. von Diphenylamin. — F. *Clark I* u. *Clark II* (*Diphenylchlorarsin* u. *Diphenylcyanarsin*): Reagens nach Yablick fest oder in Lsg. (wird hellrot mit I u. dunkelrot mit II). — G. *Kohlenoxyd*: Oxydation zu CO_2 in besonderem App. u. Rk. mit *Thymolblau* oder Hopcalit-Lsg., (sehr empfindlich); Red. von *Jodpentoxyd* in Silicagel in der Hoolamite-Pipette. — H. *Senfgas*: $KMnO_4$ u. $AuCl_3$ in Silicagel; die Indicatoren R–L, R–2, R–4, u. R–5, die Pd-, Pt- u. andere Salze enthalten; Grignards Lsg. nach May-Grünwald (Farbrk.); Jodstärke; *Methylrot* u. *Methylblau* in Agar-Agar, Gelatine usw.; *Pentamethoxytriphenylcarbinol*; *Alizarin* u. *Kongorot*. — I. *Lewisit*: Ilosvay-Lsg. (Bldg. von C_2H_2 u. *Kupferacetylid*; *Azofarbstoffe* in Lsg., auf Papier oder in Pasten. — K. *Allylisothiocyanat* („Senfgasimitation", „Übungsgas"): *Kupferacetat* u. *Benzidinacetat* (geben beide Blaufärbung); *Sudan*papier, Grignard-Reagens u. andere Senfgasdetektoren. — (Der Inhalt des Artikels bildet den Gegenstand eines Vortrags über den Gasschutz in der Tschechoslowakei bis 1938.) (Chem. and. Ind **60**. 374—77. 17/5. 1941. Wandsworth, Techn. Inst.) Kalix

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

—, *Neue Entwicklungen in der analytischen Chemie.* II. Mitt. Sammelbericht über Nachw.- u. Bestimmungsmethoden der Alkalimetalle, von Cu, Fe, Pb, Pd, Nitriten u. Nitraten bei Nitritüberschuß; über o-Nitrosophenol, Rhodanin, p-Dimethylaminobenzalrhodanin, 3.4-Dioxybenzalrhodanin als Schwermetallreagenzien; über neue Säurebasenindicatoren; über Polarographie im allg. u. polarograph. Bestimmungsmethoden der Alkalimetalle, Jodid- u. Phosphat-Ion, As in biolog. Material; über opt. Methoden u. die Begriffsdefinitionen „Colorimeter, Spektrophotometer, Absorptiometer oder Densitometer", sowie über das photoelektr. Fluorimeter von Lothian u. über die nephelometr. Best. der Wasserlöslichkeit von carcinogenen u. ähnlichen KW-stoffen. (Chem. Age **47**. 181—85. 22/8. 1942.) Metzener

—, *Neue Entwicklungen in der analytischen Chemie.* V. Mitt. Fortsetzung des Sammelberichts: Mikromethoden in der organ. Chemie; N-Best. nach Kjeldahl; A.-Best.; Zusammenstellung techn. Untersuchungsmethoden; mkr. Kautschukprüfung; Isolierung u. Identifizierung der harzartigen Bindemittel in wss. Farbemulsionen; systemat. mikrochem. Nachw. der anorgan. Farbpigmente; Kombination der Flammenspektroskopie mit dem Bogenspektr. zur Best. von Na, K, Ca, Mg, Mn, P, B u. a. Elementen in biolog. Material u. von As, Pb u. Cu in Nahrungsmittelfarben; Haltegerät zur Vorbereitung von Graphitelektroden für die spektroskop. Analyse durch Ausbohren;

korrekturfreie Verwendung von ILFORD-Platten zur quantitativen spektrograph. Analyse; Vgl. von Spektrograph, Polarograph u. photoelektr. Absorptiometer zu analyt. Zwecken; RAMAN-Spektroskopie zur qualitativen u. quantitativen Analyse von KW-stoff-Gemischen bis zu 4 Komponenten; Prüfung des zur Polarographie benutzten Hg auf Reinheit u. Reinigungsverfahren. (Chem. Age 48. 339—42. 345. 27/3. 1943.)
METZENER

—, *Neue Entwicklungen in der analytischen Chemie.* VI. Mitt. (V. vgl. vorst. Ref.) Fortsetzung des Sammelberichts. Colorimetr. Bestimmungsmeth. für Co bei großem Mn-Überschuß, für Co in Farbentrockenmitteln, für Co u. Ni im Stahl; gravimetr. Best. des Co mit 5-Bromanthranilsäure; colorimetr. Best. von Co, Ni u. Fe mit Nitroso-R-salz; titrimetr. Best. von Fe u. Ti in red. Lsgg. nebeneinander mit $KMnO_4$; Fe-Best. durch elektrolyt. Abscheidung; Best. des 2wertigen Fe in schwer lösl. Stoffen (z. B. Erzen) durch Auflösen in H_2SO_4-H_3PO_4-Mischung u. Titration des entwickelten SO_2 u. PH_3 durch deren Absorption in eingestellter Bichromat-Lsg.; spektrometr. Bestimmungsmeth. für Cr, Ni, Mn, Si, Nb, Mo u. W in nichtrostenden Stählen, für Cu, Co, Ni, Mo u. Zn in pflanzlichem Material u. Bodenextrakten nach deren Anreicherung mit 8-Oxychinolin; Empfindlichkeit des spektroskop. K-Nachweises; Best. der vier Halogene mit Hochspannungsfunkenspektr. in anorgan. Material; Vereinfachung der Prüfung spektroskop. Platten für den forens. Nachw. von 40 Elementen; absorptionsspektroskop. Best. von Linol- u. Linolensäure in Fetten, von KW-stoffen im Kautschuk u. von synthet. Kautschukarten durch Benutzung der Absorptionsbanden im Infrarot; Best. des Gesamt-S im Kautschuk nach vorheriger Oxydation mit HNO_3, Br u. $KClO_3$; Verbesserung der $BaSO_4$-Fällung durch Agar-Agar-Zusatz; amperometr. Sulfat-Best. durch Fällung mit $Pb(NO_3)_2$, auch in Ggw. von Al; konduktometr. Best. von H_2SO_4 u. HNO_3 nebeneinander. (Chem. Age 48. 623—27. 12/6. 1943.)
METZENER

—, *Neue Entwicklungen in der analytischen Chemie.* VII. Mitt. (VI. vgl. vorst. Ref.) Fortsetzung des Sammelberichts: Nachw. von Zn, Best. von Zn in Legierungen mit 8-Oxychinolinfällung u. bromometr. Titration, gravimetr. Best. des Zn in der Milch mit H_2S, gravimetr. Best. von Zn u. Cd mit Na-Anthranilat, elektrolyt. Zn-Abscheidung zur Best. in Al-Legierungen; Best. des Sn in Nahrungsmitteln durch deren Verbrennung, Dest. des Rückstandes mit HBr–H_2SO_4 bei 220°, Entfernung des Br aus dem Destillat, colorimetr. Sn-Best. mit 3.4-Dimercaptotoluol (Dithiol); volumetr. Sn-Best. nach Überführung in Zinnsäure, Zusatz von $K_2C_2O_4$ bis $p_H = 3{,}3$, wodurch K-Oxalatostannat $K_6Sn_2(C_2O_4)_7$, gebildet wird, Einleiten von H_2S in diese Lsg. unter Bldg. von Dikaliumdioxalatothiometastannat $K_2SnS(C_2O_4)_2$, Entfernung des H_2S-Überschusses durch CO_2, u. zwar durch Titration dieses Komplexsalzes gegen eingestellte J-Lsg.; indirekte colorimetr. Na-Bestimmungen durch Überführung von in Bodenextrakten gefälltem Na–Mn(2)–UO_2-Acetat in zu messendes Permanganat bzw. durch Messung der dem U-Geh. entsprechenden Färbung nach Alkalisierung eines Na-Tripeluranylacetats u. Behandlung mit H_2O_2; Cu–UO_2–Acetat als Na-Fällungsmittel in Ggw. großer Li-Mengen; polarograph. Na-Best. nach Na–Zn–UO_2-Acetatfällung aus lebenden Geweben; indirekte Na-Best. durch Titration von unverbrauchtem $K_4Sb_2O_7$ gegen verd. HCl mittels p_H-Messung; colorimetr. Mo-Best. in Mo- u. W-Erzen; In-Best. neben Zn, Cd, Pb u. Fe durch 8-Oxychinolin-Fällung; Ozon als Oxydationsmittel für V-, Mn- u. Ce-Lsgg. u. Titration der oxydierten Metalle mit $FeSO_4$; Best. von Cl′ in Ggw. von S″ oder SH′, von Br′ in Salzsole; katalyt. J-Nachw.; jodometr. Best. von JO_3' in Ggw. von ClO_3' u. BrO_3'; Verbesserung der Br- u. J-Best. in organ. Verbb. durch Schmelzen mit CaO oder Na_2O_2 u. Dichtigkeitsprüfung der dabei benutzten Bombe mit fl. CO_2; $Ce(NO_3)_3$ als Fällungsmittel zum Nachw. von F in organ. Verbb. unter Anwendung einer allg. brauchbaren Meth., um schwer zu erkennende Farbumschläge bei der Titration deutlicher zu machen; Verbesserung der potentiometr. Titration zur Best. der VZ. von Fetten u. Ölen; Identifizierung von plast. Stoffen durch Einteilung in 17 Gruppen gemäß ihrem Verh. beim Erwärmen in einer Flamme. (Chem. Age 49. 205—09. 28/8. 1943.)
METZENER

Karol J. Mysels, *Das Vielsäurenproblem.* Die Aufgabe, die H^+-Konz. einer teilweise neutralisierten Mischung mehrerer Säuren zu berechnen, konnte von MICHAELIS für zwei Säuren gelöst werden. Für eine beliebige Zahl Säuren ist sie nicht lösbar, wohl aber die umgekehrte Aufgabe der Berechnung des Neutralisationsgrades bei gegebener H^+-Konzentration. Für eine einbas. Säure ist $b = 1:(1 + H/K) = 1:(1 + 10^{pK-pH})$, wenn b der Neutralisationsgrad = B/A (B Alkali-Konz., A Säure-Konz. in Äquivalenten), H die H^+-Konz. u. K die Dissoziationskonstante ist. Diese Beziehung wird in einer Tabelle wiedergegeben. Für eine beliebige Zahl einbas. Säuren ist $b = \Sigma A_i : A(1 + H/K_i)$, wenn die indizierten Zeichen sich auf die einzelnen Säuren

beziehen. Aus einer für ein solches Gemisch aufgestellten Tabelle läßt sich dann wieder die ursprüngliche Aufgabe durch Interpolation lösen. (J. chem. Educat. 18. 478—79. Okt. 1941. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) Metzener

E. G. Voiret und Bonaimé, *Verwendung von Palladiumchlorür als Reagens auf Kohlenoxyd. Schnelle und sehr scharfe Methode zum Nachweis dieses Gases.* Die Meth. beruht darauf, daß man zu einer Pd-Chlorür-Lsg. ein CO absorbierendes Reagens, z.B. eine salzsaure Lsg. von CuCl zugibt. Bei Ggw. von CO reagiert zunächst CuCl unter Bldg. eines CO-CuCl-Komplexes, welcher wiederum reduzierend auf die Pd-Lsg. einwirkt. Die Mischung Pd-Chlorür-CuCl spricht bedeutend schneller auf CO an als CuCl allein. — Vff. empfehlen folgende 2 Methoden zum CO-Nachw.: 1. *In fl. Medium.* Reagenzien: 0,5‰ig. Pd-Chlorür-Lsg., CuCl-Lösung. In ein 30 ccm-Probenglas gibt man 2 ccm Pd-Lsg. u. 5 Tropfen Cu-Lösung. Man leitet die verdächtige Luft ein u. schüttelt stark. Bei Ggw. von CO schwärzt sich die Fl. sehr schnell, bald fällt ein schwarzer Niederschlag. Gegebenenfalls muß die Luftmenge erneuert werden. Empfindlichkeitsgrenze: $^1/_{500}$ mg CO. — 2. *Mit Reagenspapier.* Man tränkt Filtrierpapier mit 10%ig. Na-Acetat-Lsg. u. läßt trocknen. Zum CO-Nachw. gibt man auf dies Papier einen starken Tropfen Pd-Lsg., nach Verteilung 1—2 Tröpfchen Cu-Lösung. Einhängen in die verdächtige Luft. In kürzester Zeit bildet sich um die Cu-Tröpfchen ein schwarzer Ring. Empfindlichkeitsgrenze: $^1/_{50000}$ in 3—4 Min., bzw. $^1/_{20000}$ in 1 Minute. — Zur Herst. der CuCl-Lsg. löst man in 10 Teilen W. 1 Teil $CuSO_4$, gibt 1 Teil NaCl, 1 Teil Cu-Späne u. 10 ccm HCl hinzu, kocht auf u. füllt mit W. auf 500 ccm auf. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 10. 437—38. Sept./Okt. 1943.) Grimme

—, *Natriumbestimmung.* Analysenvorschrift für die Fällung als Tripelsalz mit Uranyl-Zn-Acetat. (Chem. Trade J. chem. Engr. 111. 349. 16/10. 1942.) Metzener

—, *Untersuchungen einiger bei der spektrographischen Analyse von Aluminiumlegierungen auftretender Fehlerquellen.* Für das Abfunken der in Lsg. gebrachten Proben wird eine durch Behandlung mit kochender Salzsäure oberflächlich mit AgCl präparierte Elektrode aus sehr reinem Silber (99,998%) empfohlen. Zur Aufnahme des UV-Spektr. sollen die verwendeten Platten folgende Eigg. besitzen: Der geradlinige Teil der charakterist. Kurve soll möglichst lang sein u. die Emulsion einen möglichst hohen γ-Wert aufweisen. Ferner soll die Emulsion feinkörnig sein u. nicht bei Druckbeanspruchung Spannungserscheinungen ergeben. (Metallurgia [Manchester] 23. 121—22. Febr. 1941.) Hentschel

Lewis G. Bricker, Sidney Weinberg und Kenneth L. Proctor, *Anwendung der Colorimetrie auf die Analyse korrosionsbeständiger Stähle. Bestimmung des Zinks.* Eine Einwaage von 0,05 g wird in einem 50-ccm-Erlenmeyer mit 3 ccm konz. HCl u. 2 ccm konz. HNO_3 unter Erwärmen zur vollständigen Lsg. gebracht. Darauf gibt man 3 ccm 70%ig. $HClO_4$ u. einen Tropfen 48%ig. HF hinzu u. erwärmt die Lsg. auf der Heizplatte, bis sich Dämpfe von $HClO_4$ im Hals des Kolbens zu kondensieren beginnen u. Cr vollständig oxydiert ist. Zur Verflüchtigung von Cr u. Sn leitet man einen Strom trockenen HCl-Gases in den Kolben, kühlt diesen darauf ab u. verd. mit 10 ccm Zn-freiem dest. H_2O; man fügt alsdann 5 ccm 20%ig. Citronensäurelsg. hinzu u. anschließend tropfenweise genügend konz. NH_3-Lsg., bis die Fl. gegen Lackmus alkal. reagiert, u. darauf noch weitere 2—3 Tropfen (p_H 8—8,5). Die Lsg. wird auf Raumtemp. abgekühlt u. in einen 125 ccm-Squibb-Scheidetrichter mit möglichst wenig Zn-freiem dest. W. übergespült. Darauf gibt man 10 ccm Chlf.-Dithizon-Lsg. in den Scheidetrichter u. schüttelt 20 Sek. kräftig durch. Man läßt die Chlf.-Schicht sich absetzen u. überführt sie in einen anderen trockenen Scheidetrichter, wobei ein Doppeltrichtergestell prakt. ist. Man wiederholt die Extraktion der wss. Lsg. mit je 5 ccm Chlf.-Dithizon, bis das Dithizon nach dem Ausschütteln grünlich-purpurn gefärbt ist, u. läßt jede Chlf.-Schicht in den Scheidetrichter mit der vorhergehenden Chlf.-Portion ab. Bei nicht zu hohem Cr-Geh. ($< 0{,}5\%$) werden 20—30 ccm Chlf.-Lsg. ausreichen. Das gesamte Zn ist nun im Chlf. als Zn-Dithizon in Lsg., u. die wss. Lsg. kann weggegossen werden. Zu der Chlf.-Lsg. gibt man jetzt 10 ccm 0,1nHCl u. mischt mindestens 1 Min. durch. Man läßt die Schichten sich trennen u. entfernt das Chlf., worauf man weitere 5 ccm reines Chlf. zur salzsauren Lsg. gibt u. zur Extraktion von verbliebenem Dithizon durchmischt. Man entfernt das Chlf. u. wiederholt das Auswaschen nochmals mit 5 ccm Chlf.; dann gibt man zur salzsauren Lsg. 1 Tropfen Methylorangelsg. u. titriert mit n/10NH_4OH bis zum deutlichen gelben Umschlag; man setzt dann 1 ccm 15%ig. $Na_2S_2O_3$-Lsg. u. 5 ccm Phthalatpuffer (p_H 6,0) hinzu u. alsdann genau 25 ccm einer Dithizon-Lsg. in CCl_4 unter Schütteln (1 Min.), läßt die Schichten sich vollständig absetzen u. entfernt die wss. Lsg. mit einem Heber. Man gibt in den Scheidetrichter weiter 25 ccm 0,05%ig. Na_2S-Lsg. u. schüttelt 15 Sek. zur Entfernung des über-

schüssigen Dithizons. Nach Trennung der Schichten hebert man die Sulfidlsg. ab u. schüttelt nochmals mit 25 ccm Na_2S-Lsg. aus, u. nach Abtrennen der Schichten läßt man einen Teil der Zn-Dithizon-Lsg. in CCl_4 in eine Colorimeterküvette ab u. führt die Best. mit Hilfe eines photoelektr. Colorimeters nach Klett-Summerson u. Grünfilters Klett Nr. 52 aus. Das Ergebnis wird unter Benutzung einer mit Standard-Zink-Lsg. gewonnenen Eichkurve abgelesen. Zur Prüfung der Reagenzien u. des dest. W. auf absol. Zn-Abwesenheit ist eine Blindprobe unbedingt erforderlich. (Ind. Engng. Chem, analyt. Edit. **17**. 661—63. Okt. 1945. Philadelphia, U. S.-Navy Yard.)
Hentschel

E. T. Saxer und **R. E. Minto**, *Eine verbesserte Kohlenstoffverbrennungsanlage.* Es wird eine hauptsächlich durch einen neu konstruierten Sauerstoffdruckregulator verbesserte Anlage (Zeichnung) beschrieben zur Best. von C in Kohlenstoff*stahl* (0,01—2,50% C) von niedrigem S-Geh. mit bis zu 2% Cr u. 2% Ni. Besonderer Wert ist auf gute Kautschukstopfen zu legen. (Blast Furnace Steel Plant **29**. 519—21. Mai 1941. Otis Steel Co.)
Behrle

E. T. Saxer, R. E. Minto und **R. A. Clark**, *Faktoren, die die Genauigkeit von gravimetrischen Kohlenstoffverbrennungswerten beeinflussen.* Eingehende Unterss. der Faktoren, die das Gewicht des CO_2-Absorptionsrohrs bei der Best. von C in *Stahl* beeinflussen. Es sind dies 1. anhaftender Staub, 2. stat. elektr. Ladung beim Abstauben (ohne Einfluß), 3. Absorption von Bestandteilen der Luft durch ein unverschlossenes Rohr, 4. Luft in einem neuen Rohr an Stelle von O_2, 5. Temp. des Rohrs u. Feuchtigkeit der Atmosphäre, 6. in das CO_2-Absorbens gelangter Staub, 7. in das CO_2-Absorbens gelangte Feuchtigkeit von einem unwirksamen Trockenmittel am Kopf des Rohrs, 8. Feuchtigkeit u. CO_2, abgegeben vom CO_2-Absorbens infolge annähernder Erschöpfung des Ascarits oder unwirksames Trockenmittel danach, 9. indirekte CO_2 aus einem überhitzten Kautschukstopfen im Verbrennungsrohr. (Blast Furnace Steel Plant **29**. 718—22. Juli 1941. Otis Steel Co.)
Behrle

—, *Apparat zur Kohlenstoffbestimmung im Stahl.* Der früher aus Deutschland bezogene App., in dem das durch Verbrennen einer Stahlprobe mit O_2 gebildete CO_2 volumetr. gemessen wird, wurde in England vereinfacht (Abbildung). Statt des mit drei eingeschliffenen Ventilen versehenen deutschen Kaliapp. dient eine mit Natronkalk gefüllte Flasche zur CO_2-Absorption, während das dem Kaliapp. entsprechende U-Rohr mit erweiterten Schenkeln nur noch als Gasbehälter dient u. daher ein einziges eingeschliffenes Ventil erfordert. Ferner ist zwischen dem Filter, durch das die Verbrennungsgase aus dem Ofen in den App. eintreten, u. der Kühlspirale ein Hahn eingefügt worden, damit der Bestimmungsapp. vom Ofen getrennt gehalten werden kann. Das ergibt den Vorteil, daß man bereits die nächste Analysenprobe im Ofen vorheizen kann, während noch das Gas von der vorhergehenden Verbrennung gemessen wird. (Engineer **174**. 100. 31/7. 1942.)
Metzener

F. Burriel und **F. Pino**, *Zur allgemeinen Anwendung von Bromwasser in der ersten Gruppe des Kationentrennungsganges (unter Berücksichtigung des Thalliums).* Das Gemisch von Hg_2Cl_2, AgCl, TlCl u. $PbCl_2$ wird mit heißem W. behandelt, hierbei gehen TlCl u. $PbCl_2$ in Lösung. Man filtriert u. läßt auf die wieder ausgefällten Chloride des Tl u. Pb Bromwasser einwirken. Tl geht dabei als $TlBr_3$ in Lsg., wird abfiltriert u. mit KOH oder KJ u. $Na_2S_2O_3$ nachgewiesen. $PbCl_2$ wird wie üblich mit H_2SO_4 oder K_2CrO_4 identifiziert. — Bei der Einw. von Bromwasser auf den Hg_2Cl_2–AgCl-Rückstand geht Hg als $HgBr_2$ in Lsg. u. wird mit $SnCl_2$ identifiziert. Zum Nachw. des Ag wird die bekannte Rk. mit NH_3 herangezogen. (An. Física Quím. **40**. ([5] 6.) 218—21. Febr. 1944. Granada, Labor. de Química Analítica de la Fac. de Ciencias.)
Winiker

Daniel Brawley, *Eine qualitative Trennung von Kupfer und Cadmium.* Metallsalzlsgg. der Gruppe II werden mit soviel NH_3 versetzt, daß gerade das Bi ausfällt, das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert u. mit 20 ccm n/10KCNS für je 100 mg Cu versetzt; nach Zugabe von 0,5 g $NaHSO_3$ wird 1 Min. lang gekocht, wobei $Cu_2(CNS)_2$ quantitativ ausfällt, u. heiß filtriert. Das Filtrat wird ammoniakal. gemacht u. mit NH_4-Polysulfid versetzt, wodurch CdS gelb oder orange ausfällt, auch wenn die ursprüngliche Lsg. As, Sb, Sn, Hg, Pb, Bi u. Cu enthielt. (J. chem. Educat. **18**. 434. Sept. 1941.)
Metzener

A. Rius und **J. M. Coronas**, *Die Reaktion des Mo^{VI} mit Mo^{III} in salzsaurer Lösung. Potentiometrische Anwendung.* Mit Hilfe von Potentialmessungen konnten Vff. nachweisen, daß in stark salzsaurer Lsg. Mo^{VI} sich mit Mo^{III} prakt. vollständig zu Mo^{V} umsetzt, so daß die direkte potentiometr. Best. des Mo^{III} in Ggw. von Mo^{V} möglich ist. (An. Física Quím. **40**. ([5] 6.) 42—53. Jan. 1944. Madrid, Inst. de Química „Alonso Barba".)
Winiker

A. Rius und **J. M. Coronas**, *Potentiometrische Bestimmung des Mo^{III} in salzsaurer Lösung.* (Vgl. vorst. Ref.) Die bei Einw. von $CuSO_4$ bzw. Eisenalaun auf Mo^{III}-Ionen in salzsaurer Lsg erhaltenen potentiometr. Kurven wiesen einen Potentialsprung auf, der der quantitativen Umwandlung des Mo^{III} in Mo entspricht. Mit $K_2Cr_2O_7$ ergeben sich zwei Potentialsprünge, deren erster der Oxydation des Mo^{III} zu Mo^V, u. deren zweiter der Gesamtoxydation zu Mo^{VI} entspricht. (An. Física Quím. **40**. ([5] 6.) 206 bis 217. Febr. 1944. Madrid, Inst. de Química „Alonso Barba".) Winiker

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

I. W. Wander und **Wallace R. Brode**, *Die spektroskopische Kaliumbestimmung in Blattmaterial.* Mit dem Scheibeschen Verf. der Verwendung eines rotierenden logarithm. Sektors vor dem Schlitz des Spektrographen konnte das Bogenspektr. einer Mischung von Al_2O_3, SiO_2, KCl- u. Cu-Acetat-Lsgg. zur Best. einer Eichkurve für K ausgewertet werden durch Vgl. der K-Linie 4044,16 Å u. der Cu-Linie 4022,7 Å. Die Genauigkeit beträgt 2—5% u. reicht daher bei Zugabe von Blattasche statt des KCl zur Mischung aus, um die K-Bedürftigkeit einer Kultur nachzuweisen. (J. opt. Soc. America **31**. 402—04. Mai 1941.) Metzener

F. de A. Bosch, *Phosphor in Samen.* I. Mitt. Besprochen werden das Vork. von P in Form von anorgan. u. organ. Verbb. in Samen sowie die verschied. analyt. Bestimmungen des Phosphors. (An. Real Soc. espaü. Física Quím. **35**. [5] (1). 88—99. 1941.) Gottfried

I. Barceló, *Über die metallischen Elemente des Korks.* Spektroskop. wurden die metall. Komponenten im Kork untersucht. Am stärksten vorhanden ist *Ca*, es folgen in geringeren Mengen *Mg, Fe, Al, K, Na, Mn, Ba* u. *Sr*, in Spuren *Li, Cu, Cr* u. *Ti*. Die quantitativen Mengen in den verschied. Korksorten sind tabellar. zusammengestellt. (An. Real Soc. espaü. Física Quím. **35**. [5] (1). 107—11. 1941. Madrid, Inst. Nacional de Física y Química.) Gottfried

Norton Nelson, *Eine photometrische Anwendung der Bestimmungsmethode nach Somogyi für Glucose.* An Stelle der bisher zur Glucosebest. verwandten Phosphormolybdänreagenzien verwendet Vf. ein neues Reagens: *Arsenmolybdat.* Man löst zu dessen Gewinnung 25 g Ammoniummolybdat in 450 ccm W. auf, fügt 21 ccm H_2SO_4 konz. u. 3 g $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$, gelöst in 25ccm W., hinzu u. hält das ganze 24—48 Stdn. bei 37°. Die Farbdichten werden in einem photoelektr. Spektrometer (fußend auf einem Gaertner-Modell-227-Monochrometer) in Evelyn-Colorimetergefäßen bei einer Wellenlänge von 500 mμ abgelesen. (J. biol. Chemistry **153**. 375—80. Mai 1944. Cincinnati, Univ., Dep. of biolog. Chem. Med. Res., The Jewish Hosp.) Baertich

Anthony A. Albanese, *Colorimetrische Bestimmung von Phenylalanin in einigen biologischen Produkten.* Die colorimetr. Best. von Phenylalanin nach Kapeller-Adler beruht auf zwei fundamentalen Prinzipien: Vollständige Verhinderung einer Störung von Tyrosin u. Histidin u. quantitative Nitrierung u. Red. von Phenylalanin zu dem violettgefärbten Ammoniumsalz der diaci-o-Dinitrobenzoesäure. Zur Best. werden 25—50 mg N enthaltendes Hydrolysat mit 25 ccm W. verd., auf $p_H = 4$ gebracht mit 10%ig. NaOH; diese Lsg. wird an 10 mg Permutit adsorbiert. Wenn das Verhältnis 25—50 mg zu 10 g ursprünglich akt. Permutit vorliegt, ist der Knoopsche Test auf Histidin negativ. Das Tyrosin wird durch Oxydation mit $KMnO_4$ zerstört. Das zur Trockne verdampfte Gemisch wird nitriert u. nach Verdünnung mit W. mit Hydroxylamin-$(NH_4)SO_4$ versetzt. Nach Erkalten werden die Lsgg. in dem photoelektr. Colorimeter nach Klett-Summerson mit dem Filter S 54 zur Unters. gebracht. Von den 7 untersuchten Proteinen enthielt das menschliche Hb den höchsten Phenylalaningehalt. (J. biol. Chemistry **155**. 291—98. Sept. 1944. Baltimore, Univ., Dep. of Ped., The Johns Hopkins Hosp.) Baertich

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Nathan B. Talbot, Allan M. Butler, A. H. Saltzman und **P. M. Rodriguez**, *Die colorimetrische Bestimmung von proteingebundenem Serumjod.* Die von Riggs u. Man angegebene Best. (J. biol. Chemistry **134**. [1940.] 193; C. **1940**. II. 2353) für proteingebundenes Serumjod wurde gekürzt u. gestattet eine genaue Best. des J mit einer Genauigkeit von ±10% bei Anwendung einer Probe von 4 ccm Serum. Die Oxydation des Jods zu Jodat wird nach Groak mit Permanganat durchgeführt. Einzelheiten der Best. sowie des Destillationsapp. nach Riggs (Zeichnung) vgl. Original. (J. biol. Chemistry **153**. 479—88. Mai 1944. Boston, Mass., Harvard Med. School and Gen. Hosp., Dep. of Pediatrics.) Baertich

Tage Astrup, Svend Selsø und **Mogens Volkert,** *Bemerkungen über die Bestimmung des Antithrombingehalts im Blute.* Über die späteren Erfahrungen mit der von den Vff. ausgearbeiteten Meth. (vgl. Astrup u. Darling, Acta physiol. scand. 4. [1942.] 293; C. 1943. II. 730) zur quantitativen Messung des Antithrombingeh. im Blutplasma u. Serum wird berichtet, u. die Bedingungen zur Erzielung von zufriedenstellenden Resultaten werden besprochen. (Biochem. Z. 315. 303—09. 1943. Kopenhagen, Biolog. Inst. der Carlsberg-Stiftung.) Just

C. J. O. R. Morris, *Chromatographische Bestimmung von Evans Blau im Plasma und Serum.* Vom Vf. ist beobachtet worden, daß der Farbstoff Evans Blau aus wss. Lsg. an Aluminiumhydroxyd adsorbiert wird. Diese Beobachtung wurde für eine Bestimmungsmeth. ausgewertet, d. h. es kann chromatograph. quantitativ der Farbstoff von dem Plasma oder Serum abgetrennt werden. Die Adsorptionsfähigkeit des Farbstoffs in Lsg. im Plasma ist jedoch ganz verschieden gegenüber der des Farbstoffs in wss. Lösung. Evans Blau wird nur bei p_H 10 vom Plasma adsorbiert, während bei diesem p_H keine Adsorption in wss. Lsgg. stattfindet. Die Eluierung wird mit HCl-Äthanol durchgeführt, während die Farbstoffkonz. in dem Eluat photometr. gemessen wird. (Biochemic. J. 38. 203—04. 1944. London Hosp., Clinic. Labor. Med. Unit.) Baertich

J. A. de Loureiro und **G. J. Janz,** *Jodometrische und colorimetrische Methoden zur Bestimmung von Calcium im Serum mit geeigneter Permanganatlösung.* Zur Herstellung der besonderen Permanganatlsg. werden zunächst 50 g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ zu einem Liter gelöst u. 350 ccm H_2SO_4 zugegeben. In 1 Liter dieser Lsg. werden 3,5 g $KMnO_4$ gelöst, Der Titerverlust ist zeitlich gesehen gering, bes., wenn die Lsg. kalt aufbewahrt wird. Die sonstige Bearbeitung ist die bekannte. Zur colorimetr. Best. wird zunächst die Farbdichte von n/500 $KMnO_4$ mittels des photoelektr. Colorimeters nach Evelyn bestimmt mit einem Grünfilter mit dem Maximum von 520 mμ. Der Ca-Oxalat-Nd. wird in einem Tropfen 50%ig. HNO_3 gelöst u. genau 10 ccm dieser n/500 $KMnO_4$-Lsg. hinzugefügt. Nach 30 Min. ist die Farbdichte erreicht. (Biochemic. J. 38. 16—19. 1944. Lissabon, Fac. of med.) Baertich

Caecilia E. M. Pugh, *Die Anwendung des Kreatin-Kreatinin-Quotienten.* Die Best. des Kreatin-Kreatinin-Quotienten im Morgenharn erlaubt diagnost. Schlüsse (vgl. J. mental Sci. 85. [1939.] 1151). Es wird mitgeteilt, wie bei Anwesenheit von *Phenylbrenztraubensäure* im Harn deren störender Einfl. auf die Kreatin-Kreatinin-Best. ausgeschaltet werden kann. Weiter wird an einer Reihe von Fällen dargetan, daß die Best. des Kreatin-Kreatinin-Quotienten im Morgenharn zur Kontrolle der Behandlung mit *Schilddrüsenstoffen* geeignet ist. Zu hohe Quotienten fordern Red., zu niedrige Erhöhung der Schilddrüsendosis. (J. mental Sci. 86. 240—43. März 1940. Colchester, Royal Eastern Counties Inst., Res. Dep.) Junkmann

Caecilia E. M. Pugh, *Millons Reaktion im Harn bei geisteskranken Patienten.* Positive Millon-Rk. im nicht hydrolysierten Harn kann verschied. Ursachen haben: Vorübergehend positive Rkk. werden auf alimentäre Einfll. zurückgeführt. Starke dauernd positive Rkk. mit prognost. ungünstiger Bedeutung finden sich bei schweren Leberschäden. Vermehrte Phenolbldg. im Darm, sowie Insuffizienz der Entgiftung durch Paarung an Glucuronsäure oder Schwefelsäure. Die Möglichkeit des Auftretens besonderer Stoffwechselprodd. welche die Rk. geben können, bei Geisteskranken wird zugegeben; Bestimmungen des Aminostickstoffs im Harn Geisteskranker mit stark positiver Millon-Rk ergaben jedoch keine abnormen Werte. (J. mental Sci. 86. 244—47. März 1940. Colchester, Royal Eastern Counties Inst., Res. Dep.) Junkmann

Friedrich Seyfferth, *Über eine ohne Erhitzen anzustellende Reaktion auf Zucker im Harn.* 2 ccm Harn werden mit 2 ccm W. u. 4 Tropfen Reagens (3%ig. Lsg. von Kaliumpermanganat in offizineller NaOH) versetzt. Verfärbung der anfänglich sattgrünen Farbe innerhalb 20 Sek. nach braunrot beweist Anwesenheit von mindestens 0,1% Zucker. Bei höherem Zuckergeh. tritt der Umschlag noch rascher ein. Bestehenbleiben der grünen Farbe für mehr als 30 Sek. charakterisiert den Harn als prakt. zuckerfrei. Ggw. von Eiweiß stört nicht. (Münchener med. Wschr. 91. 47—48. 28/1. 1944. München 13, Amalienstr. 33.) Junkmann

---

O **Bailey Meter Co.,** Del., übert. von: **Robert B. Hines,** Cleveland, O., V. St. A., *Gasanalytischer Apparat,* der zur kontinuierlichen Gasunters. dient, in dem eine Gasprobe mit einer analyt. Fl. gemischt u. dabei analysiert wird. — Zeichnung. (A. P. 2 356 845 vom 14/8. 1941, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.) M. F. Müller

○ **Georg Ornstein,** Stockholm, Schweden, *Verfahren und Vorrichtung zum Anzeigen von in wäßrigen Flüssigkeiten gelöstem Sauerstoff,* bes. in W., welches eine sehr geringe Leitfähigkeit besitzt, wie Kondenswasser, durch Messung der elektromotor. Kräfte in einer elektr. Meßzelle, die zwei durch ein Diaphragma voneinander getrennte Elektroden besitzt. Die negative Elektrode ist in einen Elektrolyten u. die positive Elektrode in das zu prüfende W. eingetaucht. — Zeichnung. (A. P. 2 320 095 vom 9/12. 1939, ausg. 25/5. 1943. D. Prior. 15/12. 1938. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 25/5. 1943.) M. F. Müller

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

J. Danze und **V. J. Bougnet,** *Untersuchungen über industrielles Trocknen.* Vff. kommen auf Grund ihrer bei der Holztrocknung gemachten Erfahrungen zu dem Schluß, daß die Trocknung in 3 Phasen verläuft. In der ersten ist die Oberfläche mit einem fl. Film überzogen, welcher bei Luftzirkulation verdampft. Hierbei ist die Schnelligkeit des Trocknens eine Funktion der Temp. des Materials, der Temp. u. des hygrometr. Zustandes der Luft, der Schnelligkeit u. Richtung des Luftstromes. In der zweiten Phase, charakterisiert durch steigende Austrocknung, ist ein W.-Film nicht mehr vorhanden, sondern das Innenwasser steigt an die Oberfläche u. verdunstet hier. Die Trocknungsgeschwindigkeit ist eine Funktion des mittleren Feuchtigkeitsgehalts. Endlich kommt man zu dem Punkt, wo sich die Oberflächenfeuchtigkeit im Gleichgewicht mit der Luft befindet. Die Trocknung ist beendet, wenn die gesamte M. den gleichen Feuchtigkeitsgeh. wie die Atmosphäre angenommen hat. — Vff. geben Formeln zur Berechnung der verschied. Trocknungsphasen. (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [8] **19.** (86) 188—93. 1943. Lüttich, Univ.) Grimme

W. Yorath Lewis und **Struan A. Robertson,** *Der Übergang von Wasser in Dampf.* Es wird über den Übergang von W. in Dampf in vertikalen Röhren berchtet. Je reiner das W., desto höher die Überhitzung. Es sind mehrere Zonen zu unterscheiden. Erst bilden sich kleine Blasen, die noch durch die Abwärtsbewegung des W. mitgenommen werden. Durch Verschmelzen mehrerer kleiner entstehen dann größere, u. nur mehr an der Wand ist rückfließendes Wasser. Von einem bestimmten Punkt ab endet die Zone des W. u. es existiert nur mehr Trockendampf. Einfll. von Röhrenform u. Erhitzungsgeschwindigkeit werden diskutiert. (Blast Furnace Steel Plant **28.** 491—93· Mai 1940.) Thilo

R. M. Langer und **G. Potapenko,** *Über den Wärmeübergang von strahlenden Gasen auf die Wasserröhren eines Kessels.* Der Wärmeübergang von wärmestrahlenden Gasen auf die Wasserröhren eines Wärmeaustauschers hängt wesentlich von der Anordnung der Röhren ab, weil diese Anordnung die strahlende Weglänge, d. h. die mittlere Dicke einer Gasschicht, bestimmt. — Die von Vff. entwickelte Theorie erlaubt die Berechnung dieser strahlenden Weglänge für jede beliebige Röhrenanordnung. — Die Anwendung dieser Theorie auf den Fall von Wasserrohrkesseln gestattet eine physikal. Analyse des Wärmeaustausches in diesen Kesseln u. führt zu einer einfachen Formel für die Temp.-Verteilung. (Physic. Rev. [2.] **63.** 138. 1/15. 2. 1943. California Inst. of Technology.) Nitka

—, *Absorption von Schwefelsäurenebeln an Schaumblasen.* Zur Beseitigung der schädlichen H_2SO_4-Nebel in den Abgasen ist von Bransky u. Diwoky ein wirtschaftliches Verf. ausgearbeitet worden, darauf beruhend, daß die Säurenebel durch einen mit sogenannter „Grünsäure" (durch Hydrolyse aus Säureschlamm erhaltenes Abfallprod. bei der Petroleumraffination, das aus wasserlösl. organ. Sulfonsäuren besteht) beschickten Behälter geleitet werden; an der großen Oberfläche der infolge der starken Schaumfähigkeit der Grünsäure gebildeten Blasen wird die H_2SO_4 sorbiert. — Schemat. Darst. einer halbbetriebsmäßigen Anlage. (Chem. metallurg. Engng. **47.** 541—42. Aug. 1940.) Hentschel

L. P. Hatch, *Berechnung von Luft-Saugleitungen für industrielle Anlagen.* Regeln für die Berechnung der Luftbewegung, bzgl. Vol., Druck, Geschwindigkeit usw. in Saugleitungen für industrielle Zwecke, z. B. mit mehreren Öffnungen für je 600—800 Kubikfuß Saugleistung pro Minute. Bes. eingehend ist die Berechnung der Abzweigleitungen behandelt. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **33.** 111—13. Jan. 1941.) Kalix

△ **Louis A. Gruenwald,** *Oberflächenaktive Stoffe.* Die Komplexverbb. von *Morpholin* mit fetten Ölen wie *Leinsaat-, Chinaholz-* oder *Tungöl* bilden gute *Emulgatoren* u. *Dispergierungsmittel.* Sie werden durch 10std. Erhitzen auf 135° von 3 Mol Morpholin mit 1 Mol Öl im Autoklaven erhalten. Diese Komplexverbb. sind so locker, daß, wenn getrocknete Schichten von diesem Material erhitzt werden, das Morpholin entweicht, u. eine Schicht der Ölkomponente zurückbleibt. (**A. P. 2 374 678,** ausg. 1/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39.** [1945.] 3954.) Kalix

○ **Magnesium Electron Ltd.,** England, übert. von: **Frank Roper-Lowe,** Burnham, und **Robert Sandison,** Worsley, England, *Hochtemperaturreaktionen.* Das Reaktionsmaterial wird in Kammern erhitzt, u. die flüchtigen Prodd. werden am oberen Ende der Reaktionskammer nach dem damit verbundenen Kondensator geleitet. Die Reaktionsrückstände werden dagegen als ganzes am unteren Ende der Kammer abgeführt, in die ein inertes Gas zur Verhinderung des Eindringens von Luft eingeführt wird. (**A. P. 2 356 135** vom 17/9. 1943, ausg. 29/8. 1944. E. Prior. 13/2. 1942. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.) Hauswald

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

R. Bilfinger, *Ist Chrombadverstärkungssalz feuergefährlich?* Nicht das Verstärkungssalz für das Chrombad (CrO_3) ist feuergefährlich, sondern die organ. Lösungsm., die in Verb. mit CrO_3 unter Umständen zu explosionsartigen Entzündungen Veranlassung geben können; daher Vorsicht beim Umfüllen von CrO_3. (Metallwaren-Ind. Galvanoe Techn. **42.** (25.) 295. Nov./Dez. 1944. Leipzig.) Hentschel

L. C. Porter und **P. W. Neidhardt,** *Keimtötende Lampen und ein neues Hilfsmittel für die Industrie und für die Gesundheit.* Übersicht über Erzeugung u. Anwendung von UV-Strahlen. (Gen. electr. Rev. **43.** 202—05. Mai 1940. Nela Park, Cleveland, O., General Electric Co., Lamp Dep.) Skaliks

S. Reineck, *Neuzeitliche Abstaub-, Verputztisch- und Entstaubungsanlagen zur Bekämpfung und Verhütung der Silicose-Erkrankung in der keramischen Industrie.* Sammelbericht über von der Firma A. Krautzberger u. Co., Holzhausen bei Leipzig, konstruierte u. in den Handel gebrachte Schutzvorrichtungen gegen Silicose-Erkrankungen in der keram. Industrie. — Im Original viele instruktive Figuren. (Ber. dtsch. keram. Ges. **25.** 80—92. März/April 1944. Leipzig-Holzhausen.) Grimme

John Creevey, *Maßnahmen bei Gasvergiftungen. Wichtigkeit einer schnellen und geeigneten Abhilfe.* Es werden die bekannten Maßnahmen zur Abhilfe von Unfällen beim Auftreten giftiger Gase in chem. Betrieben bei unvorhergesehenen Vorfällen u. zur Rettung der gefährdeten Opfer sowie zur Sicherung des Hilfspersonals besprochen. (Chem. Age **49.** 287—88. 18/9. 1943.) Schulze-Forster

III. Elektrotechnik.

A. Rius, J. Balta und **J. Beltran,** *Vorläufige Mitteilung über die Verwendung von Hochfrequenzstrom in der Elektrochemie.* Kurze Beschreibung der zur Verwendung von Hochfrequenzströmen in der Elektrochemie von den Vff. entwickelten Versuchsanordnung. (An. Física Quím. ([5] 6.) **40.** 14—20. Jan. 1944. Madrid, Inst. de Química „Alonso Barba".) Winiker

P. M. Heldt, *Glasisolierte Magnetwicklungen.* Feinste Glasfäden zu Garnen versponnen oder zu Bändern verflochten ergeben ein vorzügliches Isoliermaterial für Magnetwicklungen an autoelektr. Einrichtungen. Dieses Isoliermaterial hat den Vorteil einer erhöhten Feuchtigkeits- u. Wärmebeständigkeit neben gutem elektr. Widerstand u. hinreichenden mechan. Eigenschaften. Für die autotechn. Bedürfnisse ist es bes. Asbest u. den organ. Isolierstoffen überlegen. Kombinationen mit Mica werden empfohlen zur Isolierung der Komutatoren. (Automotive Ind. **83.** 536—45. 15/11. 1940.) Umstätter

R. Quarendon, *Elektrische Isolierung mit Glasfasern.* Glasfasern sind nicht nur ein guter Wärmeisolator, sondern eignen sich auch gut zur elektr. Isolierung. Bes. bei der Isolierung in Elektromotoren sind die Glasfasern wegen ihrer elektr. u. mechan. Eigg. der Baumwolle überlegen. (Engineer **169.** 538—39. 14/6. 1940.) Barz

H. A. Daynes, *Plastische Isolierstoffe auf Kautschukgrundlage.* Besprechung der an sich allg. bekannten Eigg. von Hartkautschuk, unvulkanisierten Mischungen von Kautschuk u. Guttapercha oder Balata u. Kautschukumwandlungsprodd., bes. hinsichtlich der elektrotechn. Eigenschaften. (Trans. Instn. Rubber Ind. **17.** 151—60. Okt. 1941.) Overbeck

Eugene R. d'Olive, *Reflektoroberflächen für Infrarotlampen.* Wo höchste Wärme- u. Energieausbeute verlangt wird u. gleichzeitig Staubfreiheit herrscht, sind vergoldete Reflektoren anzuwenden. Unter Arbeitsverhältnissen, bei denen dies nicht zutrifft, können Al-Reflektoren angewandt werden. Die Strahlungsdichte wird durch den Durchmesser des Reflektors bestimmt, ebenso, aber unabhängig davon, die Gesamtmenge der ausgestrahlten Energie. (Electr. Wld. **112**. Nr. 27. 58 u. 61. 30/12. 1939. Chicago, Commonwealth Edison Co., Testing Dep.) KALIX

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Heizkörper für indirekt geheizte Kathoden.* Er besteht aus einem Rohr, das innen mit einer C-Schicht überzogen ist, die durch Zers. eines gasförmigen KW-stoffes (Bzl.) in sauerstoffhaltiger Atmosphäre erzeugt wird. (**Belg. P. 453 364** vom 27/11. 1943, Auszug veröff. 17/7. 1944. Holl. Prior. 28/11. 1942.) STREUBER

○ **Government of the United States of America**, vertreten durch den **Secretary of Commerce**, übert. von: **David Norman Craig**, Washington, D. C., V. St. A., *Elektrolytwiderstand.* Der in der Hauptsache aus einer wss. Lsg. von HCl, A. u. $CuCl_2$ bestehende Elektrolyt befindet sich in einer Capillare, die an beiden Enden Cu-Elektroden besitzt. (**A. P. 2 261 974** vom 25/7. 1940, ausg. 11/11. 1941. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 11/11. 1941.) STREUBER

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, *Elektronenröhre mit geringer Sekundäremission.* Zwecks Herabsetzung der Sekundäremission ist die Oberfläche der Anode durch kleine senkrechte Wände wabenartig unterteilt. Diese Wände können außerdem noch mit C überzogen sein, um die Ausstrahlung von Sekundärelektronen noch weiter herabzudrücken. Diese kann somit auf etwa $^1/_3$ des Betrages ohne derartige Unterteilung herabgesetzt werden. (**N. P. 68 222** vom 30/11. 1942, ausg. 21/8. 1944.) J. SCHMIDT

Radio Corp. of America, New York, N. Y., V. St. A., *Elektronenmultiplikatorröhre.* Das Elektrodensyst. zur Multiplikation der von der Primärkathode kommenden Elektronen besteht aus einer zwischen Anode u. Kathode angeordneten Sekundäremissionselektrode. Gegen diese werden die Primärelektronen mittels eines Magnetfeldes, das senkrecht zur Richtung der Primärelektronen u. parallel zur Sekundäremissionselektrode gerichtet ist, gelenkt. Die Sekundärelektrode besteht aus einer isolierenden Unterlage von Glas oder Quarz mit einer darüberliegenden leitenden Schicht aus W oder Ni, deren Stärke in Richtung von der Kathode zur Anode abnimmt, u. einer darüber aufgetragenen Schicht von Os_2O oder einem anderen Stoff zur Erhöhung der Sekundäremission. Durch die Abflachung der leitenden Schicht wird eine bes. vorteilhafte Potentialverteilung in der Sekundäremissionselektrode erzielt. (**N. P. 68 091** vom 24/6. 1936, ausg. 17/7. 1944.) J. SCHMIDT

○ **A. Reyrolle & Co. Ltd.**, Heeburn-on-Tyne, übert. von: **Jan Ward Anderson**, Kirkwood, und **Patrick Dunbar Ritchie**, Newcastle-on-Tyne, England, *Elektrischer Kondensator.* Der Kondensator besteht aus einer Mehrzahl konzentr. übereinanderliegender Schichten von Fasern einer glasigen Substanz, mindestens einer spannungsleitenden Folie zwischen anliegenden Glasschichten u. einem festen in den Zwischenräumen der Schichten befindlichen isolierenden Material. Letzteres besitzt eine DE., die größer ist als die von atmosphär. Luft. (**A. P. 2 332 215** vom 13/6. 1939, ausg. 22/6. 1943. E. Prior. 14/6. 1938. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 22/6. 1943.) HAUSWALD

○ **Hartford National Bank and Trust Co.**, Hartford, Conn., übert. von: **Evert Johannes Willem Verwey**, **Paul Christiaan van der Willigen** und **Johannes Hoekstra**, Eindhoven, Holland, *Herstellung eines glasisolierten Blockkondensators.* Zum Aufbau des Kondensators dient ein aufgewickeltes Band, das beiderseitig auf elektrophoret. Wege mit einem feinen Glaspulver überzogen worden ist. Der Wickelkörper wird in einem Ofen erhitzt, bis das Glas geschmolzen u. der Körper zu einer kompakten M. vereinigt ist. — Zeichnung. (**A. P. 2 321 439** vom 19/8. 1937, ausg. 8/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 8/6. 1943.) M. F. MÜLLER

IV. Wasser. Abwasser.

—, *Wasser in Betonbehältern. Verhütung der Härtezunahme.* Im allg. nimmt die Härte des W. in betonierten Behältern beim Aufbewahren zu. Durch deren Innenanstrich mit *Detel*, einer Lsg. von Chlorkautschuk, läßt sich dieser Nachteil verhüten. (Text. Manufacturer **67**. 390. Okt. 1940.) ECKERT

E. Nordell, *Wasserreinigung.* Die Ausführungen beschränken sich auf Hinweise, wie das für textilindustrielle Zwecke zu verwendende W., bes. auch hinsichtlich der Herst von Schlichte, zu reinigen ist. (Silk J. Rayon Wld. **17**. Nr. 193. 36. Juni 1940.) Eckert

Köhn, *Bewirtschaftung von Wasser in Kaliwerksbetrieben.* Beispiele für die zeichner. Darst. der Wasserverwendung durch Wasserflußbilder als Grundlage für Sparmaßnahmen zur Verteilung u. Ausnutzung. (Kali, verwandte Salze Erdöl **38**. 197—98. Nov. 1944. Dorndorf, Rhön.) Manz

George A. Johns, *Schwefelverbrennungsofen zur Behandlung von Kesselspeisewasser.* Ein kleiner elektr. beheizter Schwefelverbrennungsofen wandelt 2—3 oz S in der Stde. in SO_2 um, das in einem alkal. Mittel gelöst zum Unwirksammachen des im Kesselspeisewasser gelösten Sauerstoffs verwendet wird. Zur Beschleunigung der Oxydation des SO_2 fügt man als Katalysator Mangansulfat hinzu. 1 ‰ bewirkt eine Oxydation des SO_2 von 75%, bevor das W. in den Kessel gepumpt wird. Es bleibt dann noch genügend Sulfit, um den restlichen Sauerstoff im Kessel zu beseitigen. Wesentlich für das Verf. ist der Schwefelverbrennungsofen, der einen durchaus konstanten Verbrennungsablauf zeigen muß. Das Verf., durch das eine vollständige Entfernung des Sauerstoffs erzielt wird, arbeitet gegenüber dem älteren Verf., bei dem eine mechan. Entlüftung erforderlich ist u. dann noch eine Behandlung mit Natriumsulfit folgen muß, wesentlich billiger. — Abbildung. (Power **85**. 118—20. Jan. 1941.) Roick

E. D. Flickinger, *Wiederbenutzung des Kesselspeisewassers zur Verminderung des Chemikalienverbrauchs.* Es wird die stärkere Einführung des bereits 1897 von Rossel ausgearbeiteten Verf. zur Wiederbenutzung des Kesselspeisewassers in die industrielle Praxis in solchen Fällen empfohlen, in denen es vor dem Gebrauch mit Chemikalien enthärtet werden muß. An einem Beispiel, bei welchem 75,4% Frischwasser mit Zusatz von Kondensat u. Dampf in die Enthärtungsanlage eingeleitet werden, wird das Verf. in bezug auf die chem., energet. u. wirtschaftlichen Ergebnisse durchgerechnet. — 2 Zeichnungen. (Power **85**. 118 u. 120. Nov. 1941.) Kalix

---

○ **Pump and Softener Corp.**, Rockford, Ill., übert. von: **Fred W. Whitlock**, Rockford, Ill., V. St. A., *Wasserstoffionenaustauscher.* In der Weichwasserleitung des Zeolithfilters ist als Sicherheitskontrolle eine au zwei verschied. Metallen als Elektroden u. dem Weichwasser als Elektrolytfl. bestehende elektr. Zelle vorgesehen, die als Servomotor für einen in einem besonderem Stromkreis liegenden Motor dient, der seinerseits je nach den durch die Beschaffenheit des Weichwassers erhaltenen Impulsen das Steuerventil für den Zufluß der Regenerationslsg. regelt. (**A. P. 2 351 648** vom 1/8. 1940, ausg. 20/6. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/6. 1944.) Lehmann

V. Anorganische Industrie.

P. Parrish, *Die Schwerchemikalienindustrie 1944. Einige Probleme beim Übergang vom Krieg zum Frieden.* Übersicht über die Leistungen in Großbritannien, den Gliedstaaten des britischen Reichs u. zum Teil in den Ver. Staaten u. Sammelreferat über Verff. in den Industrien des Al, Mg, synthet. Kautschuks, synthet. NH_3, H, der HNO_3, HCl, H_2SO_4, des Zements u. Superphosphats. (Chem. Age **52**. 29—46. 13/1. 1945.) Metzener

A. E. Williams, *Technisches Ozon.* Beschreibung der techn. Gewinnung von Ozon (2 Abbildungen) u. seiner Anwendung, bes. zum Sterilisieren von Wasser. (Engineer **169**. 557—58. 21/6. 1940.) Barz

Alfred Haltmeier, *Ammoniakgewinnung aus Industrieabwässern mit 1 Promille Ammoniakgehalt.* Es wird ein im Großbetrieb bewährtes Verf. zur NH_3-Gewinnung aus Gasabwässern mit geringen Gehh. in der Größenordnung von 1‰ beschrieben, das durch Herabsetzung des Wärmeverbrauchs die Nutzbarmachung der volkswirtschaftlich bedeutungsvollen Mengen gewinnbringend macht. Die Maßnahmen zur Wärmeersparnis bestehen darin, daß die Abtreibung des NH_3 im Vakuum erfolgt, wodurch infolge des erhöhten Anteils des NH_3-Partialdrucks die zur Abtreibung nötige Dampfmenge auf die Hälfte herabgesetzt wird, ferner in der Verwertung der Abwärme der Gewinnungsanlage, die durch Verringerung des Strömungswiderstandes in der Abtriebskolonne, also mit einem bes. großen Stoffaustausch-Strömungswiderstands-Quotienten ermöglicht wird. Auf diese Weise werden 90% der Wärmemenge erspart, die bei einer NH_3-Gewinnung nach den üblichen Verff. verbraucht würde. Das gleiche Verf. kann auch zur Gewinnung anderer flüchtiger Stoffe dienen, indem die Grenze

ihrer wirtschaftlich ausnutzbaren Konz. um eine Zehnerpotenz nach unten verschoben wird. (Chem. Techn. **17**. 28—29. 16/9. 1944.) Metzener

H. B. Matzen, *Temperaturregelung beim Auskrystallisieren von Ammonnitrat.* Bei der Umsetzung von Ammonsulfat mit Natriumnitrat in Ggw. von Soda entsteht nach dem Abfiltrieren von Na_2SO_4 eine Lsg., die zugleich NH_4NO_3 u. $NaNO_3$ enthält. Sie hat zunächst eine Temp. von 170° F (77° C) u. wird dann stufenweise auf 100° F (38° C) abgekühlt u. mit dieser Temp. in die Krystallisationspfannen geleitet. Um nun reine Krystalle von der gewünschten Größe zu erhalten, ist nicht nur die genaue Einhaltung der Temp. notwendig, sondern es muß auch die Abkühlung der Oberfläche der Lsg. u. die Oberflächenverdampfung streng vermieden werden. Es wurde nun gefunden, daß es nur die Temp.-Regelung mit konditionierter Luft ermöglicht, die engen Temp.-Grenzen einzuhalten, innerhalb deren reines NH_4NO_3 auskrystallisiert. Außerdem ist es nur auf diesem Wege möglich, den Dampfdruck der umgebenden Luft ständig auf der gleichen Höhe zu halten wie in der Lsg., was sich ebenfalls als notwendig zur Erzielung reiner Krystalle erwies. Da die Lsg., wie schon erwähnt, mit 100° F (38° C) in die Pfannen eingeleitet wird, beträgt ihr Dampfdruck etwa 1,05 in. Hg; der Taupunkt, bei dem in der Luft der gleiche Dampfdruck herrscht, liegt bei 81° F (27° C). Eine ideale Krystallisation würde demnach dann stattfinden, wenn der Taupunkt der Luft bei 82° F (28° C) liegt u. mit zunehmender Abkühlung automat. in der Weise gesenkt wird, daß der Dampfdruck der Luft stets etwas über dem der Lsg. liegt, da dieser mit zunehmender Abkühlung ebenfalls sinkt. Dadurch wird jede Oberflächenverdampfung vermieden, u. es bilden sich reine NH_4NO_3-Krystalle in Form von Stalagmiten. Diese können nach Ablassen der überstehenden Lsg. unmittelbar zentrifugiert u. getrocknet werden, da sie genügende Reinheit besitzen. Die notwendige Konditionierung der Luft kann nur durch ein Klimaaggregat erfolgen. Bei einer Tagesproduktion von 600 t Ammonnitrat muß dieses eine Kapazität von 600 000 Kubikfuß Luft in der Min. besitzen. Die hierzu notwendige Kühlanlage muß eine Kapazität von 700 t besitzen. In einem nach diesem Verf. arbeitenden Betrieb erfolgte das Auskrystallisieren in 8 Räumen von 36·128 Fuß Grundfläche u. 40 Fuß Höhe, wobei jeder Raum 15 Reihen zu je 8 Pfannen enthielt. Im ganzen waren also 960 Pfannen vorhanden, in denen in 24 Stdn. 600 t NH_4NO_3 auskryst. wurden. (Refrigerat. Engng. **39**. 21—22. Jan. 1940.) Kalix

—, *Ceylongraphit.* Bericht über neueres Schrifttum betreffs Vork., Gewinnung u. Handel von Ceylongraphit. (Min. Mag. **70**. 369—73. Juni 1944.) Grimme

—, *Die Kohle-Graphit-Umwandlung.* Kurze, allg. Zusammenfassung des Standes des Problems nach neueren Arbeiten, in Hinblick auf die Gewinnung künstlichen Graphits mit vorbestimmten Eigenschaften. (Iron Coal Trades Rev. **145**. 543—44. 31/7. 1942.) Flaschka

Philip S. Smith, *Mineralindustrie von Alaska in 1939.* Wirtschaftsbericht über die Förderung von *Gold, Silber, Kupfer, Platinmetallen, Blei, Zinn, Kohle, Petroleum, Quecksilber, Antimon, Gips* u. *Marmor.* (U. S. Dep. Interior, geol. Surv. Bull. **926 A**, 1—97. 1941.) Gottfried

Ernst Bergmann, *Chemikalien aus dem Toten Meer.* Das Tote Meer ist während des Krieges die Hauptquelle des britischen Reiches für K- u. Mg-Salze u. Br geworden. Durch fraktionierte Verdampfung werden NaCl, Carnallit, $MgCl_2$, KCl u. aus der Mutterlauge Br gewonnen. Gesamtgeh. des Toten Meeres in 10^9t: 2 KCl; 11,9 NaCl; 6 $CaCl_2$; 22 $MgCl_2$; 0,98 $MgBr_2$ oder 5,8 Mg u. 0,85 Br im Vgl. zum Geh. der deutschen Salzlager mit $0{,}12 \cdot 10^9$t Br. Hinweis auf weitere Entwicklungsmöglichkeiten der Industrie auf Grund der Lager von bituminösem Kalkstein mit beträchtlichem, leicht gewinnbarem S sowie der S- u. Rohphosphatlager in der Nähe des Toten Meeres. (Chem. Trade J. chem. Engr. **111**. 197. 28/8. 1942.) Metzener

E. W. Douglass und **C. O. Anderson,** *Verbrennung im Flüssigkeitsinnern bei der Natriumsulfatherstellung.* Die früher benutzten Verff. zur Gewinnung von wasserfreiem Na_2SO_4 litten darunter, daß infolge der mit zunehmender Temp. abnehmenden Löslichkeit des wasserfreien Salzes als Bodenkörper die wärmeübertragenden Flächen sich mit Salzabsätzen bedeckten. Diese Schwierigkeit wird vermieden durch einen mit Naturgas-Luft-Gemisch gespeisten, im Gegensatz zu früheren Konstruktionen sehr einfachen Brenner aus gewöhnlichem Stahl, der in die zu verdampfende Fl. versenkt wird. Wesentlich an der Konstruktion ist, daß die Brenneröffnung nicht kleiner ist als der Querschnitt der Verbrennungszone, daß die Brennerwandung nicht mit keram. Material bekleidet wird u. daß die Öffnung ohne Schutzgitter bleibt, sowie daß der Brenner fast mit der maximalen Verbrennungsgeschwindigkeit betrieben wird. Man erreicht mit einem Brenner von 112 cm Länge, 30,5 cm Durchmesser in seinem unteren

cylindr. Teil, während er sich oben kon. zu einer 12,7 cm-Kuppelung verengt, bei einem Hohlraum von 57 Liter eine Leistung von 35 000 kcal/Minute. Die Innentemp. beträgt 1300—1500 °, die der Fl. in Berührung mit der Brenneraußenwand 88°. Da ein kleiner Teil der Wärme auch durch die Brennerwandung übertragen wird, setzt sich etwas Salz ab, das von Zeit zu Zeit abplatzt, wodurch bis zu 0,01% Fe in das Prod. gelangt, das in zwei Qualitäten mit 99,9% u. 99,3% Na_2SO_4 anfällt. (Chem. metallurg. Engng. 48. 135—37. Mai 1941.) Metzener

H. A. Doerner, *Chromatsalze aus einheimischen Erzen. Über ein bisher unerreichtes Ziel jüngster Untersuchungen, die in dem Pacific Northwest im Gange sind.* Es wird über Versuchsergebnisse berichtet, die bei der Aufarbeitung einheim. Chromerze der Nordweststaaten Washington u. Californien zur Gewinnung von Chromaten u. Dichromaten erhalten wurden; die wirtschaftliche Möglichkeit dieser Verff. wird besprochen. Hohe Umsetzungen konnten mit Mischungen aus Chromit, Kalk u. Magnesia ohne Zusatz von Alkalisalzen erhalten werden. Wesentlich ist dabei, daß das Reaktionsgemisch im Schmelzofen gut durchgerührt wird, damit genügend Sauerstoff zu der Schmelze hinzutreten kann. Die Abscheidung eines Chromatsalzes aus der Kalk-Magnesia-Schmelze erfolgt nach Auslaugung durch Einleiten von CO_2 unter hohem Druck in die Lsgg., wobei die Rk. nach folgender Gleichung abläuft: $CaMg(CrO_4)_2 + Na_2CO_3 + CO_2 = CaCO_3 + MgCO_3 + Na_2Cr_2O_7$. Die einzelnen Stufen des Arbeitsganges sowie die verwendeten Apparate werden beschrieben. (Engng. Min. J. 141. Nr. 5. 50—51. 57. Mai 1940.) Menzel

---

△ **Monsanto Chemical Co.**, übert. von: **Michael N. Dvornikoff** und **G. E. Taylor**, *Sulfurylchlorid.* Fl. SO_2 u. fl. *Cl* werden bei 20—55° mit fein verteiltem C zur Rk. gebracht, der mit einem Metallsalz einer anorgan. Säure, vorzugsweise *NaF*, imprägniert ist. (**A. P. 2 377 217**, ausg. 29/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3638.) Schwechten

△ **National Lead Co.**, übert. von: **William Y. Agnew** und **Sandford S. Cole**, *Halogensalzbildung*, bes. aus Fe-, Al-, Sn- u. Ti-Mineralien oder Konzentraten. Brikettiertes Mineral oder Konzentrat wird mittels eines beweglichen Gitterwerkes in den Reaktionsraum eingeführt. Das Halogengas wird oberhalb u. ein oxydierendes Gas unterhalb dieses Gitterwerkes zugeführt. Durch die Bewegung des Gitterwerkes werden das nicht umgesetzte Material u. die Gangart entfernt. Die Temp. ist annähernd 600°. (**A. P. 2 378 675**, ausg. 19/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3887.) Hauswald

△ **West Virginia Pulp and Paper Co.**, übert. von: **Gerald Haywood** und **Wright U. Welton**, *Calciumsulfit.* Fein verteiltes Ca-Sulfit wird in der Weise erhalten, daß man eine CaO-Suspension mit SO_2 umsetzt u. dann den erhaltenen Nd. bei einer Konz. von 500 g je Liter u. einem p_H von etwa 3 einer weiteren Behandlung mit SO_2 unterwirft. Hierauf wird das entstandene $CaSO_3$ abfiltriert. An Stelle von SO_2 in der 2. Stufe des Verf. können auch andere Säuren, wie H_2SO_4, HCl, oder auch Alaun verwendet werden. Je mehr SO_2 oder Säure zugefügt wird, um so feiner ist der entstehende Nd.; um so kleiner ist aber auch die Ausbeute infolge Bldg. von Ca-Bisulfit. Das Prod. wird mit Alkali gewaschen. (**A. P. 2 375 786**, ausg. 15/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3637.) Schwechten

△ **Alien Property Custodian**, übert. von: **Hendrik de Bruijn** und **Mathijs Hubertus Reinier Johannes Plusje**, *Wasserfreies Calciumnitrat.* Eine $Ca(NO_3)_2$-Lsg. wird auf einen W.-Geh. von etwa 24% eingedampft u. nun mit genügend wasserfreiem Ca-Nitrat gemischt, um den W.-Geh. auf 10% oder weniger zu verringern. Das Erhitzen kann darauf fortgesetzt werden, bis die M. ohne zu backen trocken ist. (**A. P. 2 375 898**, ausg. 15/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3637.) Schwechten

△ **Harbison-Walker Refractories Co.**, übert. von: **Robert D. Pike**, *Gewinnung von Mg und $CaCO_3$ aus Dolomit* in einem Kreisverfahren. Calcinierter Dolomit wird hydratisiert u. in gekörntes Gut verschiedener Korngröße getrennt. Das grobkörnige Gut wird mit $MgCl_2$-Lsg. behandelt, wobei eine Umsetzung nach der Gleichung $Ca(OH)_2 + MgCl_2 = Mg(OH)_2 + CaCl_2$ + überschüssiges $MgCl_2$ stattfindet. Das $MgCl_2$ wird regeneriert durch Behandlung von feinkörnigem Dolomithydratpulver mit $CaCl_2$ u. $MgCl_2$-Rückstand u. durch Carburieren des Reaktionsgemisches, nachdem alles $Ca(OH)_2$ in $CaCl_2$ durch Umsetzung mit $MgCl_2$ umgewandelt worden ist. Die weitere Umsetzung findet nach der Gleichung statt: $Mg(OH)_2 + CaCl_2 + CO_2 = MgCl_2 + CaCO_3 + H_2O$. — Das Verf. kann dahin abgeändert werden, daß das Mg-Hydroxyd mit einer $MgCl_2$-Lauge gefällt wird, welche Sulfat gelöst enthält. Während der Fällung des $Mg(OH)_2$ kann die Temp. auf 85° F (29° C) steigen. (**A. PP. 2 373 911** u. **2 373 913**, ausg. 17/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3131.) M. F. Müller

△ **Alien Property Custodian,** übert. von: **Ernst Kuß** und **Hans Hohn,** *Herstellung von Zinkamalgam und reinen Zinkverbindungen.* Unreine Zn-Salz-Lsgg. werden unter Verwendung einer Hg-Kathode zwecks Bldg. von Zn-Amalgam elektrolysiert. Das Amalgam wird mit oder ohne Strom durch HCl oder H_2SO_4 oder Na_2CO_3, $NaHCO_3$ zersetzt. Hierbei entstehen spektrograph. reine Zn-Verbb. z. B. $ZnSO_4$, $ZnCl_2$ oder ZnO (nach Calcinieren des Carbonates). Während die unedleren Begleitmetalle in der Amalgamherst. zurückbleiben, werden alle edleren Metalle bei der Zersetzung zurückgehalten. Das Amalgam kann umlaufen u. nur teilweise zersetzt werden, bevor es zum Elektrolysenapp. zurückkehrt. (**A. P. 2 371 829,** ausg. 20/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39.** [1945.] 3211.) HAUSWALD

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

J. H. Koenig, *Die Eigenschaften keramischer Körper in Abhängigkeit von der Teilchengrößenverteilung der Komponenten.* Experimentalunters. über Verarbeitungseigg., Gießbarkeit, Biegefestigkeit, Elastizität, therm. Ausdehnung u. Widerstand gegen Temp.-Wechsel (Abschreckprobe). — In Ton-Flint-Mischungen (1:1) macht sich der Einfl. der Größe der Flintteilchen in den gebrannten Körpern stärker geltend als in den getrockneten. Die Glasbldg. nimmt mit der Feinheit des Flints zu. — Ähnliche Ergebnisse wurden mit Porzellanmassen erhalten. Die therm. Ausdehnung nimmt mit abnehmender Flintteilchengröße zu. Feiner gemahlener Feldspat führt zu verstärkter Glasbldg., doch ist dieser Einfl. anscheinend nicht so stark wie der vom Flint herrührende. Mit feiner gemahlenem Flint u. Feldspat werden Körper mit besseren Festigkeitseigg. u. größerer Wärmeausdehnung erhalten, u. die Menge des Flußmittels kann erniedrigt werden. Die Flint- u. Feldspatsorten des Handels sind sehr wechselnd in der Teilchengröße. — Wenn mehr an feineren Fraktionen des gleichen Kaolins in eine Porzellanmasse eingeführt wird, resultieren Körper mit größerer Trockenfestigkeit u. Trockenschwindung u. mit vermehrter Glasbldg. beim Brennen. (Bull. Amer. ceram. Soc. **19.** 424—30. Nov. 1940. East Liverpool, O., The Hall China Co.) SKALIKS

—, *Schleifscheiben.* Die Scheiben bestehen aus dem Schleifmittel u. dem Bindemittel. Das Schleifmittel besteht für die Bearbeitung von Metall aus Al_2O_3 („Alundum") u. von Granit oder Glas aus SiC („Carborundum"). Als Bindemittel dienen Ton (bei 1250° gebrannt), Wasserglas (bei 225—250° erhärtet), Kautschuk (bei 140—160° vulkanisiert), Phenolformaldehydharz (bei 160—180° gehärtet) u. Schellack. Der Verwendungszweck ist bestimmend für die Wahl des Bindemittels. (Plastics **3.** 224. Juli 1939.) OVERBECK

S. Bateson, *Herstellung von Glaswolle.* Zur Fabrikation von Glaswolle muß Glas mit niedrigem Alkaligeh. verwendet werden. Es wird im elektr. Ofen zuerst zu Kugeln gleicher Größe geformt, u. die fehlerhaften Stücke mit Blasen, Schlieren usw. werden aussortiert. Diese Kugeln werden dann durch Pt-Düsen zu Fasern von 0,00020—0,00022 in. ausgezogen, von denen etwa je 60 zu einer Stapelfaser verarbeitet werden. Zur Verminderung der gegenseitigen Abrasion der Fasern müssen sie vor ihrer Verarbeitung lackiert werden. Das Glas zur Herst. von Fasern kann wie jedes andere Glas durch Zusatz von Metalloxyden gefärbt werden, ohne daß dadurch der Arbeitsgang beeinflußt wird. (Chem. and Ind. **60.** 341. 3/5. 1941.) KALIX

H. M. Llewellyn, *Splittersicheres Glas.* Um eingezogene Fensterscheiben nachträglich gegen das Herausfliegen von Splittern bei Explosionen oder anderen starken Erschütterungen in der Nähe zu sichern, werden 3 Mittel angewandt: Dickes Bestreichen mit farblosen Lacken, Aufkleben von durchsichtigen Filmen, Aufkleben von netzartigem Textilgewebe. Alle Mittel behalten ihre Wirksamkeit, hauptsächlich infolge Einfl. des Sonnenlichts, nur einige Monate. Zur Lackierung werden am besten Lsgg. von Kautschuk-Latex oder Kunstharz verwendet, Nachprüfungen ergaben, daß der Auftrag, wenn er durch Laien erfolgt, trotz mehrfacher Wiederholung meist zu dünn ist. Geeignete Filme zum Aufkleben sind solche aus Celluloseacetat u. der für diese Zwecke geschaffene Spezialfilm aus „Cellulose 600". Die Befestigung auf der Fensterscheibe darf jedoch nicht, wie öfters empfohlen, durch einfaches Andrücken des in W. eingeweichten Films erfolgen, sondern es muß ein besonderes Klebemittel angewandt werden, z. B. ein Gemisch aus Gummi arabicum + Glycerin oder eine Lsg. von Kolophonium u. Castoröl in Methanol. Bei aufgeklebten Geweben ist es ziemlich gleich, woraus sie bestehen, wichtig ist hier nur, daß sie auch auf dem Rahmen befestigt u. nachträglich noch lackiert werden, bes. zum Schutz gegen Kondenswasser. Das Bekleben mit Papierstreifen hat nur dann Zweck, wenn diese mindestens $1^1/_2$ Zoll breit sind u. die Zwischenräume höchstens 4 in. betragen. Die Wirksamkeit der angewandten Verff. wurde an 210 verschied. Lackierungen u. 220 Arten von Aufklebungen

im „Road Research Labor." mit Hilfe dort ausgearbeiteter Standarduntersuchungsmethoden (Auffallenlassen von Stahlkugeln u. Knallgasexplosionen) geprüft. (Chem. and Ind. 60. 433—34. 7/6. 1941.) KALIX

R. Richardson, *Sicherheitsglas.* Kurze elementare Beschreibung der verschied. Arten von Sicherheitsglas u. ihrer Herst. (Vortragsreferat). Als Material für den Zwischenfilm des Verbundglases wird bes. *Polyvinylbutylaldehyd* empfohlen, 1. weil er nicht UV absorbiert u. daher nicht gelb wird, 2. weil er eine gute Haftfestigkeit besitzt, 3. weil er dem Glas eine große Elastizität verleiht, 4. weil er diese Eigg. auch bei tiefen Tempp. unverändert beibehält. Die Elastizität dieser Glassorte ist so groß, daß sie das Auftreffen der $^1/_2$-lb.-Standard-Stahlkugel aus 15 Fuß Höhe noch ohne Bruch oder Riß verträgt. Das „Armour"-Sicherheitsglas wird so hergestellt, daß infolge einer besonderen Wärmebehandlung die inneren Schichten (des fertigen Materials) unter Spannung, die äußeren unter Druck stehen. (Chem. and Ind. 60. 341. 3/5. 1941.) KALIX

—, *Aufarbeitung von kanadischen Asbestmineralien.* Der kanad. „weiße" Asbest, der durch mehrere Umsetzungen aus Olivin entstanden ist, ist in Mengen von 3—12, ausnahmsweise auch 15% im Grünstein enthalten. Dieser wird in etwa 4 Fuß großen Stücken gebrochen, u. hieraus werden die asbesthaltigen Anteile aussortiert. Aus diesen wählt man dann diejenigen Stücke aus, die Asbestadern von mehr als $^3/_8$ in. Länge enthalten. Diese werden mit Spezialhämmern durch Handarbeit vom anhaftenden Grünstein befreit u. dann zu Material von Textil- u. Fadencharakter verarbeitet. Diejenigen Stücke, die nur kurzfaserigen Asbest enthalten, werden scharf getrocknet u. dann in Spezialhammermühlen zerkleinert, die das Gestein möglichst fein pulverisieren, gleichzeitig aber die Asbestfaser nicht zerstören. Die weitere Sortierung der Asbestfasern nach ihrer Länge erfolgt durch ein kompliziertes Syst. von „Luftflotation" u. Siebung. Fasern mittlerer Länge werden zu Asbestpappe verarbeitet u. die kürzesten als Füllmaterial, z. B. für Kunstharze, verwendet. Kanad. Asbest enthält nur 30% Fasern, die eine zum Verspinnen geeignete Länge besitzen. Die Feuerbeständigkeit von kanad. Asbest ist nicht unbegrenzt: eine längere Einw. von Tempp. über 400° zerstört seine mechan. Widerstandsfähigkeit, auch die Beständigkeit gegen Mineralsäuren ist nicht sehr groß. Er unterscheidet sich dadurch vom „blauen" südafrikan. Asbest, der erheblich säurebeständiger, dafür aber weniger widerstandsfähig gegen Hitze ist. Kanad. Asbest hat eine D. von 2,3, südafrikan. eine solche von 3,2. (Brit. Plast. mould. Prod. Trader 12. 284—85. Febr. 1941.) KALIX

—, *Die Fabrikationskontrolle in der Zementindustrie. Einfachere und gleichmäßigere Betriebsführung durch neue Verfahren.* Statt die richtige Zus. der Rohmaterialien durch Sortieren des Kalksteins im Steinbruch u. Zumischung der Zusätze vor dem Mahlen zu erreichen, haben einige Werke Schlämm- u. Flotationsverff. auf die Mahlprodd. angewandt, bei denen alle gröberen Quarzteilchen ausgeschieden u. aus deren Flotationsprodd. Gemische für alle verschied. Zementarten kombiniert werden, so daß keine Qualitätsschwankungen auftreten. (Chem. Age 47. 471—72. 28/11. 1942.) METZENER

Raymond A. Heindl und **William L. Pendergast**, *Einige Eigenschaften von unter Wärmeentwickelung abbindenden feuerfesten Mörteln.* (Vgl. C. 1943. II. 1746.) 12 Sorten von unter Wärmeentw. abbindenden feuerfesten Mörteln, die durch Korngrößenverteilung (Siebanalyse), Erweichungspunkt, Menge an Anmachwasser, Streich- u. Trocknungsvermögen sowie durch Bruchfestigkeit nach dem Glühen bei 1350° u. 1500° gekennzeichnet wurden, haben Vff. in ähnlicher Weise wie bei der vorhergehenden Mitt. auf ihre Neigung zur Schwindung, Rißbldg. sowie auf ihr Haftvermögen bei höheren Tempp. sowohl im Schmelzblock als auch an miteinander vermauerten Steinen geprüft. (J. Res. nat. Bur. Standards 30. 303—10. April 1943. Washington.) HENTSCHEL

D. E. H. Manigault, *Sand-Ton-Gemische für den Straßenbau.* Die im Labor. für die mechan. Widerstandsfähigkeit, Wasserabsorption u. a. physikal. Eigg. gefundenen Werte stimmen oft nicht mit den prakt. Ergebnissen überein. Vom Vf. wird dies darauf zurückgeführt, daß in der Straßenbaupraxis der Ton niemals so fein gemahlen u. so gleichmäßig mit dem Sande gemischt wird wie im Labor., weil dies mit den bisher zur Verfügung stehenden maschinellen Einrichtungen nicht möglich ist. Es werden ein neuer, auf der Straße verwendbarer Mischer u. die damit erzielten Ergebnisse mit einem Gemisch von 85% Sand u. 15% Ton beschrieben. (Engng. News-Rec. 127. 89—91. 14/8. 1941. Austin, Tex., V. St. A., Texas Highway Dep.) KALIX

○ **Ferro Enamel Corp.**, Cleveland, O., übert. von: **Glenn H. Mc Intyre**, Cleveland, und **Eugene E. Bryant**, Bedford, O., V. St. A., *Porzellangrundemail* zum unmittel-

baren Auftragen für eisenhaltige Oberflächen. Eine Mehrzahl von Porzellanemailfritten üblicher Zus. für das direkte Auftragen, deren FF. in Grenzen von 25—100° F (—4 bis +38° C) schwanken, wird so ausgewählt, daß die Mischung über 1: 4 zu 4: 1 Teile der verschied. Fritten enthält. Die Fritte mit verhältnismäßig hohem F. wird derart zerkleinert, daß über 85—95% durch ein 325er Maschensieb (Korngröße 0,044mm) u. die Fritte mit niedrigem F. derart, daß 85—98% durch ein 200er Maschensieb (0,074 mm) gehen. Diese Mischung wird mit 5—50% Silica, Quarz u. Feldspat, deren Teilchen oberhalb der koll. Grenze liegen, im allg. aber kleiner als die der Fritte sind, versetzt. Die Erhitzungstemp. der aufgebrachten Fritte liegt zwischen den Grenzen der FF. der Fritten. (**A. P. 2 321 763** vom 9/5. 1939, ausg. 15/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 15/6. 1943.) Hauswald

△ **Minnesota Mining & Manufacturing Co.** und **Arthur H. Stevens**, *Schleifmittel.* Die Schleifkörner werden zusammengebacken durch einen ersten Bindeüberzug aus Na-Silicaten. Hierauf wird ein Überzug von Phenol-Formaldehyd-Harzen aufgebracht. (**E. P. 557 773**, ausg. 6/12. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3411.) Hauswald

○ **Minnesota Mining & Manufacturing Co.**, übert. von: **John A. Brown** und **John Edmund Clarke**, St. Paul, Minn., V. St. A., *Schleifkies oder Kiessand* werden mit einem porösen Überzug, der nicht schmilzt u. sintert, versehen. Dieser muß geeignet sein, die Adhäsionskraft für Fll. zu erhalten oder zu steigern. (**A. P. 2 314 340** vom 13/7. 1940, ausg. 23/3. 1943. Can. Prior. 28/10. 1938. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 23/3. 1943.) Hauswald

△ **American Optical Co.** und **Neveroil Bearing Co.**, übert. von: **Joseph T. Kelleher**, *Gesintertes Metallbindemittel für Schleifteilchen.* Das gesinterte Metall wird aus einer Mischung von 50—95% Cr, 1—30% Cu u. 1—40% Ni erhalten. Der Geh. an Ni u. Cu wird nur erniedrigt, wenn der von Cr erhöht worden ist. (**A. P. 2 349 825**, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1523.) Hauswald

○ **Owens-Corning Fiberglas Corp.**, Delaware, übert. von: **James Franklin Hyde**, Corning, N. Y., V. St. A., *Erhöhung der Biegsamkeit und des elektrischen Widerstandes von feuchten Glasfasern* durch Eintauchen in eine Lsg. eines Metallsalzes einer Säure, wie Essigsäure, HCl, HF, HNO_3 oder H_2SO_4, u. durch Nachwaschen mit Wasser. (**A. P. 2 315 259** vom 15/4. 1940, ausg. 30/3. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 30/3. 1943.) M. F. Müller

○ **Radio Corp. of America**, Delaware, übert. von: **Glenn L. Dimmick**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Verringerung des Reflexionsvermögens von Glas* durch Aufbringen eines Überzuges aus einem Ca-, Al-Fluorid („gearksutite") der Formel $CaF_2 \cdot Al(F, OH)_3 \cdot H_2O$. Die Dicke der Überzugsschicht beträgt etwa $^1/_4$ der Wellenlänge des Lichtes, für welches die maximale Reflexionsminderung gewünscht wird. — Zeichnung. (**A. P. 2 352 085** vom 29/8. 1941, ausg. 20/6. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/6. 1944.) M. F. Müller

G. Polysius A.G., Dessau, *Wärmebehandlung von Stoffen, besonders Zementrohstoffen.* Zementrohstoffe, die auf nassem Wege erstellt u. daher schlammartig sind, werden in einer dem eigentlichen Tunnelofen vorgeschalteten Vorbrennkammer auf einem Wanderrost zunächst mit der zur Vorverbrennungskammer strömenden Luft soweit vorgetrocknet, daß sie verformt werden können. Darauf werden sie verformt u. dann auf dem Wanderrost vorgebrannt, worauf sie dem Tunnelofen zum Fertigbrennen zugeführt werden. Der Wanderrost des Vorbrennofens ist für diese Arbeitsweise durch eine Zwischenwand unterteilt. (**Dän. P. 62 689** vom 4/12. 1940, ausg. 11/9. 1944. D. Prior. 7/12. 1939.) J. Schmidt

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

M. Lerner, *Kalidünger aus Feuerungsstaub. Ein Nebenprodukt des Ferromanganofens.* Infolge veränderter Verff. war wenig oder gar kein K_2O in dem Feuerungsstaub der meisten Öfen, welche 1917/18 hohen K_2O-Geh. gehabt hatten. Dafür wurde im Feuerungsstaub von Ferromanganöfen ein Geh. von 7,98% K_2O gefunden. Da er cyanfrei ist, kann er unmittelbar verwendet werden u. führt dem Boden auch CaO (10%) u. wertvolle Spurenelemente (0,8% Mn, 0,6% Zn) zu. (Chem. Trade J. chem. Engr. **113**. 3. 2/7. 1943.) Metzener

J. M. Albareda, A. Santos Ruiz und **T. Albiñana Llorente**, *Organische Substanz in spanischen Böden.* II. Mitt. *Stickstoff und C/N-Verhältnis.* (I. vgl. An. Física Quím. 39. (5 [5].) [1943.] 751.) Krit. Zusammenstellung der für Böden üblichen N-Bestimmungsmethoden. Anschließend werden die Untersuchungsergebnisse an Böden

span. Provinzen mitgeteilt u. diskutiert. (An. Física Quím. 40. ([5] 6.) 84—97. Jan. 1944. Madrid, Inst. de Edafología.) Winiker

J. M. Albareda Herrera, *Organische Substanz des Bodens.* (Vgl. vorst. Ref.) Zusammenfassender Überblick mit 28 Literaturzitaten. (An. Física Quím. 40. ([5] 6.) A 113—30. Febr. 1944.) Winiker

G. A. Campbell und **T. F. West,** *DDT als synthetisches Insekticid. Seine Eigenschaften und Wirkungsmöglichkeiten.* Darlegung der Vorzüge des p.p'-Dichlordiphenyltrichloräthans als Insektenbekämpfungsmittel u. Vgl. mit Pyrethrum, Rotenon u. Derris. Tabelle seiner Löslichkeit in organ. Lösungsmitteln. (Chem. Trade J. chem. Engr. 115. 195—96. 25/8. 1944.) Metzener

H. Martin und **R. L. Wain,** *Insekticide Wirkung von DDT.* DDT [α.α-Bis-(4-chlorphenyl)-β.β.β-trichloräthan] ist gegen W. beim Erwärmen stabil, gibt aber in alkohol. Alkali oder beim Erhitzen leicht HCl ab, wobei es in *α.α-Bis-(4-chlorphenyl)-β.β-dichloräthylen* übergeht, welches ebenso wie *4.4'-Dichlorbenzophenon* u. *Bis-(4-chlorphenyl)-essigsäure* nahezu keine insekticide Wrkg., weder als Kontakt- noch als Fraßgift, aufweist. Da DDT, wie auf F.-Diagrammen gefunden wurde, weder mit dem phenol. H von Naphtholen noch mit dem N von Naphthylaminen reagiert, wird die Hypothese einer „Chemisorption" von DDT zur Erklärung seines Wirkungsmechanismus zugunsten der Annahme zurückgestellt, daß die Wrkg. durch intracelluläre Abspaltung von HCl zustandekommt. Das β.β-Dichlorderiv. teilt zwar die Permeabilitätseigg. des DDT, ist aber selbst nicht tox.; daher wird die Toxizität des DDT der abgespaltenen HCl zugeschrieben. Die insekticide Wrkg. einer Verb. hängt demnach ab von der Leichtigkeit, mit der HCl abgegeben wird. Ein wirksames Präp. muß jedoch stabil genug sein, um den Wirkungsort unzersetzt zu erreichen. Mit dieser Annahme stimmt die Wirksamkeit gewisser chlorierter Polymethylene u. nichtaromat. substituierter Äthane überein. Außerdem ist für die Wrkg. eine gewisse Lipoidlöslichkeit erforderlich. Diese fehlt in dem unwirksamen *α.α-Diphenyl-β.β.β-trichloräthan,* sowie in dem stärker polaren *Bis-(4-oxyphenyl)-β.β.β-trichloräthan* u. dessen Acetylverb., die weniger insekticid sind als die entsprechende Dimethoxyverbindung. (Nature [London] 154. 512—13. 21/10. 1944. Long Ashton, Univ., Bristol Agricultur. and Horticultur. Res. Station.) Junkmann

G. A. Campbell und **T. F. West,** *Persistenz von DDT in ölgebundener Wasserfarbe.* Durch Verss. in mit einer ölgebundenen Wasserfarbe teilweise gestrichenen Käfigen wird der Nachw. erbracht, daß DDT seine Wirksamkeit mindestens 2 Monate gegenüber Hausfliegen beibehält. Die Farbe enthielt 5% DDT. Darauf wurden kleine Räume mit derselben Farbe, die jedoch irrtümlich nur mit 0,5% DDT versetzt war, gestrichen, wobei eine 90%ig. Abtötung der Fliegen erzielt wurde, während mit der gleichen Farbe ohne DDT gestrichene Räume kein derartiges Fliegensterben aufwiesen. Die Verss. werden mit Öl- u. Harzmedien fortgesetzt. Ein Anstrich mit der ölgebundenen Wasserfarbe in der Werkskantine bewährte sich zufriedenstellend. (Nature [London] 154. 512. 21/10. 1944. London, Geigy Colour Co., Ltd., and Stafford Allen and Sons, Ltd.) Junkmann

△ **Imperial Chemical Industries Ltd.,** übert. von: **Michael Henry Miller Arnold,** *Schädlingsbekämpfungsmittel.* Es wird ein Gemisch verwendet, das S_4N_4 u. S_7NH enthält u. auf folgende Weise hergestellt wird: In 9 Liter einer Lsg. von 840 g S_2Cl_2 in CCl_4 wird wasserfreies NH_3 bei 20—50° eingeleitet, bis die Lsg. lachsrot geworden ist. Der Nd. wird abfiltriert u. nochmals 840 g S_2Cl_2 zugesetzt; diese Rk. wird 10mal wiederholt. Das Endprod. enthält dann in Gew.-%: 10,5 S_4N_4, 4,4 S_7NH, 22,5 S, 62,6 NH_4Cl. Teilweise oder vollständige Verwendung von SCl_2 an Stelle von S_2Cl_2 erhöht die Ausbeuten an S_4N_4 bis auf 20, die an S_7NH auf 13%. NH_4Cl kann durch Auswaschen mit W. entfernt werden. Da S_4N_4 etwas explosiv ist, ist es nötig, das Gemisch mit Füllmitteln wie Talk, Kalk, Bentonit, Gips u. ähnlichen zu versetzen. Es wirkt nicht nur keim- u. insektentötend, sondern hält auch die Vögel vom Saatgut fern. (**A. P. 2 372 046,** ausg. 20/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3872.) Kalix

△ **Imperial Chemical Industries,** übert. von: **Herbert Gudgeon, James J. Harland** und **Wilfred A. Sexton,** *Schädlingsbekämpfungsmittel.* Die neuen Verbb. haben die allg. Formel $ArN{\cdot}CH_2{\cdot}NR{\cdot}CH_2S{\cdot}CS$, worin Ar ein Arylradikal bedeutet, das durch Halogen, Alkyl-, Alkoxy-, Oxy-, Amino-, substituierte Amino- oder Carboxylgruppen substituiert sein kann u. R eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe, die ein OH-Gruppe enthalten kann. Diese Verbb. werden durch Behandlung von Aryldithiocarbaminsäuren mit der äquivalenten Menge eines prim. aliphat. oder cycloaliphat. Alkohols u. mit 2 Äquivalenten

Formalin hergestellt. (E. P. 555 795, ausg. 8/9. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1484.) Kalix

△ **United States Rubber Co.**, übert. von: **Wm. P. ter Horst**, *Schädlingsbekämpfungsmittel.* Zur Vernichtung von Schädlingen der verschiedensten Arten (im Boden, auf Pflanzen, auf Holz, Textilien, Leder usw.) erwies sich *2.3.4.4.5.6-Hexachlor-2.5-cyclohexadien-1-on* als bes. geeignet. In der Bodenbehandlung ist es bes. stark wirksam gegen Pythium ultimum u. Anthracnose. Es kann als Lsg. oder Suspension im Sprühverf. oder auch als Staub angewandt werden. (A. P. 2 378 597, ausg. 19/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 4188.) Kalix

△ **American Cyanamid Co.**, übert. von: **Ingenuin Hechenbleikner**, *Schädlingsbekämpfungsmittel.* Es werden neutrale Ester der schwefligen Säure verwendet, bes. *Didodecylsulfit, Bis-(2-äthylhexyl)-sulfit, Bis (2-chloräthyl)-sulfit* u. *Bis-(o-cyclohexylphenyl)-sulfit.* Die erstgenannte Verb., ein blaßgelbes Öl mit dem Kp. 190°, wird durch Erhitzen eines Gemisches von 37 (Teilen) Dodecylalkohol, 12 Thionylchlorid, 16 Pyridin u. 75 Ae. am Rückflußkühler u. unter gutem Rühren erhalten. Diese Verbb. sind noch in einer Verdünnung von 1: 1000 bes. gut wirksam gegen *Tetranychus Citri* u. *Aphis rumicis*, sowohl gegen die akt. Formen als auch gegen die Eier. (A. P. 2 377 148, ausg. 29/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3873.) Kalix

△ **American Cyanamid Co.**, übert. von: **Ingenuin Hechenbleikner**, *Insektenvertilgungsmittel.* Es wird die Verwendung von *Dichlormalonitril* als Insektenvertilgungsmittel beschrieben. (A. P. 2 359 266, ausg. 26/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1708.) Kalix

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **Herbert G. Guy**, *Bekämpfung von Nematoden.* Etwa 4 Wochen vor der Aussaat wird der Boden mit einer wss. Lsg. von *Ammonsulfamat* behandelt. Die Verb. kann auch trocken angewandt werden, u. zwar gemischt mit inerten Stoffen wie Kaolin, Sand, Kalk oder mit Düngemitteln. Bei sauren Böden muß die Behandlung mehr als 4 Wochen vor der Aussaat erfolgen. (A. P. 2 377 626, ausg. 5/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 4187.) Kalix

△ **Frank H. Kellner** und **Richard R. Williams**, *Rotenonpräparat.* Man löst 20 (Teile) KOH in 480 W., gibt 100 einer höheren Fettsäure hinzu u. erhitzt, bis vollständige Verseifung eingetreten u. eine klare Lsg. entstanden ist. Dann fügt man eine Lsg. von 58 $K_4P_2O_7$ in 58 W. hinzu u. rührt, bis eine gelbliche, dicke M. entstanden ist. Dann werden unter starkem Rühren 120 der Rotenonmischung zugegeben, die sich wie folgt zusammensetzt: 6(%) Rotenon, 14 Derrisextrakt, 20 Naphthylcyclohexylamin, 60 Lösungsmittel. Die Mischung ist sehr haltbar u. wird für den Gebrauch mit W. verdünnt. (A. P. 2 358 073, ausg. 12/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1484.) Kalix

△ **Secretary of Agriculture of U. S.**, übert. von: **Lyle D. Goodhue** und **Herbert L. J. Haller**, *Reinigung von Pyrethrumextrakt.* Ungereinigter Pyrethrumextrakt wird zusammen mit Sesamöl destilliert. Hierbei wirkt das Öl als Schaumverhütungsmittel. Das Destillat enthält reinen Pyrethrumextrakt u. Sesamin. (A. P. 2 358 392, ausg. 19/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1708.) Kalix

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

A. P. M. Fleming, *Verwendung der Elektrizität in der Metallurgie.* Überblick. Behandelt werden elektrolyt. Verff., Anwendung von Elektrowärme (Schmelzen, Wärmebehandlung, Schweißen), elektrostat. Abscheidung fester Teilchen aus Gasen, elektr. Kraftmaschinen u. elektr. Prüfverfahren. (Engineer 169. 323—26. 5/4. 1940.) Habbel

L. Sanderson, *Fortschritte der Metallurgie im Hinblick auf die Kunstharzindustrie.* Überblick. Bes. werden behandelt das Elektroplattieren, einige Stahlzuss. (graphit. Stahl, Ersatz des Ni durch N in austenit. hitzebeständigen Stählen, lochfraßsicherer rostfreier Stahl mit bis zu 1(%) Ag, 16—20 Cr, 8—12 Ni u. etwa 4 Mo, der Einfl. eines B-Zusatzes auf die Härtbarkeit, Zähigkeit u. Anlaßsprödigkeit), das Lichtbogenschweißen von rostfreiem Stahl mit C-Elektroden in einer He- oder Ar-Atmosphäre, die Oberflächenbehandlung (*Corronizing*-Verf., bestehend im galvan. Auftragen von 2 dünnen Schichten verschied. Metalle nacheinander, *Suttonizing*-Verf. zum Wiederverwendbarmachen abgenutzter Werkzeuge aus Schnelldrehstahl, *Chromizing*-Verf. zum Chromieren mit $CrCl_3$-Gas, *Silicieren* mit $SiCl_4$ u. *Nitrieren*) u. die Kältebehandlung von Stahl. Vgl. C. 1944. II. 469. (Brit. Plast. mould. Prod. Trader 16. 36—39. Jan. 1944.) Habbel

—, *Entstehung eines Eisenerzes auf den Philippinen.* Besprochen wird ein Erzvork. bei Surigao auf Mindanao. Zus. des Erzes: 47,77(%) metall. Fe, 7,93 Al_2O_3,

4,19 Cr, 0,78 Ni-Co, 1,33 SiO_2, 0,03 P, 0,17 S, 26,77 hygroskop. W. u. 13,61 gebundenes Wasser. (Min. Mag. **65**. 52—53. Juli 1941.) Habbel

J. H. Chesters, *Der vollkommen basische Siemens-Martin-Ofen.* In Fortsetzung der C. **1940**. II. 3385 referierten Arbeit wird über die Ziegel zur Hintermauerung der dicken Ofenrückwand u. über die Faktoren, welche die Lebensdauer des Ofens beeinflussen, berichtet. (Iron Age **146**. Nr. 8. 39—41. 22/8. 1940.) Habbel

G. E. Shaad, *Induktionserhitzung.* Vorteile u. Anwendungsmöglichkeiten der Hochfrequenzerhitzung bei der Wärmebehandlung von Metallen, bes. Eisen. (Iron and Steel **17**. 663—66. Okt. 1944.) Högel

F. Erichsen, *Gießen von Metallwalzplatten.* Überblick über die Erstarrungsvorgänge in verschied. Arten von Gießformen. Vgl. C. **1944**. II. 1219. (Metal Ind. [London] **64**. 214—16. 7/4. 1944.) Habbel

—, *Kokillenguß.* (Metallurgie Construct. mécan. **75**. Nr. 3. 3—4. März 1943.) Hentschel

W. L. Nelson, *Fortschritt bei Metallen.* Überblick. Vgl. C. **1940**. I. 3015. (Oil Gas J. **39**. Nr. 16. 56. 29/8. 1940; Nr. 24. 48. 24/10. 1940; Nr. 40. 59. 13/2. 1941; **40**. Nr. 23. 71. 16/10. 1941.) Habbel

—, *Schwammeisen. Vorteile und Nachteile eines Brucheisenersatzes.* Darlegung der techn. u. wirtschaftlichen Besonderheiten der Erzeugung von Schwammeisen u. seiner Verwendung bei der *Stahlgewinnung* an Stelle von Brucheisen als Zuschlag zum Roheisen. (Chem. Age **47**. 225—26. 5/9. 1942.) Metzener

L. L. Lewis, *Trocknen des Gebläsewindes für Hochöfen.* Das Trocknen der Luft vor dem Einblasen in den Hochofen ist seit etwa 1880 bekannt u. wurde zunächst mit $CaCl_2$, H_2SO_4 u. anderen Chemikalien durchgeführt. Neuzeitlich wird die Luft vor oder nach der Kompression durch Abkühlen auf den Taupunkt von ihrem W.-Geh. befreit, oder es wird mit Silicagel, aktiviertem Al_2O_3, LiCl-Lsg. oder dgl. getrocknet. Die Vorteile der Verff. werden besprochen. Es wurde jedoch auch eine erhebliche Abnahme des Si-Geh. des Eisens bei Verwendung getrockneten Windes beobachtet. Es werden ausführliche Angaben über eine Trocknungsanlage gemacht. (Refrigerat. Engng. **39**. 89—92. Febr. 1940. 157—60. März 1940. Syracuse, N. Y., Carrier Corp.) Kalix

L. E. Riddle, *Rückblick auf die erste Verwendung von getrocknetem Gebläsewind.* Beschreibung der Windtrocknungsanlage von James Gayley, die auf seinem im Jahre 1894 angemeldeten Patent beruht u. im Jahre 1904 in Betrieb genommen wurde. Bei Erörterung der erzielten Vorteile wird bes. eingegangen auf die Brennstoffersparnis u. die Änderungen bzgl. des Gichtgases. (Blast Furnace Steel Plant **28**. 464—70. Mai 1940. Carnegie-Illinois Steel Corp.) Habbel

E. H. Younglove, *Wärmeschutz von Winderhitzern.* Nach einem kurzen Rückblick über die Entw. der Wärmeschutzverff. für Winderhitzer werden die neuzeitlichen Isolierungen der Seitenwände u. des Bodens beschrieben u. zeichner. erläutert. (Blast Furnace Steel Plant **28**. 461—63. Mai 1940.) Habbel

—, *Graphitisierende Legierung zum Zusetzen in die Pfanne.* Die Legierung „*SMZ*" der Electro Metallurgical Co., New York, enthält S, Mn u. Zr u. wird dem Gußeisen in der Pfanne zugesetzt. Gußeisen, welches sonst weiß erstarren würde, erstarrt durch diesen Zusatz grau. Ferner werden hierdurch die Schrecktiefe des grauen Gußeisens u. die Wandstärkenempfindlichkeit verringert, das Kleingefüge verfeinert u. die physikal. Eigg. verbessert. Vgl. C. **1941**. I. 2444 u. 2990. (Iron Coal Trades Rev. **141**. 241. 6/9. 1940.) Habbel

J. N. Bradley und **Hugh O'Neill,** *Eisenbahnlagermetalle.* II. Mitt. *Gußeisenlagerschalen — Dünne Überzüge — Brüche.* (IV. vgl. C. **1944**. II. 690.) Erörtert wird die Notlaufeig. von grauem Gußeisen; hingewiesen wird auf die Verwendung von Hämatit u. Lanz-Perlit-Guß. Als Verf. zur Herst. dünner Überzüge wird das Schleudergießen erwähnt. Allg. Ausführungen über die Ursachen von Lagerbrüchen. (Metal Ind. [London] **61**. 228—29. 9/10. 1942.) Habbel

—, *Mit Nickel legiertes Gußeisen für hitzebeständige Gegenstände im Maschinen- und Behälterbau.* Die Eigg. von bearbeitbarem Grauguß mit 1,0—1,5(%) Ni u. 0,50 bis 1 Cr, von zähem meliertem oder weißem Gußeisen mit Cr + Ni u. von höher legiertem austenit. Gußeisen werden beschrieben. Von den austenit. Gußeisen werden bes. genannt die Fe-Legierungen „*Ni-Resist*" mit Ni, Cu u. Cr u. „*Nicrosilal*" mit Ni, Si u. Cr. (Nickel Bull. **12**. 53—56. März 1939.) Grützner

J. B. Duncan, *Gußeisen für Autoteile.* An Hand der Werksmarken „*Chromidium*" mit 3,10—3,35(%) Gesamt-C, 0,55—0,75 gebundenem C, 2,0—2,3 Si, bis 0,2 P, 0,75

bis 1,00 Mn, bis 0,12 S, 0,20—0,40 Cr, sowie „*Monikrom*" der Midland Motor Cylinder Co., Ltd. mit 3,10—3,40 Gesamt-C, 2,0—2,4 Si, bis 0,20 P, bis 0,10 S, 0,50 bis 0,80 Mn, 0,15—0,25 Ni, 0,80—1,00 Cr u. 0,15—0,25 Mo werden die mechan. Eigg. u. die Herst. von Nocken- u. Kurbelwellen sowie die Herst. von Preßformen besprochen. (Iron and Steel **17**. 709—13. Dez. 1944.) Grützner

—, *Mikrostruktur von Zylindergußeisen.* An Hand von Gefügeaufnahmen wird die Gefügeausbildung von gesundem Guß der Zus. 3,32(%) Gesamt-C, 2,14 Si, 0,56 Mn, 0,61 Cr, 1,45 Ni u. 0,01 Mo sowie 3,4 Gesamt-C, 2,01 Si, 0,82 Mn, 0,21 Cr, 0,23 Ni u. 0,02 Mo gezeigt. Flockiger Graphit ergibt den größten Widerstand gegen Abnutzung. Je mehr Ferrit vorhanden ist, desto geringer wird der Abnutzungswiderstand. Ferrit. Gußeisen mit feinem Graphit ergibt die größte Abnutzung. Grober Graphit führt zu porösem Guß. Es wird die laboratoriumsmäßige Abnutzungsprüfung beschrieben u. im Zusammenhang hiermit der günstige Einfl. von Carbiden (Cr-Carbid) auf den Abnutzungswiderstand. (Steel **106**. Nr. 9. 44. 46. 26/2. 1940.) Grützner

O. S. Petrenko, *Verwertung und Verarbeitung von Stahlspänen.* Eingehende Darst. der zur Ausnutzung von *Stahlspänen* als Metallrohstoff notwendigen Arbeitsgänge u. der benötigten Vorrichtungen. Nachdem die Späne, falls notwendig, entfettet worden sind, werden sie entweder unter einem Druck von 500 kg/qcm paketiert oder bei 1000 kg/qcm brikettiert. Letzteres geschieht am geeignetsten durch Elektrobrikettierung unter Erhitzung der Späne durch Joulesche Wärme. (Вестник Металлопромышленности [Nachr. Metallind.] **20**. 36—45. Juli 1940.) Ulmann

W. S. Williams, *Ein dem Bessemerprozeß ähnliches Verfahren.* In Fortsetzung der C. **1943**. I. 2029 referierten Arbeit wird der Einfl. von Si, P, S u. Mn auf den metallurg. Verlauf sowie der Einfl. von P u. Si auf die Ausscheidung von Graphit besprochen. (Iron and Steel **17**. 714. Dez. 1944.) Grützner

Conrad C. Wissmann, *Führung einer Schmelze aus saurem Elektrostahl.* Erörtert werden die Ursache, Ingangsetzung u. Beendigung des Kochens, der wünschenswerte Geh. an C am Ende der Kochperiode, das unerwünschte Si-Kochen u. die Gefahr der Entstehung überoxydierter oder überred. Bäder u. ihre Vermeidung. Wertvolle Winke für den prakt. Betrieb werden gegeben. (Metal Progr. **46**. 1277—84. Dez. 1944.) Haug

L. Northcott und **D. McLean,** *Einfluß des Schleudergießens auf die Ausbildung von Stahl.* Vff. untersuchen an geschleuderten Rohren an Hand von Makroaufnahmen, Schwefelabzügen, Mikroaufnahmen u. auf photograph. Wege erfolgten Vibrationsmessungen bei prakt. gleichbleibender Gießtemp. den Einfl. der Gießzeit in Sek. u. den Einfl. des Anhaltens der Schleudergießmaschine nach Beendigung des Gießens. Die Unterss. betreffen einen Stahl mit 0,3(%) C, 0,28 Si, 0,64 Mn, 2,9 Ni, 0,6 Cr, 0,5 Mo, 0,04 S u. 0,03 P. Es wurden 3 Hauptarten von Feingefüge festgestellt: feines Ferrit-Perlit-Gefüge ohne Seigerungen (außen), dasselbe Gefüge jedoch mit Stengelkrystallen u. ferner ein Gefüge mit dendrit. Seigerungen (im Kern). Die durch den Reinheitsgrad u. die Krystallstruktur über den Querschnitt des Gußstückes gebildeten unterschiedlichen Zonen werden an Hand von Gefügebildern erläutert. Unterss. an einem Stahl mit 0,48 C, 0,16 Si, 0,04 S, 0,03 P u. 0,78 Mn, einem austenit. Stahl mit 12 Ni, 6 Cr u. 6 Mn sowie einer 6%ig. Cu–Al-Legierung, einer 6%ig. Sn-Bronze u. einem 70/30 Messing ergaben ähnliche Ergebnisse. Ferner wird das Entstehen von Radialrissen u. von parallel zum Umfang verlaufenden Schichtrissen in Abhängigkeit von den Arbeitsbedingungen (Gießtemp., Gießgeschwindigkeit, Schleudergeschwindigkeit) besprochen. (Engineering **159**. 197—200. 9/3. 1945.) Grützner

J. R. Rait, *Gießgruben aus feuerfestem Werkstoff als Quelle für nichtmetallische Einschlüsse im Stahl.* Kleine Schmiedestücke aus legiertem Stahl, hergestellt aus Gußblöcken, die durch feuerfeste Schamotte mit etwa 59% SiO_2 gegossen waren, zeigten eine niedrigere Querdehnung als solche, bei denen die Gußblöcke durch tonerdehaltige Schamotte gegossen waren. Als Grund für diese Qualitätsabnahme wurde ermittelt, daß die Schamottesteine angegriffen wurden u. sich dadurch eine Mn–Al-Silicat-Schlacke bildete, die in den Stahl gelangte. Eingehende Unterss. wurden angestellt über das Syst. MnO–SiO_2–Al_2O_3 sowie die Konst. u. die Eigg. von Schamotteziegeln u. von den durch den Mn-Angriff entstandenen Schlacken. Die Zus. dieser Schlacken ist abhängig von der ursprünglichen Zus. der Schamotteziegel u. den C–Mn-Gehh. sowie dem Mn–Si-Verhältnis der Stähle. Die Legierungselemente scheinen einen nur geringen Einfl. auf die Rk. auszuüben. Der Mn-Angriff ist wesentlich verringert, wenn Quarz abwesend ist, was normalerweise einen Mindestgeh. an Tonerde von 38% erfordert. Um einen Mindestgeh. an freier SiO_2 zu erhalten, müssen die Schamotteziegel

bei mindestens 1100° gebrannt werden. Bei den gleichen Tempp. wird das Höchstmaß an Abriebwiderstand bei den Ziegeln erreicht. — Ausführliche Schrifttumsangabe. Diskussion. (Trans. Brit. ceram. Soc. **42**. 57—94. April 1943. Sheffield, William Jessop and Sons, Ltd.) Habbel

V. P. Severdenko, *Der Einfluß der Walzbedingungen auf die mechanischen Eigenschaften, die Härte und die Struktur von Stahl.* Untersucht wird der Einfl. verschiedenartiger Kaltwalzungen bei einem von 1130—1150° in W. abgeschreckten austenit. Stahl mit 0,12(%) C, 0,37 Mn, 0,70 Si, 0,018 S, 0,019 P, 19,17 Cr u. 8,7 Ni u. bei einem bei 950° normalisierten Weicheisen mit 0,07 C, 0,27 Mn, Spuren Si, 0,028 S u. 0,020 P. Die Ausgangsbänder waren 1 mm dick u. wurden teils in 8—17 Stichen mit je 1,2—3% Abnahme u. teils in 1 Stich mit 12—35% Abnahme heruntergewalzt, wobei in beiden Fällen die Gesamtabnahme gleich war. Es wurde gefunden, daß beim austenit. Stahl nach der 1-Stich-Walzung die Zugfestigkeit u. Härte niedriger, die Dehnung dagegen höher waren als nach der 18—17-Stich-Walzung, wenn gleiche Gesamtabnahme vorlag. Beim Weicheisen waren bei einer Gesamtabnahme von 12% die Zugfestigkeit u. Härte höher, die Dehnung niedriger, wenn die Abnahme in 11 Stichen statt in 1 Stich vorgenommen wurde. Bei Abnahme von 22—28% wurden gegenteilige Ergebnisse erzielt, weil derartige Abnahmen in nur 1 Stich größere Härten bewirken, als wenn die Abnahmen in 9—11 Stichen erhalten werden. Die Struktur beider Stahlarten zeigt, daß bei einer größeren Stichzahl, d. h. bei geringerer Abnahme je Stich, die Metallkörner eine stärkere Verformung erleiden als bei kleinerer Stichzahl u. größerer Abnahme je Stich. (Iron and Steel **14**. 239. April 1941.) Grützner

A. Fisher, *Der Einfluß überwachter Ofenatmosphäre bei der Wärmebehandlung von Stahl.* I. Mitt. Besprochen wird die reduzierende, aufkohlende, entkohlende bzw. oxydierende Wrkg. der Gasbestandteile in üblichen überwachten Ofenatmosphären. Bes. wird auf die Rk. CO–CO_2-Stahl eingegangen, namentlich im Hinblick auf die Verwendung von Holzkohlengas für das Blankglühen, Blankhärten u. sonstige Wärmebehandlungen von hochgekohlten Stählen. Ferner wird der Einfl. eines Geh. an H_2 oder H_2O-Dampf in Holzkohlengas erörtert. Am Schluß wird eine Begriffsbest. von verwendeten Fachausdrücken gegeben. (Machinery [London] **55**. 355—61. 4/1. 1940.) Grützner

A. Fisher, *Der Einfluß überwachter Ofenatmosphäre bei der Wärmebehandlung von Stahl.* III. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.; II. vgl. C. **1940**. I. 3980.) Besprochen werden die Ergebnisse beim Glühen an Luft, bei der Verwendung von Flammenschleiern vor den Ofenöffnungen (z. B. an den Türen von elektr. beheizten Öfen) u. in mit Kohle beheizten Öfen. Ferner wird eingegangen auf das Glühen in Gußeisenspänen, die im nichtoxydierten Zustand eine Atmosphäre aus 92(%) N_2, 3—6 CO, 1—2 CO_2 u. $< 0{,}5$ H_2 bei Abwesenheit von O_2 u. CH_4 ergeben. Beim Glühen in gebräuchlichen Einsatzpulvern entsteht bei 800—850° ein Gas aus etwa 60—70(%) CO, 5—10 CO_2 u. 30 N_2; bei niedrigeren Tempp. fällt das Verhältnis $CO : CO_2$, u. es kann Entkohlung eintreten; bei höheren Tempp. ($> 850°$) werden niedrig gekohlte Stähle aufgekohlt, bei $> 900°$ auch höher gekohlte Stähle. Erörtert wird ferner das Glühen in gecracktem NH_3, in verbranntem NH_3 u. anderen N_2-H_2-Gemischen sowie in unvollständig verbrannten KW-stoffen, wie Propan, Butan u. Methan. (Machinery [London] **56**. 321—25. 13/6. 1940.) Grützner

F. W. Haywood, *Einsatzhärtung.* An Hand der Gleichungen $C + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO$, $BaCO_3 + C \rightleftarrows BaO + 2\,CO$ u. $BaO + CO_2 \rightleftarrows BaCO_3$ werden die Methoden der Einsatzhärtung bei der Verwendung von festen Einsatzhärtemitteln beschrieben. Bei der Verwendung von fl. Einsatzhärtemitteln (Salzbädern, bestehend aus Na-Chlorid, Na-Ferricyanid, Borax) geht in der Regel neben der C-Anreicherung eine N-Anreicherung der Oberfläche einher. Die Vorzüge hinsichtlich der Verwendung von gasförmigen Einsatzhärtemitteln liegen mehr auf wirtschaftlichem Gebiet; die Vorgänge unterscheiden sich kaum von denen bei der Verwendung von festen u. fll. Einsatzhärtemitteln. Es werden Untersuchungsergebnisse über die Eindringtiefe des C in Abhängigkeit von der Einsatztemp. u. der Einsatzdauer mitgeteilt. Übereutektoides Gefüge in der Randschicht ist wegen der Sprödigkeit zu vermeiden, 0,9% C in der Randschicht sind anzustreben. (Heat Treat. Forg. **26**. 301—04. 307. Juni 1940. London, Wild-Barfield Electric Furnaces, Ltd.) Grützner

S. F. Jurjew, *Anfertigung von nitrierten gekröpften Wellen.* Eingehende Beschreibung der Schwierigkeiten, die bei längerem Erhitzen sowie bei der Nitrierung von gekröpften Wellen auftreten. Die dabei entstehenden Verziehungen der Welle sind auf 2 Ursachen zurückzuführen: 1. auf die inneren Spannungen, die das Metall bei den vorausgegangenen technolog. Prozessen erfahren hat, u. 2. auf das Eigengewicht der Welle bei den Er-

hitzungstemperaturen. Diese Nachteile, bes. die unter 2. erwähnten, lassen sich vollkommen vermeiden, wenn die Welle beim Erhitzen auf 500—600° beim Nitrieren u. Erkalten sich in rotierender Bewegung befindet. Dies kann in einfacher Weise bewerkstelligt werden, da eine genaue Einstellung der Welle nicht erforderlich ist. Die Konstruktion eines Nitrierofens mit Drehvorr. ist schemat. dargestellt. (Вестник Металлопромышленности [Nachr. Metallind.] **19**. 41—55. Mai 1939.) GÖTZE

—, *Bearbeitbarkeit von Stahlguß und Temperguß.* Der Einfl., den Wärmebehandlung, Härte, Korngröße, verschied. Desoxydationselemente u. Gießbedingungen auf die Bearbeitbarkeit von Stahlguß ausüben, wird kurz besprochen. Näher eingegangen wird auf den Einfl. von Zusatzelementen zu austenit. Stählen: Se wirkt sehr günstig; üblicherweise werden neben 0,10—0,15% P noch etwa 0,30% Se zugegeben. Ebenso wirkt ein erhöhter S-Geh., der etwa 0,30% beträgt; ein gleichzeitiger Geh. von 0,15 bis 0,30% Zr, welcher an sich bereits die Bearbeitbarkeit verbessert, hebt die ungünstigen Begleiterscheinungen des erhöhten S-Geh. wieder auf. Nb wirkt C-bindend u. soll einen guten Einfl. auf die Bearbeitbarkeit ausüben. Gleichzeitige Gehh. an Mn u. S bilden Mn-Sulfide, die die Bearbeitbarkeit erleichtern. Der Zusatz kleiner Gehh. an Bi verbessert die Bearbeitbarkeit ohne schädliche Nebenwirkungen. Die auf die Bearbeitbarkeit von Temperguß einwirkenden Faktoren werden kurz erörtert. (Machinery [London] **61**. 18—20. 2/7. 1942.) HABBEL

A. B. Kinzel, *Bestimmung der Schweißbarkeit von Stählen.* Es werden die Anforderungen besprochen, die an zu schweißende Stähle gestellt werden. (Weld. J. **20**. 483—91 S. Okt. 1941. New York, N. Y., Union Carbide and Carbon Res. Labor., Inc.) GRÜTZNER

Alfred Karius, Erich Gerold und **Ernst Hermann Schulz,** *Der Einfluß von Erholungspausen bei der Dauerbeanspruchung.* Zur Unters. des Einfl. von bei Dauerbeanspruchungen eingeschalteten Erholungspausen u. zur Unters. des Erholungsvorganges selbst wurden während der Dauerbeanspruchung von Stahl *St 37* laufend Messungen der Dämpfung u. des Elastizitätsmoduls vorgenommen. Es ergab sich: Der die Lebensdauer bei schwingender Überbeanspruchung verlängernde Einfl. von Ruhepausen scheint auf einem während der Pausen stattfindenden Abbau innerer Spannungen (Mikrospannungen) zu beruhen, die während der ersten Beanspruchungsdauer entstehen, bei der noch keine Anrisse gebildet werden. Die hauptsächlich durch Kaltverformung oder damit zusammenhängende innere Spannungen bewirkten Änderungen von Dämpfungs- u. Elastizitätsmodul werden durch Ruhepausen bei Zimmertemp. teilweise, durch Ruhepause bei 150° u. darüber vollständig aufgehoben. Erholung tritt bereits durch eine einmalige während der Wechselbeanspruchung eingeschaltete Pause ein, wobei diese erst nach so viel Lastspielen am wirksamsten zu sein scheint, nach denen die Kaltverformung abgeschlossen ist. Das entspricht etwa 10—20% der ohne Pause bis zum Bruch ertragbaren Lastspielzahl. Der Erholungsvorgang scheint mit der Reckalterung nicht zusammen zu hängen. Die kurz vor dem Dauerbruch eintretenden, mit der makroskop. Rißbldg. zusammenhängenden Änderungen der Dämpfung u. des Elastizitätsmoduls sind nicht erholungsfähig. Die eigentliche Schädigung des Werkstoffes, die in einer infolge zunehmender Erschöpfung des Verformungsvermögens einzelner Krystalle allmählich wachsenden Neigung zur Rißbldg. bestehen dürfte, kann durch Erholungsbehandlungen nicht beseitigt werden; sie ist selbst durch eine vollständige Neuordnung des Krystallgefüges, z. B. bei Rekrystallisation oder Erhitzen von Stahl über den A_3-Punkt, nicht auszuheilen. (Arch. Eisenhüttenwes. **18**. 155—59. Jan./Febr. 1945.) HABBEL

W. L. Nelson, *Metalle in Bohrbetrieben.* Überblick über die bei Ölbohrungen verwendeten Stähle u. deren Behandlung. Vgl. C. **1940**. II. 3546. (Oil Gas J. **38**. Nr. 31. 53. 14/12. 1939. Nr. 36. 45. 18/1. 1940. Nr. 38. 50. 54. 8/2. 1940.) HABBEL

—, *Behandlung von Stählen für Be- und Verarbeitungswerkzeuge.* An Hand ausführlicher Tabellen wird ein umfassender Überblick über die Zus., Formgebung, Wärmebehandlung u. Fertigbearbeitung von Werkzeugstählen gegeben. (Machinist **85**. 243—58. 28/6. 1941.) GRÜTZNER

—, *Wärmebehandlung von Werkzeugstählen.* I. Mitt. Behandelt werden Werkzeugstähle mit 0,65—1,30% C u. gegebenenfalls mit geringen Gehh. an Cr, Mo u. W. Es wird ein Überblick gegeben über die Glühtempp., Normalisiertempp., Anwärm- u. Haltezeiten beim Normalisieren, in Abhängigkeit von der Werkstückdicke, das Vorwärmen zum Härten, die Härtetempp. in Abhängigkeit vom C-Geh., die Abschreckmittel u. die Anlaßtempp. zur Spannungsentfernung. An einem Stahl mit 1,06% C, der bei 1460° F (793° C) in Salzwasser gehärtet u. dann bei bis auf 500° F (260° C)

steigenden Tempp. angelassen wurde, wird die Abhängigkeit der Festigkeit u. Härte von der Anlaßtemp. gezeigt. (Machinery [London] 56. 231—33. 23/5. 1940.) GRÜTZNER

—, *Wärmebehandlung von Werkzeugstählen.* II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Behandelt werden die üblichen Schnelldrehstähle. Es wird ein Überblick gegeben über die Vorerhitzungszeit in Abhängigkeit von der Werkstückdicke in einem Ofen, der auf 1600° F (871° C) steht, die Haltezeit auf Härtetemp. in Abhängigkeit von der Werkstückdicke, den Einfl. der Höhe der Härtetemp. auf die Schneidleistung, das Ablöschen, das Anlassen u. den Einfl. der Höhe der Anlaßtempp. von 400—1200° F (205—650° C) auf die Schneidleistung, Festigkeit (Torsion u. Biegung) u. Härte. Ferner wird eingegangen auf das Auftreten, die Wrkg. u. die Vermeidung von Flocken im Bruch u. auf die Abmessungsänderungen während der Wärmebehandlung. (Machinery [London] 56. 355—58. 20/6. 1940.) GRÜTZNER

—, *Matrizenstahl mit großem Widerstand gegen Abnutzung und geringem Verzug beim Härten.* Der handelsübliche Matrizenstahl „*Sparta*" der UNIVERSAL-CYCLOPS STEEL CORP., Bridgeville, Pa. u. der WESTINGHOUSE ELECTRIC & MFG. Co., East Pittsburgh, Pa. enthält 1(%) C, 5 Cr, 0,2 V u. 1 Mo. Der Einfl. des 1%ig. Mo-Geh. auf die Härte wird verglichen mit einem Stahl mit 0,48 Mo sonst gleicher Zus. u. einem Stahl mit 1,03 C u. 4,89 Cr ohne V u. Mo. Es werden mitgeteilt die ROCKWELL-Härten C einerseits in Abhängigkeit von der Härtetemp. (1700—1850° F [925—1010° C]) nach dem Härten an Luft u. andererseits nach dem Härten, Anlassen u. Ablöschen bei Anlaßtempp. von 300—1000° F (150—540° C). (Machinery [New York] 46. Nr. 10. 137—38. Juni 1940.) GRÜTZNER

L. Sanderson, *Ein neuer Gesenkstahl.* Es handelt sich um einen Cr–Mo–V-Stahl, für den folgende 2 Zuss. angegeben sind: 1(%) C, 4,94 Cr, 0,48 Mo u. 0,2 V bzw. 0,97 C, 5,05 Cr, 1,07 Mo u. 0,18 V. Der Stahl ist infolge seiner Verschleißfestigkeit, leichten Bearbeitbarkeit, seines geringen Härteverzuges u. seiner hohen Anlaßhärte geeignet für Kaltgesenke. Die Wrkg. der Mo- u. V-Gehh. wird erörtert. Wärmebehandlung: Lufthärtung von 980°, Anlassen 3 Stdn. bei 205°. Nach dieser Behandlung hat der Stahl 61 C ROCKWELL-Härte. (Metallurgia [Manchester] 23. 80. Jan. 1941.) HABBEL

R. B. Seger, *Härten von Matrizen und Stempeln für Patronen.* Erörterung der augenblicklichen amerikan. Praxis. (Iron and Steel 15. 461—62. Sept. 1942.) HABBEL

—, *Jessop „773"-Werkzeugstahl hoher Zähigkeit.* Die Werksmarke „*773*" der JESSOP STEEL Co., Washington, Pa., ist ein Mn–Mo-Stahl mit mittlerem C-Gehalt. Der Stahl ist geeignet für Be- u. Verarbeitungswerkzeuge, bei denen es auf eine bes. hohe Zähigkeit ankommt. (Machinist 84. 1110. 22/3. 1941.) GRÜTZNER

—, *Nonvar.* „*Nonvar*" ist ein hoch Mn-haltiger, verzugsfreier Werkzeugstahl der THOMAS FIRTH & JOHN BROWN, LTD., Sheffield, in Tiegelstahlqualität im Hochfrequenzofen aus ausgesuchten schwed. Rohstoffen erschmolzen. Die Werkzeuge werden bei 760—780° in Öl gehärtet u. je nach Verwendungszweck vorzugsweise ebenfalls in Öl angelassen. Die Anlaßtemp. beträgt 140—150° für Verformungswerkzeuge mit hohem Widerstand gegen Abnutzung u. hoher Härte, 200—260° für Gewindebohrer, Schraubengesenke u. Ziehdorne, 250—260° für Stanzwerkzeuge u. Schlagwerkzeuge. In geglühtem Zustande ist der Stahl sehr gut mit gewöhnlichem Schnellstahl bearbeitbar. Die Marke „*T.M.S.*" derselben Firma ist ein Elektrostahl ähnlicher Zus. für ähnliche, jedoch nicht so hoch beanspruchte Verwendungszwecke. „*M.C.T.*" ist ebenfalls ein verzugsfreier Stahl in Tiegelstahlqualität, der neben Mn noch einen geringen Geh. an Cr besitzt. (Machinist 83. 654 E. 10/2. 1940.) GRÜTZNER

—, *Entwicklungen in Legierungen für Dauermagnete.* Neben dem 36%ig. Co-Stahl hat sich als Magnetwerkstoff die Ni–Co–Fe-Legierung „*Alnico*" mit hoher Koerzitivkraft gut bewährt. Die neue Fe-Legierung „*Comol*" mit 12(%) Co u. 17 Mo erweist sich jedoch als noch hochwertiger: ihre Restinduktion beträgt 10 300 Gauß, ihre Koerzitivkraft 245 (gegenüber 210 bei obigem Co-Stahl) u. ihr höchster Energiewert 1 100 000 Erg (gegenüber 930 000 bzw. 1 650 000 Erg beim Co-Stahl bzw. bei der „*Alnico II*"-Legierung). (Metallurgia [Manchester] 30. 115—16. Juni 1944.) POHL

H. V. Putnam, *Neuer Transformatorenstahl.* Behandelt werden die Eigg. des Stahles „*Hipersil*", bes. im Vgl. zum üblichen Si-Transformatoreneisen. (Blast Furnace Steel Plant 29. 533—34. Mai 1941. Westinghouse Electric & Mfg. Co.) HABBEL

—, „*Manganal*". Es handelt sich um einen austenit., zähen, unmagnet., verschleißfesten, schweiß- u. kalthärtbaren Stahl mit 0,6—0,9(%) C, 11—13,5 Mn, 2,5 bis 3,5 Ni u. 0,60—0,95 Si. Die mechan. Eigg. sind 140 000—150 000 lbs./sq. in. (98—105 kg/qmm) Festigkeit, 55 000—60 000 lbs./sq. in. (38—42 kg/qmm) Elastizitätsgrenze, 72% Dehnung bei 2 in. (50,8 mm) u. 54% Einschnürung. Der Stahl kann mit

der Schere bis zu einer Dicke von 0,5 in. (12,7 mm) u. mit dem Brenner geschnitten werden u. benötigt keine Wärmebehandlung nach der Verformung u. nach dem Stanzen. Besondere Verwendungszwecke werden angegeben. Vgl. C. **1941**. I. 2445. (Iron Coal Trades Rev. **142**. 63. 17/1. 1941.) HABBEL

E. L. Ramsey und **L. G. Graper**, *Herstellung von Automatenstahl.* Die Aufschweflung wird durch Zusatz von Na_2SO_3 zu Stählen mit sonst für Automatenstahl üblicher Zus. vorgenommen. Das Zusetzen erfolgt in der Pfanne oder in der Gießform. Na_2SO_3 zers. sich bei der Temp. des schmelzfl. Stahles in Na_2O, das den Stahl reinigt u. dann verschlackt wird, u. SO_2, das vom Stahl aufgenommen wird. Der Wirkungsgrad des Zusatzes beträgt 65—70%. Die Vorzüge des so hergestellten Automatenstahles sind: Gleichmäßige Verteilung des S, geringe nichtmetall. Einschlüsse, größere Bearbeitungsgeschwindigkeit, Möglichkeit der Herst. von Werkstücken mit guter Genauigkeit u. glatter Oberfläche, längere Lebensdauer der Bearbeitungswerkzeuge. (Iron Coal Trades Rev. **145**. 700. 28/8. 1942.) GRÜTZNER

—, *Legierungen für Glasdichtungen.* Kurzer Hinweis auf die Legierung „*Fernico*" mit 54(%) Fe, 31 Ni u. 15 Co, ferner auf Fe–Ni-Legierungen mit 42 Ni, auf Fe–Cr-Legierungen mit 26 Cr u. auf reines Fe. (Metal Progr. **14**. 792. Nov. 1941.) HABBEL

—, *Behandlung von Stählen bei Temperaturen unter 0°.* Der Zweck der Tieftemperaturbehandlung von legierten Stählen, bes. 18–4–1-Schnelldrehstählen, ist die Vervollständigung der Umwandlung von Austenit in Martensit. Ein Vgl. mit Schnelldrehstählen, die einerseits in der üblichen Weise behandelt u. andererseits nach dem Abschrecken bis auf —110° F (—79° C) abgekühlt u. dann bei 1050° F (565° C) angelassen waren, ergab eine Drehleistungssteigerung von 25—30 Stücken auf 90 bis 110 Stücke. Ein lufthärtender Stahl mit 1,5% C u. 12—14% Cr, der eine Neigung zum Behalten beträchtlicher Austenitmengen besitzt, erhält eine wesentlich höhere Härte, wenn er bis unter —90° F (—68° C) abgekühlt wurde. Die durch diese Behandlung entstandene Bruchanfälligkeit kann durch Anlassen bei 300—325° F (150 bis 163° C) beseitigt werden. Ferner wurden auch Ni-Einsatzstähle u. mit W legierte schlagfeste Einsatzstähle durch die Tieftemperaturbehandlung nach dem Aufkohlen verbessert. In allen Fällen ergibt eine Behandlung bei Tempp. unter 0° eine Verbesserung des Anlaßgefüges. (Iron Coal Trades Rev. **148**. 127. 28/1. 1944.) HABBEL

—, *Neue Ferrolegierungen.* Für die handelsüblichen neuen Ferrolegierungen der VANADIUM CORP. OF AMERICA „*Grainal*" werden die nachstehenden Analysen in % angegeben: 10 Al, 15 Ti u. 25 V; 12 Al, 20 Ti u. 13 V; 20 Al, 20 Ti u. 6 Zr. Ein Zusatz im Ofen, in der Pfanne oder in der Gießform derart, daß im Stahl 0,02—0,10% V nachweisbar sind, genügt, um die Eigg. durch Kornverfeinerung beachtlich zu verbessern. Ein besonderer Einfl. auf die Verbesserung der Härtbarkeit ist festzustellen. Der Zusatz von „*Grainal*" kommt auch für Stahlguß in Frage. (Min. J. **211**. 619. 12/10. 1940. Machinery [London] **56**. 727. 12/9. 1940.) GRÜTZNER

—, *Herstellung von Ferromangan.* Überblick über die durch Verwendung eines Elektroofens ermöglichte Weiterentw. bei der Erschmelzung. (Electrician **126**. 191—92. 28/3. 1941.) HABBEL

—, *Industrielle Verwendung von Selen.* Nach allg. Angaben über die Eigg. des Se wird der Zusatz von Se zum austenit. rostsicheren 18–8–Cr–Ni-Stahl erörtert. Durch einen geringen Se-Geh. wird die Bearbeitbarkeit des Stahles erhöht, ohne daß sein Korrosionswiderstand oder seine mechan. Eigg. verändert werden. (Machinery [London] **57**. 102. 24/10. 1940.) HABBEL

—, *Änderung der Stahleigenschaften durch Bleizusatz.* Nach Erörterung der Verteilung des Pb im Stahlblock werden die durch einen Pb-Geh. verursachten Änderungen der Eigg. besprochen. Behandelt wird der Einfl. des Pb auf die Zerreißeigg., Härte, Kerbzähigkeit, Ermüdungsfestigkeit, Durchhärtung u. bes. die Bearbeitbarkeit. Die Eigenschaftsänderungen werden an Schaubildern dargestellt. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **20**. 138—43. März 1944.) HABBEL

I. W. Halley, *Einfluß von Zinn auf Kohlenstoffstahl.* Vf. untersucht den Einfl. von Sn auf Stähle mit 0,08(%) C u. 0,01—0,06 Sn (Bleche warm- u. kaltgewalzt), 0,21 C u. 0,01—0,35 Sn (Stahl für dickere Platten, warmgewalzt u. geglüht), 0,04 C u. weniger als 0,1 Sn (Stahl für Schmiedezwecke, normalisiert u. wärmebehandelt), 0,77 C u. 0,12 Sn (Schienenstahl). Die Unterss. erstrecken sich auf die Ermittlung der Zerreißfestigkeit, der Streckgrenze u. Dehnung, die Härte, die Kerbzähigkeit, die Anlaßsprödigkeit sowie den Vgl. des Einfl. von Sn mit dem von S u. P. (Iron Coal Trades Rev. **147**. 361. 3/9. 1943.) GRÜTZNER

T. W. Lippert, *Rostsichere Stähle im Jahre 1940.* Überblick. (Iron Age **148.** Nr. 3. 39—47. 117—19. 17/7. 1941.) HABBEL

William F. Walker, *Behandlung von rostfreiem Stahl.* II. Mitt. (I. vgl. Ind. Power Fuel Economist **20.** [1944.] 431.) Kurze Ausführungen über Schleifen, Feilen, Pressen, Löten, Polieren u. Ätzen. Als Ätzmittel wird empfohlen eine Lsg. aus gleichen Teilen HCl (konz.), HNO_3 (konz.) u. Wasser. Die Lsg. wird 24 Stdn. stehen gelassen u. dann verwendet. Nach dem Ätzen werden die Stücke mit 5%ig. NaOH-Lsg. u. dann mit warmem klarem W. gespült. (Ind. Power Fuel Economist **21.** 27—30. Jan. 1945.) HABBEL

Keith Whitcomb, *Wärmebehandlung von 18—8-rostfreien Stählen im Salzbad.* Ein Vgl. mit den üblichen Salzbädern, die bes. aus $BaCl_2$ bestehen, ergab, daß ein Schmelzbad aus reinem Na_2CO_3 die Nachteile der bisherigen Bäder nicht aufweist. In einer Tabelle werden die Eigg. von 6 verschied. Bädern einander gegenübergestellt. Die Na_2CO_3-Bäder können verwendet werden bis zu 1700° F (etwa 925° C) u. sind namentlich geeignet zum Glühen rostfreier Stähle nach dem Schweißen. (Iron Age **155.** Nr. 17. 48—52. 26/4. 1945. San Diego, Ryan Aeronautical Co.) HABBEL

Walter M. Mitchell, *„18—8"- und verwandte nichtrostende Stähle.* I. u. II. Mitt. (III. u. IV. vgl. C. **1943.** I. 995.) Überblick über die Eigg. im allg.; bes. erörtert werden Kaltverarbeitbarkeit, Wärmebehandlung, therm. Eigg., Dauerfestigkeit, Ermüdungs- u. Spannungskorrosion sowie Eigg. bei hohen Temperaturen. (Metals and Alloys **11.** 14—18. Jan. 1940. 60—64. Febr. 1940.) HABBEL

H. Habart, *Korrosionsfeste Wälzlager.* Vgl. der Eigg. von Monel-Legierungen, rostfreien Stählen u. Be-Cu-Legierungen. Von den MONEL-Arten kommt bes. die K-Sorte in Betracht, die jedoch nur eine ROCKWELL-C-Härte von 30 erreicht. Von den rostfreien Stählen werden die mit 1% C u. 17% Cr bzw. die mit 0,3% C u. 12% Cr verwendet, die auf 52—55 bzw. auf 50 ROCKWELL-C gehärtet werden können. Der Stahl mit 1% C u. 17% Cr kann noch 0,5% Mo erhalten u. eine ROCKWELL-C-Härte von 62 erreichen. Die üblichen Be-Cu-Legierungen enthalten außer Cu noch 2% Be u. 0,25% Co; man kann ihnen eine Härte von etwa 38 ROCKWELL-C geben. (Iron Age **155.** Nr. 16. 70. 19/4. 1945. South Bend, Ind., Torrington Co.) HABBEL

R. Grunberg, *Zinklegierungen für Preßguß.* Die hierbei hauptsächlich verwendeten Zn-Legierungen sind *Zamak 2* (**I**) u. *Zamak 5* (**II**) mit

	% Al	% Cu	% Mg	BRINELL-Härte	Zugfestigkeit (kg/qmm)	Dehnung (%)	D.
I . .	4	2,5—3,0	0,02	80—110	28—33	2—6	6,85
II .	4	0,5—1,0	0,02	80—110	24—29	1—4	6,75

Der Einfl. von Verunreinigungen durch andere Metalle, wie Sn, Fe, Mn, Pb u. Cd wird erläutert. Die Legierungen werden vergossen bei 400—450° u. mit einem Druck von 105—110 kg/qcm. Die Gießformen werden auf 170—200° erhitzt. Eingegangen wird ferner auf die zweckmäßige Formgestaltung der Gußstücke u. die Anwendungsmöglichkeiten für die verschied. Industriezweige, z. B. auf die Herst. von Automobil- u. Fahrradteilen u. Armaturen für Wasserleitungsanlagen. (Metallurgie Construct. mécan. **75.** Nr. 3. 9—12. März 1943.) HÖGEL

—, *Matrizen zum Stanzen und Formen von Flugzeugteilen aus einer Legierung auf Zinkgrundlage.* Bericht über die günstigen mechan. Eigg. einer in Sand zu vergießenden Zn-Al-Legierung *„Kirksite A"* für Stanzformen bei der Serienherst. von Flugzeugblechteilen. (Machinery [London] **62.** 35—40. 14/1. 1943.) HENTSCHEL

O. H. C. Messner, *Spanlose Verformung von Zink und Zinklegierungen.* Besprochen werden die Walz- u. Ziehverformung, das Warmpressen, Biegen von Profilteilen u. Rohren, sowie das Tiefziehen u. Drücken unter Angabe der entsprechenden Arbeitsbedingungen, wie Ziehgeschwindigkeiten u. Verformungstemperaturen. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. **10.** 387—88. Dez. 1944.) HENTSCHEL

O. H. C. Messner, *Zerspanende Bearbeitung von Zinklegierungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Angabe gebräuchlicher Meißelwinkel, Schnittgeschwindigkeiten u. Vorschubwerte bei der zerspanenden Bearbeitung von Zinklegierungen, unter denen sich *Z 041* durch bes. gute Zerspanbarkeit auszeichnet. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. **10.** 389 bis 390. Dez. 1944.) HENTSCHEL

O. Gersdorfer, *Verfahren zur Ermittlung des sicheren Bereiches von p und v als Belastungswerte für Zinklagermetallegierungen.* An Hand von 2 durch Diagramme erläuterten Beispielen wird die Konstruktion der Grenzlinie des sicheren Bereiches der Belastungswerte für Druck u. Gleitgeschwindigkeit aus den entsprechenden Iso-

thermen beschrieben. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 21. 563—64. 18/9. 1942. Wien.) Hentschel

—, *Bleinatriumlegierung.* Zur Herst. von Pb–Na-Legierungen wird die Normallegierung „*Hydrone*" verwendet, die etwa 31% Na enthält. Diese Legierung kann in Fe-Tiegeln geschmolzen u. mit weiterem Pb legiert werden, um Na-ärmere Legierungen herzustellen, z. B. Legierungen mit 10% Na u. 90% Pb. Pb–Na-Legierungen werden an Stelle von Na zum Trocknen von feuergefährlichen Fll. verwendet. In der Metallurgie dienen sie zum Härten, Desoxydieren, Raffinieren u. als Kornverfeinerungsmittel von NE-Metallen. Beim Eintauchen von „*Hydrone*" in W. wird langsam H_2 entwickelt, der für chem. oder industrielle Zwecke verwertet werden kann. (Iron Age 145. Nr. 23. 52. 6/6. 1940.) Högel

—, *Auskleidungen für den Kupferguß. Besondere Mischungen für verschiedene Legierungen.* Vorschläge der General Metal Utilization Co., London, für Auskleidungen der Formen beim Schalenguß einmal von hochkupferhaltigen Legierungen (70% Cu u. mehr), andererseits von Legierungen mit 50—70% Cu. Dadurch soll Oxydation während des Gießens vermieden u. ein dichtes, porenfreies Prod. ohne Oberflächenunregelmäßigkeiten erzielt werden. (Chem. Age 47. 226. 5/9. 1942.) Metzener

A. H. Hesse, E. T. Myskowski und **B. M. Loring,** *Der Einfluß verschiedener Elemente auf die mechanischen Eigenschaften von Manganbronze. Verhinderung der Entzinkung.* Manganbronze enthält im allg. 55—60 (%) Cu, 35—40 Zn, 0—2 Al, 0—2 Fe, 0—2 Mn, 0—2 Sn. Durch Pb, verursacht durch Einschmelzen Pb-haltiger Späne, werden Zugfestigkeit u. Dehnung verschlechtert. Je nach dem Verhältnis von Cu : Zn ist ein Geh. an Pb bis 1,5% zulässig. Mn unterhalb 2% verbessert die Dehnbarkeit, ebenso Fe. Sn verbessert die Korrosionsfestigkeit u. in geringem Maße die Zugfestigkeit. In größerer Menge verschlechtert es die Dehnbarkeit. Al wird in erster Linie zur Verbesserung der Zugfestigkeit verwendet, verschlechtert aber die Dehnbarkeit. Die Entzinkung der Manganbronze durch korrodierende Mittel, wie Chlorid-, Sulfat-, Nitratlsgg., kann durch Sn, As u. P verhindert werden. Sb wirkt ungünstig. (Metal Ind. [London] 65. 98—100. 18/8. 1944.) Högel

—, *Siliciumhaltige Bronzen als Gußlegierungen.* Die Bronzen bestehen aus 1,5 bis 5,0 (%) Si, bis 1,5 Mn, bis 5,0 Zn, bis 2,5 Fe, bis 0,5 weiteren Elementen außer Cu, Rest Cu. Zugfestigkeit mindestens 31,5 kg/qmm, Dehnung mindestens 15%, Brinell-Härte 90 (10 mm-Kugel bei 500 kg). Die Bronzen liefern homogene Gußstücke mit dichtem Korn, guter Festigkeit u. Korrosionsbeständigkeit. Schnelles Einschmelzen (Kohle-, Gas-, Ölbeheizung) ist notwendig, um den Einfl. der Ofenatmosphäre fernzuhalten. Die Schmelze ist mit einem Flußmittel abzudecken. Das geschmolzene Metall soll nach Erreichen der Gießtemp., die bei etwa 1130° liegt, bald aus dem Ofen abgelassen werden. Die Bronzen lassen sich leicht schweißen. Ein dabei brauchbares Flußmittel besteht aus 9 Teilen Borax u. 1 Teil Natriumfluorid. Zwei der bekanntesten Bronzen haben folgende Zus.: 1. *P.M.G.-Metall*: 3,0—4,0 (%) Si, 1,4—2,0 Fe, 1,0 (max.) Mn, 0,1 (max.) P, 1,5—2,5 Zn, Rest Cu. 2. *Everdur*: 3,0—4,0 Si, 0,5—1,5 Mn, 0—1,0 Zn, 0,5 (max.) Verunreinigungen, Rest Cu. Zur Unterscheidung der Si-Bronzen von anderen Legierungen wird auf die Nitroprussid- u. Ammoniumsulfidmeth. verwiesen, die im einzelnen näher beschrieben sind. (Metal Ind. [London] 60. 429—31. 26/6. 1942.) Högel

W. F. Burchfield, *Glühen von hochnickelhaltigen Legierungen beim Tiefziehen.* Beim Tiefziehen von hoch nickelhaltigen Legierungen ist nach der ersten gesamten Querschnittsabnahme von 45—50% u. dann nach jedem weiteren zweiten Tiefzug ein Weichglühen durchzuführen. S-haltige Gase sind beim Glühen zu vermeiden, da sonst die Oberfläche angegriffen wird. Für *Monel* u. Nickel sind S-freies Leuchtgas, Erdgas, Acetylen- u. Propangas geeignet, zum Blankglühen von *Inconel* muß trockner, reiner H_2 verwendet werden. An Stelle des Abkühlens in reduzierender Atmosphäre nach dem Glühen kann in W., das 2% Alkohol enthält, abgeschreckt werden. Glühdauer u. -temp. betragen bei *Inconel*: 15—20 Min. bei 1700° F (927° C) u. 2—5 Min. bei 1950° F (1065° C), bei *Monel*: 5—10 Min. bei 1600° F (871° C) u. 1—4 Min. bei 1800° F (982° C), bei *Nickel*: 3—6 Min. bei 1500° F (816° C) u. 1—4 Min. bei 1700° F (927° C). (Metals and Alloys 13. 181. Febr. 1941. International Nickel Co., Inc.) Högel

—, *Automatenlegierung.* „*KR Monel*" ist eine hochprozentige Ni-Legierung der International Nickel Co., New York, N. Y.; die Legierung besitzt großen Korrosionswiderstand, läßt sich leicht in Automaten bearbeiten u. kann nach der Bearbeitung zur Erzielung einer hohen Festigkeit u. Härte wärmebehandelt werden. Ebenso wie die ähnliche Legierung „*K Monel*" ist „*KR Monel*" unmagnetisch. Die

Zerreißfestigkeit beträgt 170 000 lbs./sq. in. (120 kg/qmm) bei einer Streckgrenze von 130000 lbs./sq. in. (90 kg/qmm). (Machinist 85. 95. 10/5. 1941.) Grützner

C. H. S. Tupholme, *Hitzebeständige Nickel-Chrom-Legierungen.* Kurzer Überblick über den Einfl. hoher Tempp. auf die Korrosion durch O- u. S-haltige Verbb. in den Ofengasen, auf die Festigkeit u. auf die Ausdehnung der Legierungen. Hinweis auf zweckentsprechende Bauarten. (Min. Mag. 71. 148—49. Sept. 1944.) Habbel

J. D. Hitchcock, *Nickel-Chrom-Eisen-Legierungen für Ofenbauteile.* Legierungen für Ofenbauteile müssen warmfest, hitzebeständig, oxydationssicher u. indifferent gegen Ofensonderatmosphären sein. Geeignet hierfür sind Legierungen mit 60—80(%) Ni, 10—20 Cr, 0—4 W, 0—2 Si, 0—2 Mn, Rest Fe. Eine Fe-Legierung mit 62,5 Ni u. 12,5 Cr eignet sich für Teile in Nitrieröfen. Sie war nach 1500 Stdn. prakt. nicht angegriffen. Die Festigkeitseigg. einer Gußlegierung mit 65 Ni, 15 Cr, Rest Fe sind: bei Raumtemp. 29 t/sq. in. (46 kg/qmm) Festigkeit, 20 t/sq. in. (32 kg/qmm) Streckgrenze, 10% Dehnung, 10% Kontraktion u. bei 1600° F (872° C) 9 t/sq. in. (15 kg/qmm) Festigkeit, 25% Dehnung u. 35% Kontraktion. (Heat Treat. Forg. 26. 305—07. Juni 1940.) Grützner

—, *Neue magnetische Legierung.* Die von den Bell Telephone Laboratories hergestellte Legierung „*Vicalloy*" enthält 6—16 (%) V, 30—52 Fe u. 36—62 Co. Es ist eine stark dauermagnet. Legierung. Die Gußblöcke werden zu Stäben oder Stangen warm ausgeschmiedet u. dann zu Drähten gezogen oder zu Bändern gewalzt. Das Fertigstück wird wärmebehandelt. (Iron Coal Trades Rev. 141. 264. 13/9. 1940.) Habbel

—, *Verschmelzen amerikanischer Chromerze im elektrischen Ofen.* Nach Laboratoriumsverss. beträgt der Energiebedarf beim reduzierenden Schmelzen hocheisenhaltiger Chromkonzentrate im elektr. Ofen 6,4 kWh/kg Fe-Legierung. Diese Legierung enthält 54,3 (%) Cr, 33,3 Fe u. 6,0 C. 40% des Eisens, die nur 8—10% des Cr-Geh. der Charge enthalten, können durch Red. vom Chrom getrennt werden. Die auf diese Weise erhaltene hitzebeständige Legierung mit 20 (%) Cr, 75 Fe u. 2 C ist für Gießereizwecke von Bedeutung. Es ist geplant, das Verf. im Großbetrieb durchzuführen. Dabei kann die Fe-Cr-Legierung am Boden des Ofens abgestochen werden. Die an Chrom angereicherte Schlacke soll auf Ferrochrom verarbeitet werden. (Engng. Min. J. 141. 49—51. Juli 1940.) Högel

L. J. Weber und **J. T. Weinzierl**, *Gut verwendbare Aluminiumlegierungen.* Bei den knetbaren Aluminiumlegierungen sind 2 Gruppen zu unterscheiden. Die mechan. Eigg. werden entweder durch eine Kaltverformung verbessert (allg. Legierungen) oder durch therm. Behandlung (aushärtbare Legierungen). Zur ersten Gruppe gehören die Legierungen 2 S (Reinaluminium), 3 S (Al–Mn), zur zweiten Gruppe 17 S u. 24 S (Duralumintyp), 53 S (Al–Si–Mg–Cr) u. 61 S (Al–Cu–Si–Mg–Cr). Bei den aushärtbaren Legierungen lassen sich höhere Festigkeitseigg. (Zugfestigkeit, Streckgrenze) erzielen als bei den allg. Legierungen. Die Legierung 53 S zeichnet sich durch leichte Verformbarkeit aus, die durch die Legierung 61 S selbst bei höherer Zugfestigkeit u. Streckgrenze noch übertroffen wird. Zus. u. mechan. Eigg. werden durch 2 Tabellen näher erläutert. (Machinist 84. 1001—03. 1/2. 1941.) Högel

F. R. C. Smith, *Herstellung von Blechen aus Aluminiumlegierungen für Flugzeuge.* Die Verarbeitung von Rein-Al, Al-Legierungen u. „*Alclad*" (mit Rein-Al plattierte Al-Legierungen) vom Rohbarren zu Platinen u. weiter zu Blechen in der vorgeschriebenen Stärke durch Walzen wird beschrieben. Die einzuhaltenden Walztempp., die Kaltverfestigung, das Weichglühen u. Härten der Bleche werden erörtert. (Aeronautics 2. Nr. 6. 42—45. Juli 1940.) Högel

Maurice Cook und **R. Chadwick**, *Einfluß von Zink, Nickel, Blei und Zinn auf die Eigenschaften von „L. 3"-Legierungen.* Die mechan. Eigg. von ausgehärteten „*L. 3*"-Legierungen [4—4,5 (%) Cu, 0,65—0,8 Mg, 0,6 Mn, 0,13—0,3 Si, 0,16—0,56 Fe, Rest Al] werden durch Zn, Pb u. Sn nicht nennenswerrt verändert; durch Ni tritt mit steigendem Geh. eine stetige Abnahme der Härte, Zugfestigkeit u. Biegsamkeit ein. Die Korrosionsbeständigkeit von „*L. 3*" wird durch Ni-Zusatz verschlechtert, durch Pb-Zusatz verbessert. (Metal Ind. [London] 61. 50—53. 24/7. 1942.) Högel

Charles H. Townes und **Wheeler P. Davey**, *Eine röntgenographische Untersuchung der Alterungshärtung einer Kupfer–Aluminium-Legierung.* Eine vorgedehnte Cu–Al-Legierung wurde auf 540° erhitzt, um das gesamte Cu im Al zu lösen, u. dann in W. von 20° abgeschreckt. Sodann wurde dem Cu Ausscheidungsmöglichkeit bei 309° geboten. An den untersuchten Flächen ist Zu- oder Abnahme des Beugungsvermögens festzustellen, welches in den meisten Fällen nach ca. 120 Stdn. einen konstanten Wert

erreicht. Eine Erklärung der beobachteten Erscheinungen wird gegeben. (Physic. Rev. [2.] **63**. 223. 1/15. 3. 1943. The Pennsylvania State Coll.) FLASCHKA

—, *Magnesium*. Es wird über die Tätigkeit der DOW CHEMICAL Co. berichtet. Als Rohstoffe für die Herst. von Mg u. Mg-Legierungen dienen Salzsolen oder Meerwasser. (News Edit., Amer. chem. Soc. **19**. 993—94. 10/9. 1941.) SCHÖNE

C. H. Desch, *Magnesium*. Die am meisten mit Mg zu legierenden Metalle sind Al u. Zn. Ferner kommen in Betracht: Mn, Ce, Ca, Cd, Cu, Ni. Co wird verwendet zur Verbesserung der Temperaturbeständigkeit. Die Verarbeitung der Legierungen durch Gießen u. Verformen wird erläutert. Ferner wird eingegangen auf den Korrosionsschutz von Mg durch Legierungszusätze (Mn, Ca) u. durch chem. Oberflächenbehandlung (Chromat- u. Fluoridschichten). (Automobile Engr. **33**. 251—53. Juni 1943.) HÖGEL

H. A. Doerner, *Herstellung von Magnesium durch elektrothermische Reduktion*. I. Mitt. Entw. der industriellen Mg-Erzeugung in Amerika seit dem ersten Weltkrieg 1914—18. Gegenüberstellung des Verf. der DOW CHEMICAL Co. (Schmelzflußelektrolyse von $MgCl_2$) u. des Verf. der AMERICAN MAGNESIUM CORP. (Elektrolyse von geschmolzenen MgO-haltigen Fluoridsalzen). Hingewiesen wird auf das elektrotherm. Reduktionsverf. von MgO mit C. Red. bei etwa 2200° u. Abschrecken des Mg-Dampfes auf etwa 180°. (Min. J. **216**. 36—37. 24/1. 1942.) HÖGEL

W. F. Chubb, *Beryllium. Wirtschaftliche und technische Bedeutung*. Übersicht über Be-führende Lagerstätten in Canada, Indien u. Südafrika. (Light Metals [London] **5**. 156—64. Mai 1942.) HENTSCHEL

A. G. Arend, *Gewinnung von Calcium*. Ca wird elektrolyt. oder auch durch Erhitzen von CaJ_2 (aus Tangasche) mit Na in geschlossenen Gefäßen hergestellt. Bei der elektrochem. Gewinnung beziehen sich die angestrebten Verbesserungen hauptsächlich auf eine Herabsetzung des sehr hohen Stromverbrauchs. Hierzu scheidet man das Ca an einem bewegten Eisenstab als Kathode ab u. arbeitet mit einem Gemisch aus mindestens 85% $CaCl_2$, Rest KCl, u. einer Stromdichte von 60—110 Amp/qcm. Die Stromausbeute beträgt dann 56—90%. Das so erzeugte Ca hat einen Reinheitsgrad von 98% u. enthält noch etwa 0,4—0,7 (%) Si, 0,4 Fe u. 0,1—0,2 K. Das zu diesem Verf. verwendete $CaCl_2$ enthält einen geringen Zusatz von NH_4Cl, indem man eine kleine Menge $CaCl_2$ zusammen mit NH_4Cl auflöst u. das Gemisch eindampft. Dieses wird dann der Hauptmenge $CaCl_2$ zugesetzt u. beides zusammen im Muffelofen bei 400° getrocknet. (Electrician **133**. 585—87. 29/12. 1944.) KALIX

—, *Tantal*. Die Verwendungsmöglichkeiten dieses Metalles im Labor. u. in der Industrie beruhen auf seiner großen Beständigkeit gegen Korrosion u. chem. Angriff sowie auf seinen Fähigkeiten zur Absorption von Gasen bei hohen Tempp. u. zur Bldg. beständiger anod. Filme. Verwendungszwecke werden angegeben. (Rev. sci. Instruments **12**. 374—75. Juli 1941. Columbus, O.) MENZEL

J. Thame, *Vanadin*. Kurzer Überblick über die Entdeckungsgeschichte, die wichtigsten V-Erze u. ihre Verarbeitung, die Eigg. des V u. seine Verwendung, bes. bei der Stahlherst. u. als Stahllegierungselement. (Mine and Quarry Engng. **8**. 138. Juni 1943.) HABBEL

C. C. Downie, *Gewinnung von Edelmetallen aus Gasen*. Die Verwendung von Naß- oder Elektroreinigern zur Gewinnung von Metallen aus Abgasen wird erläutert. (Min. Mag. **63**. 126—29. Sept. 1940.) HÖGEL

—, *Silber als Kontaktmetall in Schaltvorrichtungen*. Die bei der Verwendung von Cu auftretenden Nachteile, bes. durch Oxydation, lassen sich durch die Verwendung von Ag vermeiden. Am besten eignet sich Ag mit einem Reinheitsgrad von 99,9%, das als Überzug an den Kontaktstellen aufgebracht wird. Die Dicke des Überzuges beträgt 0,0005 in. bei fest verschraubten Kontakten, 0,003 in. bei federnden Gleitkontakten, bei denen keine Funken auftreten, u. 0,062 in. bei Gleitkontakten, die Funkenbldg. ausgesetzt sind. Der Ag-Überzug kann entweder galvan. mit einem Cyanidbad oder durch Aufschmelzen mit einem Boraxflußmittel aufgebracht werden. Bei Ölschaltern kann Ag ebenfalls verwendet werden, wenn auch hierbei die Vorteile nicht so sehr ins Gewicht fallen. (Min. J. **221**. 507—08. 16/10. 1943. 519. 23/10. 1943.) HÖGEL

James E. Struthers, *Gold in Süd-Rhodesia*. Gewinnungsverff. im Bergwerk „Old West". (Mine and Quarry Engng. **8**. 126—32. Juni 1943.) HABBEL

—, *Eine neue Schneidlegierung*. „*Kennametal*" ist eine im Vakuumofen hergestellte Hartlegierung mit der intermetall. Verb. $WTiC_2$. Der Werkstoff besitzt hohe Festig-

keit, niedrigen Reibungswiderstand u. geringe Wärmeleitfähigkeit; er ist geeignet zum Schneiden zäher Werkstücke, z. B. aus Stählen sehr verschied. Härtegrade, Monel-Metall, Temperguß, Cu-legierten Eisensorten, Messing, Bronze u. Aluminium. Die Herst. der Hartlegierung durch Sintern von Ti- u. W-Carbid im Vakuumofen sowie das Drehen von Hohlkörpern u. Wellen werden besprochen. (Machinery [London] 55. 397—98. 11/1. 1940.) GRÜTZNER

Frederick Alton, *Physikalische Prüfung der Werkstoffe für Dampf-Kraftanlagen.* Allg. Ausführungen über Sonderprüfverff. u. -vorrichtungen zur Best. der Zugfestigkeit, Kriechfestigkeit bei erhöhten Tempp., Schlagfestigkeit, Härte u. Ermüdung. (Engng. Boiler House Rev. 57. 122—27. Mai 1943.) HABBEL

H. A. Schwartz und **W. K. Bock**, *Bestimmung von mechanischen Eigenschaften niedrig legierter Gußstähle aus der chemischen Zusammensetzung.* Die Unterss. ergaben, daß das in einem Schaubild eingetragene Verhältnis von Zugfestigkeit u. Dehnung eine gerade Linie ergab, deren Länge u. Lage aus der chem. Zus. der Stähle errechnet werden kann. Dieses gilt nur für Stähle nach dem Normalisieren oder nach dem Härten u. Anlassen über 400°. Ähnliche Ergebnisse zeigten sich bei dem Verhältnis von BRINELL-Härte zu Zugfestigkeit. (Iron and Steel 17. 715—20. Dez. 1944.) GRÜTZNER

P. Lombardi, *In Deutschland übliche Beurteilungsnormen und Prüfverfahren für die Verformbarkeit von Walzprodukten aus Leichtmetallen.* Eingangs werden die verschied. Eigg. besprochen, welche die Deformierbarkeit von Leichtmetallblechen in der Kälte, bes. im Hinblick auf die Anforderungen der Flugzeugindustrie, beeinflussen: chem. Zus., Korngröße u. deren Beständigkeit gegenüber Verformungen u. therm. Behandlung, Vollständigkeit u. Homogenität der Krystallisation, Gas- u. Oxydfreiheit der Schmelze u. Homogenität bei deren Erstarrung. Ausführlich werden sodann die deutschen Abnahmebedingungen u. die Verff., wie sie bes. bei den VEREINIGTEN LEICHTMETALLWERKEN ausgebildet worden sind, besprochen. (Alluminio 11. 162—70. Nov./Dez. 1942. Florenz, Società Metallurgica Italiana.) METZENER

M. G. Corson, *Ätzen für metallographische Untersuchungen.* Die Entw. der Struktur von Metallen u. Legierungen durch Ätzen zur Gefügeuntersuchung wird erläutert. Zum Ätzen von Ni-Legierungen wird die Verwendung von wss. $FeCl_3$-Lsgg. empfohlen. Durch mkr. Strukturbilder wird die Wrkg. bei Elektrolytnickel, Ni–Be–Cr-Legierungen, K-Monel, einer Zn–Ni-Legierung mit geringen Mengen Mg, Ti u. C erläutert. Bei Cu-Legierungen sind entweder $(NH_4)_2S_2O_8$-Lsgg. oder solche Ätzmittel zu verwenden, deren Wrkg. auf der Ggw. von Cl- oder HO-Ionen beruht, wie $FeCl_3$ + HCl, CrO_3 + HCl oder ammoniakal. H_2O_2. Die mit solchen Ätzmitteln entwickelten Strukturen von Cu–Be-, Cu–Ni–Si-, Cu–Ni–Al-, Cu–Co-Legierungen, Messing u. Mangan-bronze sind wiedergegeben. Ferner werden noch eigentümliche Strukturen besprochen, die bei Fe–Si-Legierungen auftraten. Diese Strukturen hatten das Aussehen von Gerstenschalen, die von ihrer einen Spitze her mehrfach aufgerissen sind. Sie zeigten sich bes. in Fe–Si-Legierungen mit 8—10% Si. Bei Fe–Si-Legierungen mit höherem C-Geh. konnten sie nicht beobachtet werden, ferner nicht bei Legierungen mit Si-Gehh. von weniger als 5% u. mehr als 14%. (Iron Age 148. Nr. 8. 45—51. 21/8. 1941. Nr. 9. 45—49. 28/8. 1941. Nr. 10. 56—61. 4/9. 1941.) HÖGEL

C. H. Desch, *Dendritisches Gefüge.* Besprochen werden der Einfl. eines dendrit. Gefüges auf die Heterogenität sowie bes. die verschied. Verff., um die Zus. der Dendriten bei Stählen u. anderen Legierungen zu bestimmen. — Diskussion. (Iron Coal Trades Rev. 141. 474. 8/11. 1940. 495. 492. 15/11. 1940. 520. 22/11. 1940.) HABBEL

T. E. Lloyd, *Temperaturen unterhalb der Sichtbarkeitsgrenze.* Als Sichtbarkeitsgrenze wird eine Temp. von 1100° F (etwa 600° C) angegeben. Behandelt wird die in Abhängigkeit von der Zus. des Gutes erforderliche Temp. zum Vorerhitzen, zum Schweißen u. zu örtlichen Wärmebehandlungen, bes. Härten, bei verschied. Stählen, Gußeisensorten u. bei Nichteisenmetallen, wie Al-Legierungen u. Mg u. seinen Legierungen. Das Messen der Tempp. wird vorzugsweise mit Hilfe von Vergleichskörpern vorgenommen, die auf oder neben den Behandlungsstücken angeordnet werden u. bei den geforderten Tempp. schmelzen. Derartige Vergleichskörper führen die Bezeichnung „*Tempil*“ u. „*Tempilstik*“. — Ausführliche Schrifttumsangaben. (Iron Age 148. Nr. 4. 41—46. 24/7. 1941. New York.) HABBEL

G. B. Berlien, *Ratschläge für die Ablöschpraxis.* Besprochen werden die Wrkg. u. die Verwendung der Ablöschmittel Frischwasser, Salzwasser, Öl, geschmolzens Salz, geschmolzenes Blei u. Luft. (Metals and Alloys 13. 320. März 1941. Lindberg Steel Treating Co.) GRÜTZNER

F. Lavaur, *Das Oberflächenhärten mit dem Schweißbrenner.* Überblick über die verschied. Verff., die verwendbaren Stähle u. die Vorteile dieses Oberflächenhärtens. (Métaux Corrosion Usure **18**. [19.] 39—42. Febr. 1943.) HABBEL

W. D. Jones, *Metallpulver.* Kurzer Überblick über die Bedeutung von Metallpulvern u. ihre techn. Verwendung. (Chem. Age **47**. 553. 19/12. 1942.) BARZ

S. V. Williams und **G. H. S. Price**, *Pulvermetallurgie.* Allg. Rückblick auf die Entw. u. Anwendung der Pulvermetallurgie. Zukunftsaussichten. (Min. Mag. **71**. 137—48. Sept. 1944.) HABBEL

—, *Pulvermetallurgie.* Begriffsbestimmungen, gegeben vom METALS HANDBOOK-COMMITTEE OF THE AMERICAN SOCIETY FOR METALS. (Iron Coal Trades Rev. **144**. 261. 20/3. 1942.) HABBEL

Fred P. Peters, *Metallkeramik.* Überblick über den Stand im Jahre 1941. Behandelt wird namentlich die Entw. der *Eisen*metallkeramik. (Metal Progr. **14**. 721 bis 722. 724. 726. 728. 730. 733. Nov. 1941.) HABBEL

R. P. Koehring, *Sinteröfen und Sinteratmosphäre.* Beschreibung der Entw. des pulvermetallurg. Verf. zur Herst. von poröser Lagerbronze im kontinuierlichen Betrieb unter Berücksichtigung der Teilchengröße, Zus. der Ausgangsmaterialien, Preßdruck, Anheizgeschwindigkeit u. Ofenatmosphäre. Der Einfl. der genannten Faktoren auf Festigkeit, Maßhaltigkeit u. Porosität der Frittenkörper wird kurvenmäßig dargestellt u. ein geeigneter Sinterofen mit Schutzatmosphäre beschrieben. (Metal Ind. [London] **61**. 183—85. 18/9. 1942.) HENTSCHEL

C. W. Hart, *Löten.* Aufgeführt werden die Werksmarken verschied. Spezial-Flußmittel u. Lötpasten. In einer Tabelle sind der F., das Erstarrungsintervall, die Festigkeitseigg. von mehreren Pb–Sn-*Weichloten* mit Sn-Gehh. von 12—65% zusammengestellt. Behandelt werden das Löten von *Zn, Gußeisen, Al, rostsicherem Stahl, Weißblech, Messing, Cu* u. die Tauchverzinnung. Für Lötverbb., die höheren Tempp. ausgesetzt werden, werden besondere Zuss. angegeben. Aufgeführt werden ferner *niedrigschmelzende Lote*, wie sie für verschied. techn. Spezialzwecke gebraucht werden. Für *Hartlote*, deren F. bei etwa 870° liegt u. die allg. die Verwendung von Borax als Flußmittel verlangen, werden folgende Zuss. angegeben: 59—61(%) Cu, Rest Zn; 52—55 Cu, Rest Zn; 49—51 Cu, Rest Zn. Erwähnt werden 3 *Silberlote* mit folgender Zus.: 61 Ag, 29 Cu, 10 Zn (F. 690—735°); 43 Ag, 20 Cu, 37 Zn (F. 700—775°); 50 Ag, 19 Cd, 15 Cu, 16 Zn (F. 595—630°). (Min. J. **224**. 53—55. 27/1. 1945. Fry's Metal Foundries, Ltd.) HÖGEL

P. Mabb, *Hartlöten im Ofen unter Schutzgas.* Beim Hartlöten von Hand mit dem Brenner läßt sich ein Verzundern der Lötstellen schwer vermeiden; sie müssen durch Beizen oder Schleifen gesäubert werden. Durch elektr. beheizte Öfen beim Hartlöten können diese Nachteile vermieden werden. Die hierbei verwendeten Öfen bestehen aus einer Erhitzungskammer u. einer Kühlkammer aus einem wassergekühlten Rohr. Die Werkstücke werden mit einer Geschwindigkeit von 1,5—9 m/Stde. auf einem Förderband aus Drahtgewebe durch den Ofen geführt. Das Drahtgewebe besteht aus einer hitzebeständigen Legierung aus 16(%) Cr, 37 Ni, 2,5 Si, Rest Eisen. Für das Schutzgas wird meistens Leuchtgas verwendet, das mit der 3fachen Menge Luft verbrannt u. dann von S gereinigt wird. Dieses Schutzgas besteht dann aus N, CO, CO_2, etwas H_2 u. enthält bei richtig ausgeführter Verbrennung keinen O. Die zu lötenden Werkstücke werden so zusammengepaßt, daß für die Lötverb. ein Zwischenraum von 0,05 bis höchstens 0,1 mm bleibt. Das Lot kann in Draht- oder Streifenform oder auch als Paste oder Lack verwendet werden, wobei das Lot als Pulver mit einem Lack vermischt wird. Beim Schmelzen fließt das Lot in den Zwischenraum u. wird durch Capillarwrkg. festgehalten. Damit die Lötfuge vollständig von dem Lot ausgefüllt wird, darf keine allzu rasche Legierungsbldg. eintreten. Als Lötmetall für Stahl kann Kupfer verwendet werden bei einer Arbeitstemp. von 1120—1140°; bei Verwendung von Messinglot kann die Arbeitstemp. etwa 102° niedriger gehalten werden. Für Messing wird Silberlot, zweckmäßig mit einem Flußmittel, verwendet. Beispiele für Silberlote: 1. 80(%) Cu, 15,5 Ag, 4,5 P. F. 640°, Arbeitstemp. 705°. 2. 15,5(%) Cu, 50 Ag, 14,5 Zn, 20 Cd. F. 635°, Arbeitstemp. 670°. Beispiel eines Flußmittels: 32(%) Kaliummetaborat, 29 Borax, 39 Kaliumfluorid. Auch zum Weichlöten sind die beschriebenen Öfen zu verwenden, wobei eine Arbeitstemp. von 250° benutzt wird. Ein gutes Flußmittel ist hierbei „*Fiesol*". (Machinist **85**. 193—94 E. 30/8. 1941.) HÖGEL

F. R. Hensel, **E. I. Larsen** und **E. F. Swazy**, *Lithiumhaltige Silberlote.* In einem kurzen Auszug aus der Originalarbeit der Vff. wird über den Einfl. eines Zusatzes von Lithium zu Silberloten berichtet. Aus einem Standard-Silberlot der Zus. 65(%) Ag, 20 Cu,

15 Zn wurden ein 0,12(%) Li-haltiges u. ein 0,26 Li-haltiges Lot hergestellt. Die Vorteile dieser Li-haltigen Lote gegenüber den Li-freien Loten sind: leichterer u. gleichmäßigerer Fluß, höhere Festigkeit. Das 0,12 Li-haltige Lot, das im allg. besser ist als das 0,26 Li-haltige, kann verwendet werden beim Löten von Kupfer, Wolfram-Kupfer, rostfreiem Stahl, Kohlenstoffstahl, Nickel u. Monel-Metall. Bes. brauchbar ist es beim Hartlöten von Ni- oder Fe-Legierungen, die Cr, Mo oder W enthalten. Günstig sind weiterhin die eutekt. Silber-Kupfer-Lote mit Zusätzen von Ni u. Li, z. B. ein Lot der Zus. 60(%) Ag, 20 Cu, 15 Zn, 4,9 Ni u. 0,1 Li, das sich durch guten Fluß u. hohe Festigkeit auszeichnet. (Engineering **154**. 460. 4/12. 1942.) HÖGEL

C. E. Sims und **F. B. Dahle**, *Schweißen von aluminiumhaltigen Stählen.* Weiche Al-Stähle mit 0,18—0,19% C sind mindestens bis zu einem metall. Al-Geh. von 0,20% ebenso schweißbar wie reine C-Stähle, wenn eine Elektrode mit mineral. Ummantelung verwendet wird. Ähnliche Ergebnisse werden mit Elektroden mit Celluloseummantelung erzielt, wenn die Schweißgeschwindigkeit u. bes. die Stromstärke nicht zu gering gehalten werden; andernfalls besteht die Gefahr zu porösen Schweißen. Der Einfl. eines Al_2O_3-Geh. ist dem eines Geh. an metall. Al gleich. Auf die mechan. Eigg. wirkt ein geringer Al-Geh. etwas verbessernd. Al-Stahl-Schweißungen absorbieren nicht mehr Wasserstoff u. neigen nicht mehr zur Wasserstoffversprödung als Schweißungen mit unberuhigtem Stahl. (Weld. J. **20**. 504—12 S. Okt. 1941.) GRÜTZNER

F. W. Thorne, **A. Hunter** und **A. J. Hipperson**, *Ermüdungsuntersuchungen an mit dem Lichtbogen geschweißtem Nickelstahl mit 3% Nickel.* Die Unterss. wurden vor, genommen an einem $^1/_2$ in. (12,7 mm) dicken Blech aus einem Stahl mit 0,32(%) C-0,55 Mn, 0,20 Si, 0,027 S, 0,022 P, 3,27 Ni, 0,07 Cr u. 0,02 Mo. Geschweißt wurde mit Elektroden aus Weichstahl, austenit. 18/8-Cr-Ni-Stahl u. hochfestem Stahl. Es ergab sich, daß mit den austenit. Elektroden eine Ermüdungsfestigkeit gleich der des Ausgangsmaterials erzielt wird u. daß eine Wärmenachbehandlung (Spannungsfreiglühen 1 Stde. bei 550° bzw. Vergüten durch Abschrecken bei 830° u. Anlassen 1 Stde. bei 500°) nur eine geringe Wrkg. hat. Schweißungen mit Weichstahl ergaben eine um 5 t/sq. in. (etwa 8 kg/qmm) geringere Ermüdungsfestigkeit; eine Wärmenachbehandlung hatte eine nur geringe Wirkung. Schweißungen mit hochfestem Stahl ergaben ebenfalls eine erniedrigte Ermüdungsfestigkeit. (Inst. Welding, quart. Trans. **7**. 38 bis 41. März 1944. Greenwich, Royal Naval Coll. bzw. Woolwich, Armaments Res. Dep.) GRÜTZNER

K. Albers, *Untersuchung der Zusammenhänge zwischen der Kerbschlagzähigkeit und der Bruchform der Aufschweißproben.* Aus bisherigen Erfahrungen u. Ergebnissen von Verss. mit Mn-Si-*Stahl* 52 folgert Vf., daß keine deutlichen Zusammenhänge zwischen der Bruchform der bei —60 bis +60° geprüften Aufschweißbiegeproben u. der Kerbschlagzähigkeit im Anlieferungs- bzw. gealterten Zustand oder nach verschied. hoher Kaltverformung u. der Kerbeinschnürung bei verschied. Tempp. stat. geprüfter Kerbzugproben bestehen. Die gegenüber der Kerbschlagprobe veränderte Probenabmessung u. verringerte Verformungsgeschwindigkeit bewirken, wie Zusatzverss. bestätigten, daß bei der Aufschweißbiegeprobe der Übergang vom Verformungs- zum Trennbruch bei viel höheren Tempp. liegt. Nach diesem Verf. bei 20° erzielte positive Ergebnisse geben daher keinen verläßlichen Aufschluß über die Sicherheit des geschweißten Bauwerks. Die Trennbruchgefahr läßt sich nur durch Vermeidung von Anrissen wirksam ausschalten. (Autogene Metallbearbeit. **37**. 50—52. 15/3. 1944. Berlin.) POHL

E. G. West, *Das Schweißen von NE-Metallen.* Es wird ein eingehender, einführender Überblick über die für NE-Metalle möglichen Schweißverff. des *Schmelzschweißens*, des *Preßschweißens* u. des *Hartlötens* gegeben. Die für die einzelnen Metalle am besten geeigneten Schweißverff. sind in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Eingegangen wird sodann auf die physikal. u. chem. Eigg. der NE-Metalle, die für das Schweißen von Bedeutung sind, wie F., latente Schmelzwärme, spezif. Wärme, Wärmeleitfähigkeit u. -ausdehnung, Festigkeit, Oxydierbarkeit, Gaslöslichkeit. Auch das metallurg. Verh. u. der metallograph. Aufbau der NE-Metalle werden erläutert. (Sheet Metal Ind. **21**. 317—27. Febr. 1945.) HÖGEL

Gordon H. Field, **H. Sutton** und **H. E. Dixon**, *Zweiter Bericht des R 52-Unterausschusses über die Punktschweißung von Leichtmetallegierungen.* Die Unters. von *Duralumin-*, *Alclad-* u. 99,7%ig. *Al*-Schweißen ergab folgendes: Der Kontaktwiderstand ist von der Oberflächenbeschaffenheit stark abhängig u. kann durch Schmirgeln bzw. Beizen verringert werden. Bei Steigerung des Elektrodendrucks nimmt er sowie seine Schwankung ab. Da er aber nach 0,01 Sek. ohnehin abfällt, hat er nur geringen Einfl. auf die Scherfestigkeit der Naht. Die Behandlung des Duraluminblechs in Lsgg. aus:

1. 135 g HF, 40,5 g Traganthgummi, 120 ccm A. u. 1089 ccm W. 30 Sek. bei 21°, 2. 150 g CrO_3, 450 g H_2SO_4 u. 2250 ccm W. 20 Min. bei 45—50° bzw. 3. 10(%) H_2SO_4 u. 1 NaF 10 Min. bei Raumtemp. bedingte eine 9, 14 bzw. 6,9%ig. Verringerung der Ermüdungsgrenze. Die chem. Behandlung ist grundsätzlich günstiger als die mechanische. Die Scherspannungen der Naht sind bei Zugbeanspruchung um rund 10% kleiner als unter Druck u. am Blechrand größer als in der Mitte. Das Walzen der Naht (nur bis zu 2,7%ig. Querschnittsminderung) bedingt eine Steigerung der Ermüdungsfestigkeit. Diese ist im Vgl. zu der von Nietverbb. um rund 50% kleiner, jedoch sind auch der Verzug u. Zeitaufwand zur Herst. der Verb. beim Schweißen geringer u. die Scherfestigkeit der Naht größer. Durch Hochtemp.-Anlassen der Schweiße wird die Nahtfestigkeit verringert u. durch Abschrecken u. Altern bei Raumtemp. vergrößert. Sie nimmt mit Steigerung des Randabstands bis zu einem solchen von $^3/_8$—$^1/_2$ in. zu u. später, bes. bei dickerem Blech, ab. Bei 2 parallelen Nähten ist ihre Festigkeit größer, wenn sie gleichzeitig (im Zickzackverf.) erzeugt werden. Beim Anbohren des Schweißpunkts nimmt die Bruchlast infolge Metallabtragung ab. Poren infolge Feuchtigkeitsabsorption treten in der Mitte des Punkts auf u. können durch Drucksteigerung nach der Schweißung beseitigt werden. Sie sind bei langem Verweilen des Blechs in feuchter Luft, bes. bei rauher Oberfläche, groß; Abhilfe schafft eine Blechvorwärmung auf 100°. (Inst. Welding, quart. Trans. 6. 49—68. April 1943.) POHL

G. H. Wright, H. E. Dixon und **C. E. Pearson**, *Die „Schmiedepunkt"-Schweißung im Schiffbau und sonstigen Bauwesen.* Zur Schweißung dicker Bleche hat sich neben dem Verf. mit pulsierendem Strom, wo bei einer An- u. Abklingzeit des Strompulses von $^1/_3$ u. $^1/_5$ Sek. für $^1/_4$ bzw. 1 in.-Blechen Stromstärken von 42000 bzw. 73000 Amp u. Elektrodendrucke von 2700—3000 bzw. 11500 lbs. benutzt werden, auch eine neue Arbeitsweise bewährt, wonach der bei einem unveränderlichen Elektrodendruck von 4500 lbs. erzeugte Schweißpunkt sofort anschließend 12 Sek. lang oder länger unter Druck (118 t für $^3/_4$ in.-Blech) gesetzt wird. Dies erzielt man durch Einspannen der Naht zwischen Ni-Cr-Mo-Stahlplatten, die am besten nicht gekühlt werden, da die sich im Betrieb einstellende Plattentemp. von 100—150° durch Verringerung der Gefahr einer martensit. Nahtgefügeausbldg. (diese besteht übrigens vorwiegend bei dünnerem, z. B. $^1/_4$—$^5/_{16}$ in.-Blech) günstig ist. Das Schweißen von verrostetem oder verzundertem Blech ergibt zwar Nähte annähernd gleicher mechan. Eigg. wie das von sauberem, jedoch beobachtet man hierbei häufig ein Herausquellen von Metall zwischen den Blechen beim Schweißen, was zu porigen, an Einschlüssen reichen, oberflächlich unebenen Nähten führen kann. Der C-Geh. von Punktrand bzw. -mitte u. Blech ist bei größeren Stromperioden ein verschiedener. Die Schweißausrüstung nach MCBEAN wird beschrieben; die Versuchsergebnisse der Vff. beim Schweißen nach obigem unter verschied. Bedingungen bei verschied. Blechdicken sind zahlenmäßig wiedergegeben. Die mechan. Eigenschaftswerte haben im allg. wenig gestreut u. waren sehr befriedigend. (Inst. Welding, quart. Trans. 6. 79—97. April 1943.) POHL

R. B. Shepheard, R. Boardman und **C. J. Jensen**, *Entwicklung der Schweißung im Handelsschiffbau.* Die Schweißung von $^1/_2$ in.-Schiffblech nach dem UNIONMELT-Verf. mit Wechselstrom von 1100 Amp u. 33—35 V, einem Elektrodendurchmesser von $^1/_4$ in., einer Schweißgeschwindigkeit von 16 in./Min., einem rechteckigen Blechzuschnitt (Luftspalt $^1/_4$ in.) unter Benutzung der Versteifungen als Schweißunterlage hat sich bewährt. Die Spannungen im fertigen Teil waren etwa gleich groß wie bei Nietverbindungen. Die Oberfläche war sehr eben. Die Schrumpfungen betrugen $^1/_{40}$ in./Naht. Die BRINELL-Härten der Schweiße, des Wärmeeinflußabschnitts bzw. des Blechs stellten sich auf entsprechend 149—153, 142 bzw. 125—131. Ein nach obigem geschweißter Schiffbehälter hat sich bei der hydraul. Prüfung als völlig dicht erwiesen, wobei die Prüfung keine Störung des Schweißgefüges bewirkte. (Inst. Welding, quart. Trans. 6. 69—78. April 1943.) POHL

Ralph Hopp, *Bibliographie über Strahlreinigen mit metallischen Gebläseputzmitteln* Überblick über Veröffentlichungen aus der Zeit von 1870 bis April 1940. (Heat Treat. Forg. 27. 280. 289—90. Juni 1941. 328—32. Juli 1941. Pittsburgh, Carnegie Bibliothek.) HABBEL

F. F. Martin, *Gewinnung von Zinn aus Metallreinigungsbädern.* Zum Entzundern von Fe wird beim BULLARD-DUNN-Verf. der Zunder elektrolyt. in einer Sn-haltigen H_2SO_4-Lsg. entfernt. Auf den entzunderten Stellen der Fe-Oberfläche schlägt sich dabei Sn nieder, das das Fe vor weiterem Angriff durch die Säure schützt. Bei starker Verzunderung wird vor dem nochmaligen Beizen das Sn durch anod. Behandlung in alkal. Lsg. entfernt. Hierbei wird „*Duriron*" (Zus. nicht angegeben) als Kathode benutzt, auf dem sich das in Lsg. gegangene Sn niederschlägt. Die verzinnten „*Duriron*"-

Elektroden werden wieder bei dem Entzundern in der H_2SO_4-Lsg. als Anoden verwendet. (Metal Ind. [London] **61**. 362. 4/12. 1942.) HÖGEL

Adolph Bregman, *Metalle auf Nichtmetallen durch Plattieren.* (Fortsetzung der C. **1942**. II. 1397 referierten Arbeit.) Behandelt wird das Aufbringen von Metallen auf plast. MM., bes. das Plattieren mit Kupfer. (Iron Age **147**. Nr. 25. 46—49. 19/6. 1941.) HABBEL

C. C. Downie, *Polieren von Aluminiumguß.* Beim Polieren von Aluminiumguß müssen die Polierscheiben stets gut eingefettet sein, von Zeit zu Zeit sind sie mit einem Stück Bimsstein zu reinigen. Für die erste Behandlung kann bei üblichem Guß ein Polier-(Schleif-)Mittel der Körnung 120 verwendet werden, worauf eine Behandlung mit Körnung 180 folgt. Bei grobem Guß ist mit Körnung 60 oder 80 zu beginnen, darauf Behandlung mit Körnung 140 oder 150 u. am Schluß mit Körnung 200. Für Hochglanz wird mit einer weichen Polierscheibe aus weichem Leinwandstoff poliert. Poliergeschwindigkeit etwa 7500 ft./min (2300 m/min). Die beim Polieren anfallenden Rückstände werden versuchsweise zur Gewinnung von Aluminiumfarbe aufgearbeitet, wobei das Aluminium in elektrostat. Scheidern abgetrennt wird. (Machinist **84**. 369 bis 370 E. 2/11. 1940.) HÖGEL

A. Eyles, *Polieren von Aluminiumguß.* Zum Vorbehandeln von Al-Formgußstücken, die poliert werden sollen, ist zweckmäßig Tonerde in der Körnung 60 oder 80 zu verwenden. Polierscheiben aus aufeinandergenähtem Stoff sind elast. u. passen sich der Form der Werkstücksoberfläche besser an als solche aus Filz. Nach dieser Vorbehandlung folgt eine Bearbeitung der Oberfläche mit einem Poliermittel der Körnung 100 oder 120, in manchen Fällen 180—200. Bei Spritzgußteilen mit glatter Oberfläche kann unmittelbar ein Poliermittel der Körnung 100—180 verwendet werden. Beim Polieren ist reichlich Talg unter Zusatz von Tripelerde auf die Polierscheiben aufzutragen. Nach dem Polieren ist mit Kieselerde oder Kalkpulver nachzubehandeln. Die Poliergeschwindigkeit beträgt bei den ersten Arbeitsgängen 2000—6000 ft./min (600 bis 1800 m/min), bei den letzten 8000—10 000 ft./min (2400—3000 m/min). (Machinist **84**. 486 E. 1/2. 1941.) HÖGEL

—, *Behandlung poröser Gußstücke.* Nach einem neuen Verf. der BAKELITE LTD., London, werden undichte Gußstücke mit einer Lsg. imprägniert, die in der Hauptsache aus Bakelitharz besteht. Das Harz wird nach Einw. von Wärme (85—135°) fest u. widersteht dann den meisten Angriffsarten, bes. sd. W., heißem Öl, Diäthylenglykol u. anderen organ. Lösungsmitteln. Das Dichtungsverf. ist anwendbar bei Gußstücken aus Eisen u. Nichteisenmetallen, bes. Leichtmetallen. Für die Behandlung der Gußstücke werden nähere Anweisungen gegeben. (Marine Engr. **66**. 14. Jan. 1943.) HABBEL

Oskar Krämer, *Das Brünieren von Eisen in heißen Laugen.* Die verwendeten 120—180° heißen Natronlaugebäder wirken nur bei Ggw. gewisser oxydierender Zusätze. Beschreibung einiger Bäder auf Grund der Patentliteratur. (Metallwaren-Ind. Galvano-Techn. **42**. [25.] 293. Nov./Dez. 1944.) HENTSCHEL

—, *Die Chromatpassivierung von Zink- und Cadmiumoberflächen.* Für die Tauchbehandlung von Zn- u. Cd-Legierungen bzw. mit diesen Metallen elektroplattierter Gegenstände bei Raumtemp. werden folgende Spezialbäder angegeben: 1. *Cronak* enthält im Liter 200 g $Na_2Cr_2O_7$ u. 6—9 ccm konz. H_2SO_4. 2. *Rushtol A* enthält im Liter 100 g $Na_2Cr_2O_7$, 16 ccm konz. H_2SO_4 u. 15—25 g eines nicht näher angegebenen Zusatzstoffes. 3. *Passival* (Zus. nicht angegeben). Man erhält mit diesen Bädern verschied. gefärbte Oberflächenfilme, die bes. gegen ruhende feuchte Luft, dagegen weniger gegen atmosphär. Korrosion beständig sind. (Engineering **158**. 308. 20/10. 1944.) HENTSCHEL

Nelson E. Cook, *Fortschritte beim Galvanisieren.* Überblick über neuzeitliche Anlagen u. Verfahren. Diskussion. (Iron Steel Engr. **17**. Nr. 7. 28—37. 45. Juli 1940. Steubenville, O., Wheeling Steel Corp.) HABBEL

S. Wernick, *Die weitere Entwicklung der Galvanotechnik.* Allg. Ausführungen über den Stand der engl. Galvanotechnik im Jahre 1939 sowie ihre voraussichtliche Entw. nach Ende des Krieges. (Metal Ind. [London] **61**. 249—52. Okt. 1942.) HENTSCHEL

—, *Schlammbeseitigung in galvanischen Bädern.* I. Mitt. Die Entfernung des Anodenschlammes ist bes. bei modernen Hochleistungs-Nickelbädern wichtig. Bes. wird eingegangen auf die Entstehung des Schlamms aus Anodenabfällen, unlösl. Badverbb., mit den Behandlungsstücken eingebrachten Oxyden u. Staubteilchen der Luft. (Métallurgie Construct. mécan. **75**. Nr. 3. 18. März 1943.) HENTSCHEL

—, *Anodische Oxydation von Aluminium.* Nach Beschreibung der Einrichtungen für die anod. Oxydation von Al wird auf die Eigg. der Al_2O_3-Schichten ein-

gegangen (Farbe, chem. Widerstandsfähigkeit, Härte, Hitzebeständigkeit). Die Oxydschichten können durch verschied. Behandlungsverff., wie Imprägnieren mit Wachsen, Färben mit organ. u. anorgan. Farbstoffen, Trocknen u. Behandeln mit Wasserdampf, verbessert werden. Da die Oxydschichten ein gutes Reflexionsvermögen haben u. hitzebeständig sind, finden sie vielfach bei der Herst. von Reflektoren Verwendung. (Machinery [London] 56. 225—29. 23/5. 1940.) Högel

Carl Voß, *Verhütung der Bildung von „Ausblühungen" an eloxierten Werkstücken.* Werkstücke mit feinen, capillarartig wirkenden Hohl- u. Zwischenräumen zeigen nach dem Eloxieren im Schwefelsäurebad u. Trocknen fast immer weißliche Ausscheidungen von unlösl. Al-Verbindungen. Verschied. Maßnahmen, wie Nachbehandlung in warmer Tartratlsg. oder kathod. Behandlung, führen nicht immer zum Ziel, dagegen treten die Ausblühungen im Oxalsäurebad nicht auf. (Metallwaren-Ind., Galvano-Techn. 42. [25.] 289. Nov./Dez. 1944. Berlin.) Hentschel

Manuel Sanz, *Analysieren von Chromsäurebädern für die elektrolytische Oxydation von Aluminium.* Bei der elektrolyt. Oxydation von Al in 5—10%ig. CrO_3-Bädern können gleichmäßig gute Oxydschichten nur erzielt werden, wenn in den Bädern der Geh. an freier CrO_3 konstant gehalten wird. Bei der Elektrolyse nimmt der Geh. an freier CrO_3 ab, wenn das Verhältnis von Anodenoberfläche zur Kathodenoberfläche zu klein gewählt wird. Zur analyt. Unters. der Bäder wird ein einfaches u. zuverlässiges Verf. vorgeschlagen: 25 ccm der Badlsg. werden mit W. auf 100 ccm aufgefüllt u. mit nNaOH-Lsg. bis zum p_H-Wert von 3,2 u. 4,8 titriert. Aus den beiden verbrauchten NaOH-Mengen lassen sich die Gehh. an CrO_3, Al_2O_3 u. gesamtem 6wertigem Cr errechnen. Es werden Maßnahmen angegeben, z. B. die Isolierung mit Glas, Verwendung von besonderen Aufhängevorr., durch die es gelingt, die Zus. der Bäder u. deren Lebensdauer aufrecht zu erhalten. Durch Elektrolysieren der Bäder mit Pb-Anoden bei einem Verhältnis der Anodenoberfläche zur Kathodenoberfläche von 1 : 1 können die Bäder an freier CrO_3 regeneriert werden. (Metal Finish. 39. 554—58. Okt. 1941. Downey, Calif., Vultee Aircraft, Inc.) Högel

C. L. Tanner, *Dünnverchromung („Flash chrom plating").* Das Verchromen wird ausgeführt entweder zur Oberflächenverschönerung, wobei meistens Zwischenschichten aus Cu u. Ni verwendet werden, oder als Hartverchromung, bei der das Cr unmittelbar auf den Werkstücken abgeschieden wird. Die Dicke der Cr-Schicht beträgt hierbei im allg. 0,05—0,15 mm, bei Werkstücken, die starker Korrosion u. Reibung ausgesetzt sind, häufig auch 0,15—0,25 mm. Die *Dünnverchromung (flash chrom plating)* ist eine Abart der Hartverchromung u. eine Bezeichnung für Ndd. von 0,025 mm u. weniger. Die auf diese Weise plattierten Werkstücke brauchen nicht mehr geschliffen zu werden. In manchen Fällen werden sie lediglich nachpoliert. Bei der geringen Stärke der Cr-Ndd. ist eine bes. sorgfältige Vorbehandlung der Oberfläche notwendig. Die Dünnverchromung wird angewendet, wenn von den Werkstücken keine allzu hohe Verschleiß- u. Korrosionsfestigkeit verlangt wird. Dies ist z. B. der Fall bei Preßformen u. -stempeln, Schneidwerkzeugen, Bohrern, Spindeln u. Stangen von Verschlußorganen, bewegten Maschinenteilen (Wellen), Zylinderköpfen. Bei allen derartigen Teilen kann durch die Dünnverchromung der Verschleiß, die Korrosion, das Festfressen oder das Anbacken von Fremdstoffen verhindert werden. (Automobile Engr. 35. 67—68. Febr. 1945. Los Angeles, Calif., Spar-Tan Engineering Co.) Högel

A. Gordet, *Die Rückstandsbehandlung bei der Feuerverzinkung. Reinigung der Zinkwannen.* Beschreibung der verschied. Verff. u. Arbeitsgänge für das Abschöpfen des noch verwendungsfähigen Hartzinks u. die Entfernung des Krätzmetalls aus den Wannen. (Mémoires Construct. mécan. 75. Nr. 7. 16—18. Juli 1943.) Hentschel

E. E. Halls, *Einwandfreies Phosphatieren.* Vorbedingung beim Phosphatieren ist eine metall. reine Oberfläche der zu phosphatierenden Werkstücke. Dem Phosphatieren wird daher fast immer ein Entfetten mit alkal. oder organ. Lösungsmitteln u. oft auch ein Beizen vorangehen. Temp. u. Zus. des Phosphatbades sind ständig nachzuprüfen. Die Werkstücke sind so in das Bad einzuhängen, daß sich keine Luftblasen ansetzen u. kein Schlamm auf ihnen ablagert. Die Zeit für das Abtropfenlassen des Spülwassers vor dem Chromatspülen soll so kurz wie möglich bemessen sein (20—30 Sekunden). Die Badbehälter sind von Zeit zu Zeit nach dem Ablassen der Phosphatierungslsg. von Schlamm u. Krusten zu reinigen. Die Lsgg. werden durch Zusatz von W. u. Chemikalien (Säure u. Phosphaten) aufgefrischt. (Machinist 85. 131—33 E. 5/7. 1941.) Högel

H. L. Solberg, G. A. Hawkins und **A. A. Potter**, *Stahlkorrosion durch Dampf bei hoher Temperatur.* Bericht über Verss., die die Vff. in Fortsetzung ihrer C. 1939. I. 1247 referierten Arbeit durchführten. Erörtert werden verschied. Verff. zur Best. des Kor-

rosionsgrades: Obgleich der Dampf mit dem Stahl nach der Formel $4H_2O + 3Fe = Fe_3O_4 + 4H_2$ reagiert, kann die Menge des freigewordenen H_2 nicht als Maß für den Korrosionsgrad genommen werden, weil die Menge der im Stahl eingeschlossenen Gase u. die H_2-Durchlässigkeit von Stahl schwanken; Ablösungsverss. des Zunders mit einer Lsg. aus HCl, As_2O_3 u. $SnCl_2$ ergaben zwar bei C-armem Stahl brauchbare Ergebnisse, versagten aber bei hoch Cr-haltigen Stählen; bei Verss. mit anderen Lösungsmitteln ergab sich, daß eine 34%ig. H_2SO_4-Lsg. mit 0,1% Chinolinäthojodid den Zunder von C-armem Stahl löste, ohne das Grundmetall merkbar anzugreifen; es wurde jedoch kein Lösungsm. dieser Art gefunden, das bei Stählen mit mindestens 12% Cr ohne Angriff des Metalls den Zunder ablöst. Als brauchbarstes Verf. ergab sich: Wiegen der reinen Probe vor dem Korrosionsvers., Ablösen des gebildeten Zunders durch Elektrolyse nach dem Korrodieren u. Wiegen der so wiedergereinigten Probe; die Elektrolytlsg. besteht aus 10%ig. H_2SO_4 mit 1 g pro Liter Chinolinäthojodid. Die Ablösungsdauer bei einer Stromdichte von 1 Amp/sq. in. schwankt mit dem Cr-Geh. der Probe. Es wurde gefunden: Der Korrosionsgrad ist abhängig vom Cr-Geh.; Stähle mit mindestens 7% Cr sind hochwiderstandsfest gegen Dampf bis zu 1400° F (760° C); ein 18/8-Cr–Ni-Stahl ist prakt. unangreifbar. Der Korrosionsfortschritt ist während der ersten 500 Stdn. groß, wird dann aber geringer. Außer bei Stählen mit mindestens 7% Cr wächst der Korrosionsgrad sehr schnell bei Dampftempp. über 1100° F (595° C). Im Hinblick auf die Art des Zunders können die untersuchten Stähle in 3 Gruppen eingeteilt werden: die erste Gruppe besteht aus niedriggekohltem C-Stahl u. niedriglegiertem Cr-Stahl; ihr Zunder ist dick, porig u. lose anhaftend; die 2. Gruppe, bestehend aus Stählen mit 4—6% Cr bzw. mit 2% Cr u. Al u. Si, besitzt stark brüchigen u. bei Temp.-Schwankungen leicht abkrustenden Zunder; die 3. Gruppe, bestehend aus Stählen mit mindestens 7% Cr, bildet sehr dünnen, dichten u. festhaftenden Zunder. Im Hinblick auf die Probenform ergab sich, daß bei Rohren der Zunder auf der Rohrinnenfläche nicht so leicht abkrustet wie der auf der Außenfläche gebildete Zunder. (Combustion [New York] **13**. 50—51. Okt. 1941.) Habbel

Frederick Alton, *Korrosion bei Dampfkesselanlagen.* Als Grund für die bei Dampfkesselanlagen auftretenden Korrosionen ist einmal der Geh. des Speisewassers an Cu anzusehen. Das Cu scheidet sich an der Oberfläche der Eisenteile ab, so daß diese infolge der bekannten Lokalelementenbldg. korrodiert werden. Ein Cu-Geh. wirkt schädlicher als ein SO_4-Gehalt. Weiterhin wird die Korrosion auf den Geh. des Speisewassers an Kohlensäure u. Sauerstoff zurückgeführt. Es wird empfohlen, dem Speisewasser nach seiner Reinigung $(NH_4)_2HPO_4$ oder $(NH_4)_2SO_4$ zuzusetzen, wodurch NH_3 gebildet wird, welches die Kohlensäure neutralisiert. Bei Verwendung von $(NH_4)_2HPO_4$ entsteht außerdem noch Na_3PO_4, das ebenfalls als Korrosionsschutzmittel günstig ist. (Engng. Boiler House Rev. **57**. 211—15. Aug. 1943.) Högel

A. Rau, *Schaufelschaden infolge Spannungskorrosion an einer Dampfturbine.* Die Besprechung des nach 12 500 Betriebsstdn. erfolgten Schadens an 3 Schaufelreihen einer Turbine, die mit Dampf von 68 atü u. 490° betrieben wurde (Kesselbetrieb: 76 atü u. 500°, Kesselwasseralkalität 80—100 mg/l) ergibt als Ursache Spannungskorrosion. Diese wurde durch eine vorangegangene, sich stets im Sinne einer Spannungssteigerung äußernde Kaltverformung der Schaufeln begünstigt. Die Schaufeln bestanden aus 5%ig. Ni-Stahl. Als Vorbeugungsmaßnahme gegen Schäden der beschriebenen Art wird die Verwendung von 13%ig. Cr-Stahl als Schaufelwerkstoff u. die vorsorgliche Spülung versalzter Turbinen genannt, da sich letztere durch Entlastung nicht immer verläßlich selbst entsalzen. (Arch. Wärmewirtsch. Dampfkesselwes. **25**. 116. Juli 1944. Dümen i. W.) Pohl

—, *Eingegrabene Metalle. Zwischenbericht über korrodierende Mittel.* Die Wrkg. der als stark korrodierend angesehenen Tonböden war in drei Jahre lang dauernden Verss. auf vergrabene *Gußeisenbaustahl-* u. *Schmiedeeisen*-Stücke auch bei geringem Geh. an Cu u./oder Cr gering, etwa 0,0015 Zoll (etwa 0,04 mm) im Jahr. Die Korrosionswrkg. verschiedener Böden kann verglichen werden durch den unmittelbar im Boden gemessenen elektr. Widerstand von eingegrabenen Drahtrollen, der proportional der Korrosion zunimmt. (Chem. Age **47**. 226. 5/9. 1942.) Metzener

Ewart S. Taylerson, *Luft-Korrosionsversuche an Kupferstahl und anderen Eisen- und Stahlsorten in den Vereinigten Staaten.* Mehrjährigen Korrosionsverss. wurden Weicheisen, C-armer Stahl mit Spuren bis 0,54(%) Cu, Ni-Stahl mit 3,5 Ni und Cr–Si–Cu-Stahl mit 3,88 Cr, 1,03 Cu u. 1,25 Si ausgesetzt, u. zwar in Industrieatmosphäre an der See, in Inland-Industrieatmosphäre u. in ländlichen Atmosphären. Am besten verhielt sich in allen 3 Fällen der Cr–Cu–Si-Stahl, es folgen der Ni-Stahl, dann die Cu-Stähle mit abnehmendem Cu-Geh. u. zuletzt das Weicheisen mit dem größten

Korrosionsverlust. Der Korrosionswiderstand der Stähle mit niedrigen Cu-Gehh. kann durch Mn u. P etwas verbessert werden. (Gas Wld. 114. 220—22. 3/5. 1941. Pittsburgh, Pa., V. St. A.) GRÜTZNER

△ **Electro Metallurgical Co.,** übert. von: **Lewis B. Wyckoff,** *Behandlung von Titanerzen, die reich an Fe-Oxyden sind.* Die Erze werden zerkleinert u. geschmolzen in Ggw. von Kohle, Koks oder Holzkohle als Reduktionsmittel u. von Al_2O_3 u. CaO als Flußmittel. Die C-Menge ist so bemessen, daß eine Red. der Ti-Oxyde nicht stattfindet. Die gebildete Ti-reiche Schlacke wird von dem geschmolzenen Fe getrennt. (A. P. 2 375 268, ausg. 8/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3237.) HAUSWALD

△ **Thomas Campbell,** *Behandlung von titanhaltigen Eisenerzen, wie Magnetit oder Ilmenit.* Die Erze werden mit einer zur Red. des in der Charge vorhandenen gebundenen Eisens ausreichenden Menge an Koks u. mit Soda, deren Menge vom TiO_2-Geh. abhängig ist, gemischt. Die Charge wird bei einer Temp. über 1500° geschmolzen u. die Schmelze abgestochen u. aus dem Ofen entfernt. Die geschmolzene Schlacke wird zunächst granuliert, klassiert u. mit großen Mengen an Fl. vermischt, um für das nachfolgende Zerkleinern auf 60—70 Teile an Festem 30—40 Teile Fl. zu haben. Die aus den Klassierern kommenden Schlämme werden mit der zugesetzten Waschfl. unter Rühren vermischt u. dann im Gegenstrom dekantiert. Das dicke Prod. wird einem Batteriefilter zugeführt. Das im Filter verbliebene Erzeugnis enthält CaO, MgO, SiO_2 u. TiO_2 u. kann zwecks Trennung der einzelnen Bestandteile weiter behandelt werden. Die aus der Gegenstromdekantierung kommende Lsg. wird zum Niederschlagen von $Al(OH)_3$ u. ähnlichen Verbb. mit CO_2 behandelt. Der Sodazusatz zu jeder Charge bewirkt die Bldg. von wasserlösl. Aluminaten u. Titanaten, aus denen dann das $Al(OH)_3$ u. TiO_2 gewonnen werden. (A. P. 2 366 177, ausg.2/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1616.) HAUSWALD

△ **Remington Arms Co.,** übert. von: **Charles D. Coxe,** *Eisen in Pulverform.* Fe_2O_3 oder *Eisenerz* wird in Ggw. eines wasserlösl. Flußmittels, wie *Borax,* u. gegebenenfalls unter Mitverwendung eines *Alkalichlorides* u. eines *Alkalicarbonates* geschmolzen. Die Schmelze wird mit einem Reduktionsmittel, z. B. mit einem *Alkalicyanid* oder mit Heizgas, bei Tempp. unterhalb des F. des Eisens, z. B. bei 981°, behandelt,um feinverteiltes Fe zu fällen. Nach dem Abkühlen werden fremde Bestandteile aus dem Fe-Pulver ausgelaugt. Pulverförmige Legierungen können durch gemeinsame Red. verschied. Fe-Erze hergestellt werden. Das Verf. liefert bei geringen Kosten ein Fe-Pulver von hohem Reinheitsgrad, das sich bes. zum Verformen eignet. (A. P. 2 377 676, ausg. 5/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3520.) SCHWECHTEN

○ **William Isler,** Cleveland, O., übert. von: **Nathan H. Schermer,** Detroit, Mich., V. St. A., *Gußformmetall und Herstellung der Form aus diesem.* Eisen mit etwa 1—4(%) C, 0,45—1,75 Si u. weniger als 1 Mn wird in einer gewöhnlichen Form fürs Fräsen plast. geformt, dann graphitisiert u. schließlich der Fräser in das Metall eingeführt. (A. P. 2 321 107 vom 10/4. 1941, ausg. 8/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 8/6. 1943.) HAUSWALD

○ **Robert R. Brown,** Chicago, Ill., V. St. A., *Heißwalzen von Tiefzieh-Stahlblechen.* Zur Herst. kaltgezogener, kastengeglühter, mit einem Rand versehener Stahlbleche werden die Rohblöcke heiß zu Bändern, die für das Kalttiefziehen geeignet sind, gewalzt. Die Walztemp. wird während des Walzens kontrolliert u. zwischen annähernd 2000 u 2050° F (1100 u. 1120° C) zwecks Erzeugung einer bestimmten Größe des Ferritkornes im Blech nach dem Kaltziehen u. der Kastenglühung gehalten. (A. P. 2 321 183 vom 15/11. 1941, ausg. 8/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 8/6. 1943.) HAUSWALD

△ **American Electro Metal Corp.,** übert. von: **Paul Schwarzkopf,** *Armierungsplatten* bestehen aus einem Syst. von Schichten aus Stahl mit geringem Geh. an C, die durchsetzt sind von harten Schichten aus Carbiden, Nitriden u. Boriden, bes. von W, Mo, Cr, Ta, Nb, V, Ti, Zr u. B. Die Carbide, Nitride u. Boride werden nach ihrer Zerkleinerung auf den gewünschten Grad mit einem Metallbinder (wie Co, Ni u. Fe) u. mit Cu u. Al als Zuschlägen versetzt, um die Sintertemp. zu erniedrigen. Diese liegt je nach der Natur des Binders u. der Zuschläge zwischen 820 u. 1300°. Die Dauer der Sinterung beträgt zwischen 45 Min. u. 2 Stunden. (A. P. 2 372 607, ausg. 27/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3240.) HAUSWALD

○ **John Wulff,** Cambridge, Mass., V. St. A., *Hochwertiges Legierungspulver.* Zur Erzeugung eines reinen ausgeglühten legierten Stahlpulvers wird das verunreinigte Pulver in einem Salzschmelzbad, das zur Entfernung der Verunreinigungen geeignet ist, geglüht. (A. P. 2 356 807 vom 8/10. 1942, ausg. 29/8. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 29/8. 1944.) HAUSWALD

△ **National Steel Corp.**, übert. von: **Luciane G. Selmi** und **Clarence L. Altenburger**, *Stahllegierung* mit 0,26—0,7(%) C, 0,5—1,0 Mn, 0,5—0,9 Si, 0,25—0,75 Cr, 0,015 bis 0,2 Ti, 0,05—0,25 Mo, bis 0,03 P u. bis 0,03 S ist sehr dehnbar u. kann auf 60 ROCKWELL C gehärtet werden. (**A. P. 2 375 954**, ausg. 15/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3241.) HAUSWALD

Soc. D'Électro-Chimie, D'Électro-Métallurgie et des Aciéries Électriques D'Ugine, Paris, *Legierungen aus Eisen, Chrom und Mangan*. Die Legierungen enthalten 15 bis 19(%) Cr, 7—15 Mn u. bis 0,1 C, ferner Ni u. Ti. Für Gegenstände, die ohne Härtung auch bei 500—800° korrosionsbeständig bleiben sollen, soll entweder das Gewichtsverhältnis von Ti zu C größer sein als 6 oder das Gewichtsverhältnis Ni zu Ti 3—8 betragen. (**N. P 68084** vom 27/5. 1943, ausg. 17/7. 1944. F. Prior. 9/6. 1942.) J. SCHMIDT

○ **Eagle-Picher Mining and Smelting Co.**, Joplin, Mo., übert. von: **Thomas G. Chapman**, Tuscon, Ariz., und **Verne W. Winters**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Aufarbeitung von Golderzen oder anderem goldhaltigen Material* nach dem Cyanidverfahren. Die dabei anfallende Au-haltige Cyanidlsg. wird mit C-haltigem Absorptionsmaterial behandelt, wobei das Au von dem Absorptionsmittel aufgenommen wird. (**A. P. 2 315 187** vom 24/7. 1941, ausg. 30/3. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 30/3. 1943.) M. F. MÜLLER

△ **United States Steel Corp. of Delaware**, übert. von: **Joseph R. Vilella**, *Aufgeschlämmte Tonerde für das Polieren von metallographischen Mustern*. $Al_2O_3 \cdot H_2O$ wird in einer Schicht von 50 mm Dicke 2 Stdn. auf 1010 °erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 100 bis 150 g des Al_2O_3 in 1 Liter W. suspendiert u. dann 15 Min. absitzen gelassen. Die überstehende milchige Fl. wird mittels Syphon abgezogen. Der grobe Rückstand, der 25% des Al_2O_3 enthält, wird entfernt. Die milchige Suspension wird sorgfältig neutralisiert, um ein Gerinnen zu erzielen. Das zusammengeballte Al_2O_3 setzt sich u. hinterläßt eine klare Fl., die dekantiert wird, um die Konz. auf 200 g/l einzustellen. Die Suspension kann längere Zeit ohne zusammenzuballen aufbewahrt werden. Das Material genügt, um alle *Stahl*sorten ohne Kratzer zu polieren. Sollen weiche Metalle poliert werden, so muß die erste Suspension längere Zeit absitzen, um ein feineres Al_2O_3 zu erzeugen (**A. P. 2 377 057**, ausg. 29/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3887.) HAUSWALD

○ **General Motors Corp.**, übert. von: **John D. Colemann** und **Charles W. Ewing**, Dayton, O., V. St. A., *Flußmittel*. Borsäure u. ein n. Fluorid eines Metalles wie Li, Na, K, Mg, Sr u. Ca werden miteinander u. dann weiterhin mit HF vermischt. (**A. P. 2 322 416** vom 17/6. 1940, ausg. 22/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 22/6. 1943.) HAUSWALD

△ **Babcock & Wilcox Co.**, übert. von: **Evan F. Wilson** und **James L. Oberg**, *Ummantelung für Gasschmelzschweißstäbe*, die einen Cr-Kern besitzen. Der Stab wird mit einer Schutzschicht überzogen, die aus 50(%) wasserdünnem Schellack, 45 $Na_2B_4O_7$ u. 5 CaF_2 hergestellt wird. Dieses Mittel schützt gegen Oxyde, senkt gleichzeitig deren F. u. bewirkt eine Reinigung des fl. Schweißmetalls. (**A. P. 2 368 280**, ausg. 30/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3782.) HAUSWALD

△ **Packard Motor Car Co.**, übert. von: **Donald L. Vande Bunte**, *Ätzmittel*. Ein zum Aufbringen von Zeichen auf Metalle geeignetes Ätzmittel wird hergestellt aus 437 g gepulverter Molybdänsäure, 23 g $HgCl_2$ 100 g $CuSO_4$, 585 g $SbCl_3$, 2450 Mol konz. HCl, 530 Mol konz. HNO_3, 80 Mol konz. H_2SO_4 u. 360 Mol Wasser. Die Molybdänsäure wird in einem Teil der HCl aufgelöst u. mit einer Lsg. der übrigen Bestandteile vermischt. Für das Ätzen von Stahl kann das $SbCl_3$, von Messing oder Bronze das $HgCl_2$ fortgelassen werden. (**A. P. 2 377 593**, ausg. 5/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3946.) RAETZ

○ **Aluminum Co. of America**, Pittsburgh, übert. von: **Robert H. Brown**, New Kensington, und **Robert B. Mears**, Oakmont, Pa., V. St. A., *Reinigungsmittel für Aluminiumoberflächen*, bestehend aus einer wss. Lsg. eines *Alkalifluorids* u. von *Metaphosphorsäure*, worin letztere in größerer Menge vorhanden ist. (**A. P. 2 316 219** vom 22/4. 1939, ausg. 13/4. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 13/4. 1943.) M. F. MÜLLER

○ **The Dow Chemical Co.**, übert. von: **Herbert K. De Long**, Midland, Mich., V. St. A., *Überziehen von Gegenständen aus Magnesium und seinen Legierungen*. Die Stücke werden in einer wss. Lsg., die mehr als 2% eines lösl. Chromates u. 0,001—0,01% eines lösl. Fluorides enthält, einer anod. Oxydation unterworfen. (**A. P. 2 322 205** vom 1/5. 1939, ausg. 22/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 22/6. 1943.) LEHMANN

△ **Dow Chemical Co.**, übert. von: **S. Loose**, *Entfernung von elektrolytischen Niederschlägen*. Überzüge auf Gegenständen, die aus Mg oder Mg-Legierungen hergestellt

sind, werden dadurch beseitigt, das sie als Anode in ein Bad eingebracht werden, das 10—50% HF u. eine kleinere Menge an Mineralsäure enthält. Das Verf. wird bei Raumtemp. u. mit einer Stromdichte von 10—100 Amp/sq. ft. (108—1076 Amp/qm) durchgeführt u. ist nach etwa 10—30 Min. beendet, wenn der Strom infolge eines sehr dünnen nichtleitenden Filmes von MgF_2 abfällt. (**A. P. 2 371 529**, ausg. 13/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3210.) HAUSWALD

△ **George F. Keeleric**, *Schleifwerkzeug*. Es wird hergestellt durch elektrolyt. Niederschlagen eines Bindemittels auf den Schleifteilchen. (**A. P. 2 370 970**, ausg. 6/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3411.) HAUSWALD

△ **Dominion Rubber Co., Ltd.**, übert. von: **William P. Ter Horst**, *Vernickeln*. Das Bad enthält eine saure Lsg. von $NiCl_2$ oder $NiSO_4$ u. als Glanzmittel ein Reaktionsprod. eines Alkyl-2-mercaptodihydropyrimidins mit H_2SO_4. (**Can. P. 425 193**, ausg. 23/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1360.) HAUSWALD

△ **Houdaille-Hershey Corp.**, übert. von: **Walter L. Pinner**, *Vernickeln*. Die Konz. des Bades an Ni wird auf mindestens 0,75 n gehalten, während die Cl-Konz. u. der p_H-Wert die üblichen sind. Als Anode dient elektrolyt. abgeschiedenes Ni. (**A. P. 2 358 995**, ausg. 26/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1360.) HAUSWALD

○ **Parker Rust Proof Co.**, übert. von: **Robert C. Gibson**, Detroit, Mich., V. St. A., *Phosphatüberzüge*. Die Phosphatierung erfolgt in Ggw. eines Beschleunigers, wie Nitrit. Der Lsg. wird eine Säure, die nicht mit dem $-PO_4$ der Lsg. reagiert, in solcher Menge zugesetzt, daß der Neutralisation des Nitrites entgegengewirkt wird. (**A. P. 2 351 605** vom 2/3. 1942, ausg. 20/6. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 20/6. 1944.) HAUSWALD

○ **Bell Telephone Laboratories**, New York, N. Y., übert. von: **Joshua R. C. Brown**, Jackson Heights, N. Y., V. St. A., *Entschwefelung von mit Kohlenstoff überzogenen Metallen*. Das Metall wird in einem geschlossenen, evakuierten Behälter in reduzierender Atmosphäre erhitzt während einer ausreichenden Zeit, um eine Rk. zwischen den S-Verbb., dem C-Überzug u. dem reduzierenden Medium zu bewirken, ohne dabei den Charakter des C-Überzuges zu verändern. Die gebildeten schwefligen Gase werden abgezogen u. dann das Metall abgekühlt. (**A. P. 2 314 816** vom 11/11. 1940, ausg. 23/3. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 23/3. 1943.) HAUSWALD

IX. Organische Industrie.

△ **Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Warren M. Smith** und **Carroll J. Wilson**, *Antioxydationsmittel*. Zur Verhinderung der Oxydation organ. Verbb. durch den Luftsauerstoff werden ihnen geringe Mengen eines aldehyd. Oxydationsprod. des *tert. Butyläthers von o-tert.-Butyl-p-kresol* zugesetzt. (**A. P. 2 358 833**, ausg. 26/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1484.) KALIX

△ **Continental Oil Co.**, übert. von: **Bert H. Lincoln** und **Clarence A. Neilson**, *Stabilisator für organische Verbindungen*. Eine Verfärbung während der Halogenierung von *KW-stoffen, Methylstearat, Stearinsäure* u. *Diphenyläther* in Vorr. aus Fe wird durch Zugabe von aliphat., aromat. oder heterocycl. *Aminen* oder ihren Gemischen in Mengen von 0,05—2% oder mehr vermieden. (**A. P. 2 370 552**, ausg. 27/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3541.) SCHWECHTEN

△ **Shell Development Co.**, übert. von: **Rupert C. Morris** und **Edward C. Shokal**, *Stabilisieren von Halogenbutenen*. Halogenbutenen, die ein Halogenatom an dem ungesätt. C-Atom besitzen, werden 0,01% $C_4H_4O_2$ oder *Naphthochinon* oder 1—5% eines ungesätt. Aldehyds oder Ketons zugesetzt, z. B. $CH_2 = CH–CHO$, $CH_3–CH=CH–CHO$, $(CH_3)_2C=CH–CHO$, $CH_3–CH = C(CH_3)–CHO$, $CH_3–CO–CH = CH_2$, *Äthylidenaceton, Allylaceton, Mesityloxyd, Phoron* oder *Furfural*. (**A. P. 2 376 075**, ausg. 15/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3537.) SCHWECHTEN

△ **Wingfoot Corp.**, übert. von: **Charles R. Milone**, *Stabilisieren von Halogenderivaten*. Chlor- u. Bromderivv. von Malein- u. Fumarsäureestern werden stabilisiert, das heißt ihre Zers. unter Freiwerden von Halogenwasserstoff wird verhindert, indem man die Ester feucht hält. Nur eine kleine Menge H_2O, weniger als zur Absättigung der Ester erforderlich ist, wird benötigt. Man fügt daher weniger als 1% W. zu den Estern, um ihre Zers. zu verhindern oder wenigstens zu verzögern. (**A. P. 2 358 130**, ausg. 12/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1415.) ROICK

△ **General Motors Corp.**, übert. von: **Paul L. Cramer** und **Charles R. Begeman**, *Umwandlung von Paraffinkohlenwasserstoffen*. Zur Beschleunigung der Isomerisation von Paraffinen zu Verbb. mit verzweigten Ketten in Ggw. von $AlCl_3$ dienen Al-Alkoholate. Z. B. werden von 1500 ccm Hexan bei Verwendung von 200 g $AlCl_3$ u. 30 g $[(CH_3)_2CHO]_3Al$

bei einer $3^1/_2$ tägigen Behandlung im Autoklaven unter Rühren u. bei einer Temp. von 5° 45% umgesetzt. Die erhaltene Mischung besteht aus 20,2(%) Isobutan, 12,9 Isopentan, 12,9 2.2-Dimethylbutan, 8 2.3-Dimethylbutan u. 7,9 3-Methylbutan. 1700 ccm Heptan, 200 g $AlCl_3$ u. 36 g $[(CH_3)_3CO]_3Al$ ergaben bei einem 2tägigen Rühren bei 5° eine 34%ig. Umsetzung. Das Umsetzungsgemisch bestand aus 17,4(%) Isobutan, 14,0 Isopentan, 2,7 2.2-Dimethylbutan u. 51,4 anderen kettenverzweigten Hexanen u. Heptanen u. 14,5 höher sd. Paraffin-KW-stoffen. (**A. P. 2 373 295**, ausg. 10/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3421.) Hauswald

△ **Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Herman S. Bloch**, *Isomerisieren von Kohlenwasserstoffen.* Normale KW-stoffe vom Butan aufwärts einschließlich n. fl. KW-stoffe von höherem Mol.-Gew. werden mit Hilfe eines Metallhalogenidkatalysators, wie $AlCl_3$, $ZrCl_4$ oder $ZnCl_2$, in Ggw. von H u. eines Halogenwasserstoffs, wie HCl, isomerisiert. Wenn die Wrkg. des Katalysators abnimmt, wird die Menge des während der Rk. anwesenden H vermindert u. die Menge des HCl erhöht. (**A. P. 2 358 311**, ausg. 19/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1414.) Roick

Phillips Petroleum Co., übert. von: **Wm. N. Axe**, *Isomerisation von Butan in flüssiger Phase.* Man stellt einen fl. Katalysator durch Sättigen von W. mit gasförmigem BF_3 bei 100—120° F (38—49° C) her. Das Mol.-Verhältnis von W. zu BF_3 ist dann etwa 1 : 1. An Stelle von W. kann man auch eine 50%ig. wss. Lsg. von Fluorwasserstoff mit BF_3 sättigen. Der Katalysator wird bei einer Temp. von 225—275° F (107—135° C) u. einem Druck von 300—400 lbs./sq. in. etwa 90 Min. lang mit techn. Butan innig in Berührung gebracht. Nach dem Absetzen werden die KW-stoffe mit üblichen Mitteln behandelt. Gasförmiges BF_3 u. unverwandeltes Butan werden in das Verf. zurückgeführt. (**A. P. 2 370 118**, ausg. 27/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3011.) Raetz

△ **Shell Development Co.**, übert. von: **Theodore W. Evans, Billee O. Blackburn** und **James R. Scheibli**, *Olefinextraktion mittels Kupferchlorür.* Aus einer KW-stoff-Mischung werden die Olefine mit Hilfe einer wasserfreien CuCl-Lsg. entfernt. Die Lsg. wird durch Lösen von 10 g CuCl in 25 ccm CH_3OH u. 25 ccm Äthanolamin erhalten. Beim Hindurchleiten von C_2H_4 bei Atmosphärendruck werden 90,8% des Gases gelöst. Nach der Entfernung des Gases wird die Lsg. $2^1/_2$ Tage bei 60° gelagert. Bei erneuter Verwendung der Lsg. unter den gleichen Bedingungen werden dann 93,2 ccm Gas absorbiert. (**A. P. 2 376 239**, ausg. 15/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945]. 3911.) Hauswald

△ **Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Charles E. Morrell** und **Miller W. Swaney**, *Entfernen von Acetylenen aus gasförmigen Kohlenwasserstoffgemischen.* Acetylene, z. B. C_2H_2, Propin oder 1-Butin, werden aus gasförmigen Gemischen durch Fällen als Kupferacetylide aus alkal. Lsgg. abgetrennt, die suspendierte unlösl. Metallhydroxyde enthalten, welche mitausfallen u. so Feuchtigkeit zurückhalten u. das Fällungsgemisch nichtexplosiv machen. So wurde C_2H_2 oder 1-Butin in eine Lsg. geleitet, die ammoniakal. Acetylkupferoxyd u. 1 Mol je Liter suspendiertes Aluminiumhydroxydgel enthielt. Der Nd. konnte weder durch Schlag noch durch Auflegen auf eine heiße Platte zur Explosion gebracht werden. C_2H_2 oder 1-Butin wurde in eine Suspension von gelbem Kupferhydroxyd geleitet u. lieferte eine nichtexplosive Fällung von Acetylid u. Hydroxyd. (**A. P. 2 370 809**, ausg. 6/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3011.) Raetz

△ **Monsanto Chemical Co.**, übert. von: **Wallene R. Derby**, *Formaldehyd* wird durch Oxydation aliphat. KW-stoffe, wie CH_4, C_2H_6, C_3H_8 oder Naturgas, in Ggw. von HNO_3 als Katalysator in einer Reaktionskammer hergestellt, die eine Legierung enthält, die aus 55(%) *Ni*, 17 *Mo*, 15*Cr* u. 4 *W* besteht, während die restliche Menge *Fe*, *Si* u. *Mn* ist. Die Reaktionskammer wird in einem Bade erhitzt, um eine konstante Temp. aufrecht zu halten. (**A. P. 2 376 668**, ausg. 22/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3555.) Schwechten

△ **Wingfoot Corp.**, übert. von: **John R. Long**, *Ungesättigte Carbonsäuren.* $\alpha.\beta$-ungesätt. Carbonsäuren werden durch Behandlung von gesätt. β-Halogencarbonsäuren mit wenigstens einem H-Atom am α-C-Atom bei 130—200° in Ggw. katalyt. wirkender Mengen tert. Amine hergestellt. — Eine Mischung aus 100 g $CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot COOH$ u. 1 g *Triamylamin* wird am Rückfluß während 16 Stdn. auf 160—180° erhitzt. Nach Dest. im Vakuum erhält man 85% *α-Chlorcrotonsäure.* (**A. P. 2 376 067**, ausg. 15/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3550.) Schwechten

△ **Dow Chemical Co.**, übert. von: **Edgar C. Britton** und **Ezra Monroe**, *Malonsäure.* Bei der Verseifung von *Malonsäurediäthylester* (I) mit wss. H_2SO_4 (II) wird die lange Anlaufzeit durch anfängliche Zugabe von *Malonsäure* (III) oder einem III-*Monoester*

zum größten Teil red. oder ausgeschaltet. Ferner verkürzt das in bestimmten Abständen durchgeführte Abdestillieren des entstandenen A. die Dauer der Verseifung u. verhindert die Zers. der entstandenen III. — Man erhitzt eine Mischung von 320 (lbs.) (2 Mol) I, 308 H_2O u. 3,6 II unter vollständigem Rückfluß bei 70° u. 175 mm Druck, dest. den entstandenen A. in bestimmten Abständen ab, bis sich 3,3 Mol angesammelt haben (Dauer etwa 59 Stdn.), entfärbt dann das Verseifungsgemisch mit akt. Tierkohle u. filtriert heiß. Das Filtrat wird bei 70° u. 175 mm eingedampft, bis der Rückstand 85%ig. III (5 Stdn.) enthält, u. dann auf 16° herab gekühlt. Die Krystalle werden filtriert u. mit H_2O gewaschen. Man erhält 123 lbs. (1,16 Mol) reines III. Die Mutterlauge, die die II, etwa 0,443 Mol gelöste III u. 0,03 Mol I enthält, wird beim nächsten Ansatz mitverwendet. (A. P. 2 373 011, ausg. 3/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3308.) Roick

△ **Shell Development Co.**, übert. von: **De Loss E. Winkler** und **Seaver A. Ballard**, *Katalytische Herstellung von Phenolen.* Es wird die Herst. von phenol. Verbb. aus einem nichtaromat., monoungesätt., monocycl. Keton mit 6 C-Atomen im Mol. durch Pyrolyse über einem hauptsächlich aus wirksam gemachter Tonerde bestehenden Katalysator beschrieben. 3.5-Dimethylphenol wird in guter Ausbeute aus Isophoron erhalten, indem man dieses bei 450—550° F (232—288° C) über wirksam gemachte Tonerde oder auf ihrer Oberfläche einen Dehydrierungskatalysator enthaltende Tonerde, u. zwar bei Dampfgeschwindigkeiten von 8—40 Mol Katalysator je Liter u. je Stde., leitet. Homoisophoron u. ein Keton, das durch Kondensieren von 4 Mol Aceton erhalten wurde u. einen Kern von 6 C-Atomen u. eine Kerndoppelbindung enthält, wurden in ähnlicher Weise in Phenole verwandelt. (A. P. 2 369 197, ausg. 13/2. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3010.) Raetz

△ **Dow Chemical Co.**, übert. von: **Wesley C. Stoesser** und **Alexander H. Widiger jr.**, *Triarylphosphate.* Eine phenol. Verb. wird mit $POCl_3$ umgesetzt. Dampf wird bei 120—90° durch das Reaktionsgemisch geblasen. Dadurch wird eine teilweise Zers. der säurebildenden Bestandteile herbeigeführt, die durch anschließendes Waschen mit einer wss. alkal. Lsg. entfernt werden. (A. P. 2 358 133, ausg. 12/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1416.) Roick

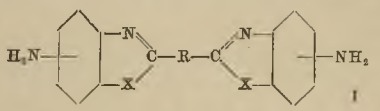
△ **Alien Property Custodian**, übert. von: **Hermann Beeg** und **Rudolph Schmidt**, *Reinigen von Phosphorsäureestern.* Für den Phenolentzug von unbrauchbaren wss. Fll. benutzte u. von Phenolen befreite Alkyl- u. Arylphosphate werden durch Adsorption an Substanzen von großer innerer Oberfläche u. durch darauffolgendes Ausziehen mit Fll., die schlechte Lösungsm. für Asphalte sind, gereinigt. Bei wiederholtem Gebrauch werden die Alkyl- u. Arylphosphate reicher an Unreinheiten, die bei der Entfernung der Phenole durch Dest. zurückbleiben. Erreicht der Geh. an Unreinheiten 10—15%, so ist eine Reinigung notwendig. Das gewöhnliche Verf., welches das Ausfällen der Unreinheiten mit H_2SO_4 u. das Abfiltrieren betrifft, hat verschied. Nachteile, z. B. die Entstehung von Sulfonsäuren, welche die Löslichkeit in W. u. damit den Verlust an Alkyl- u. Arylphosphaten erhöhen, unvollständige Fällung der Asphaltsubstanzen u. Verlust an Alkyl- u. Arylphosphaten durch Adsorption an das Filter. Diese Schwierigkeiten werden bei dem neuen Verf. vermieden, u. die wiedergewonnenen Alkyl- u. Arylphosphate sind den techn. reinen Phosphaten in der Wasserlöslichkeit u. im Lösungsvermögen für Phenole im wesentlichen gleich. 1000 (lbs.) Tritolylphosphat, die für den Phenolentzug benutzt u. von Phenolen befreit wurden u. die 15% Unreinheiten enthalten, werden mit 500 getrocknetem Kieselgur oder mit 1000 trockenem Braunkohlenkoks vermischt. Die entstandene M. wird mit Gasolin oder fl. Propan oder Butan erschöpfend ausgezogen, u. das Lösungsm. wird durch Dest. aus dem Auszug entfernt. Die wiedergewonnene Menge an Tritolylphosphat beträgt 810 (95%). Die Reinheit wird angezeigt durch den folgenden Vgl. von $D._{15}$, % Verunreinigung u. Löslichkeit in W. in mg/l. Tritolylphosphat, gereinigt wie beschrieben: 1,175, 0,21; Tritolylphosphat, gereinigt mit H_2SO_4: 1,197, 3,5, 2075; benutztes u. von Phenolen befreites Tritolylphosphat: 1,215, 15, 86; reines Tritolylphosphat: 1,18, 0, 17. Braunkohlenkoks in geätztem Zustande ist das bevorzugte Adsorptionsmittel. (A. P. 2 373 807, ausg. 17/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3009.) Raetz

△ **Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Charles L. Thomas**, *Styrol.* Äquimol. Mengen von C_2H_2 u. Bzl. werden bei 100° u. Atmosphärendruck über einen Mischkatalysator aus 30 (Teilen) *CuCl*, 10 NH_4Cl u. 3 $MgCl_2$ geleitet. Bei einmaligem Überleiten erhält man Styrol in einer Menge von 25% der theoret. Menge (A. P. 2 376 734, ausg. 22/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3553.) Schwechten

○ **Standard Oil Development Co.**, Delaware, übert. von: **Eugene Lieber**, West New Brighton, N. Y., V. St. A., *Kondensationsprodukt.* von der allg. Formel $R(COR')_n$,

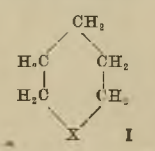
worin R ein aromat. Rest ist, R′ ist eine Alkylgruppe mit mindestens 10 C-Atomen u. n ist größer als eins. Die Verb. wird erhalten durch Acylieren der aromat. Gruppe R in wenigstens 2 Stufen. (**A. P. 2 322 036** vom 16/11. 1939, ausg. 15/6. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 15/6. 1943.) M. F. Müller

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Polykondensationsprodukten.* Man kondensiert in bekannter Weise Diamin der allg. Formel I, in der R ein Cycloalkylen- oder ein Alkylenradikal ist, das durch Heteroatome oder -atomgruppen unterbrochen sein kann u. aus mindestens 4 C-Atomen besteht, u. X = O,S oder NR′(R′ = H, Alkyl, Aralkyl, Aryl oder Cycloalkyl) ist, mit bifunktionellen amidbildenden Verbindungen. Diamine des oben gezeigten Typus sind Bis-benzimidazol, Bis-benzoxazol u. Bis-benzothiazol, Diamide sind erhältlich durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit o-Phenylendiamin, o-Aminophenol oder o-Aminothiophenol. (**F. P. 889 099** vom 15/12. 1942, ausg. 30/12. 1943. D. Prior. 22/12. 1941.) Probst



I

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Polykondensationsprodukten.* Man erhitzt Dicarbonsäuren oder ihre funktionellen Derivv., welche substituierte oder nicht substituierte Kerne der Formel I enthalten [in der 2 H-Atome durch Carboxylgruppen ersetzt sind, welche direkt oder indirekt an den Kern gebunden sein können; eine der Methylengruppen kann auch fehlen, X bedeutet O,S oder NR (R = H oder ein organ. Radikal)] mit Diaminen, Glykolen oder Gemischen beider. Geeignete Dicarbonsäuren sind z. B. Tetrahydrofuran-2.5-dicarbonsäure, Tetrahydrothiophen-2.5-dicarbonsäure, N-Methylpyrrolidin-2-carbon-5-essigsäure, β-Methylpyrrolidin-α.α′-dicarbonsäure, Pyrrolidin-2.6-dicarbonsäure, N-Methyl-, N-Äthyl-, N-Isopropyl-, N-Octyl- usw. -pyrrolidin-2,6-dicarbonsäure, N-Aryl-, N-Aralkyl- u. N-Hydroarylpyrrolidin- (oder -piperidin-)2.6-dicarbonsäure. (**F. P. 889 287** vom 18/12. 1942, ausg. 5/1. 1944. D. Prior. 4/2. 1942.) Probst



I

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

—, *Der Ursprung der Farbnamen.* Etymolog. Betrachtung über den Ausdruck Farbe sowie über die Namen der verschied. Farben. (Text. Colorist **63**. 374. Juni 1941.) Eckert

K. Kylas, *Färben von Cocosfaser.* Zum Färben von Cocosfaser eignen sich am besten die bas. Farbstoffe; sie besitzen Affinität zur Cocosfaser u. geben bei sehr guter Deckkraft lebhafte Färbungen, die jedoch nicht lichtecht sind. Zum Lösen wird der Farbstoff zweckmäßig mit etwas Essigsäure zu einer gleichmäßigen Paste vermischt, das zum Lösen erforderliche sd. W. zugegeben u. durch ein Tuch in das Färbebad gegeben. Die Cocosfaser kann ohne jede Vorbehandlung gefärbt werden. Man geht kalt ein, erwärmt u. färbt eine Stde. unterhalb des Siedepunkts. Die Bäder werden nahezu erschöpft. Zur Erzielung möglichst gleichmäßiger Färbungen empfiehlt sich ein Zusatz von 2—3% Essigsäure oder 4—5% Alaun. (Indian Text. J. **54**. 459. Sept. 1944. Travancore, Univ.) Franz

—, *Khakifärben mittels mineralischer Farbstoffe.* Mineral. Farbstoffe zum Khakifärben der „American Cyanamid & Chemical Corp." Sie dienen zum Färben schwerer Stoffe, wie Drell, Segeltuch usw., bes. für die Feldausrüstung, wie Zelte, Gasmaskenschutzumhüllungen u. a. Verwendet werden Eisensalze u. Chromacetat. Genauere Angaben über den Färbeprozeß werden gegeben. (Text. Colorist **63**. 238. April 1941.) Eckert

—, *Khaki-A-G-Brotbeutelmaterial.* Die Abhandlung beschäftigt sich mit dem Khakifärben von Geweben für Brotbeutel u. mit der Prüfung des gefärbten Materials. (Text. Colorist **63**. 487—89. 500. Aug. 1941.) Eckert

—, *Gleichmäßiges Färben von loser Wolle.* Vorschriften zum gleichmäßigen Anfärben loser Wolle. (Text. Colorist **63**. 483. Aug. 1941.) Eckert

—, *Färben getragener Wollkleider.* Behandelt werden Fragen des Färbens getragener Wollkleider, vor allem der Reinigung der Bekleidungsstücke, der Auswahl geeigneter Farbstoffe, sowie der Färbeprozeß. Prakt. Hinweise werden gegeben. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher **88**. 423—24. 11/12. 1942.) Eckert

—, *Schwarzfärben von seidenen und kunstseidenen Volants (flouncings).* Gegenstand der Veröffentlichung ist die Vorbehandlung u. das Schwarzfärben von naturseidenem

u. kunstseidenem Material für die Damenkonfektion. (Text. Colorist 63. 466—67. Aug. 1941.) Eckert

W. G. Ware, *Das Färben von Stapelfasern.* Behandelt wird das Färben von Zellwolle mit Schwefel- u. Küpenfarbstoffen in evakuierbaren Spezialapp. mit umlaufender Flotte. In gleicher Weise wie Zellwolle lassen sich auch Mischungen von Gespinsten, wie Baumwolle-Zellwolle, Baumwolle-Wolle, Wolle-Zellwolle u. a. färben. Die Arbeitsweise u. die Vorgänge dieses Verf. werden geschildert. (Text. Manufacturer 67. 400. Okt. 1940.) Eckert

—, *Die Naßbehandlung von Drucken auf kunstseidenen Textilien.* Allg. Ausführungen über die Nachbehandlung bedruckter kunstseidener Textilien, über die Entw. der Farbe durch Oxydation nach der Bichromatmeth. sowie über das Seifen u. Spülen. (Silk J. Rayon Wld. 20. Nr. 247. 36—38. Dez. 1944.) Eckert

—, *Neue Farbstoffkarten.* Die Ciba hat einen neuen Vertreter der Chlorantinechtfarbstoffreihe LL — *Chlorantinechtgelb GLL* — auf den Markt gebracht. Er ist bes. zum Färben von Baumwolle u. Kunstseide im Garn, Stück oder als Wirkware geeignet u. besitzt eine gute Lichtechtheit. In Mischgeweben aus glänzender Viscosekunstseide u. mercerisierter Baumwolle färbt sich die erstere etwas heller an, ebenso Wolle im Gemisch mit Baumwolle oder Viscosezellwolle. Acetatseide reserviert nicht völlig. Die W.-, Schweiß- u. Säureechtheit kann durch eine Nachbehandlung mit *Sapamin KW* oder *Lyofix DE* verbessert werden. Die Farbstoffe lassen sich nicht für den Baumwolldruck verwenden. — *Fettfarbstoffe.* Von der Ciba werden als neue in Fett u. Öl lösl. Farbstoffe *Fettbraun GR, Fettbraun BG* u. *Fettrot 7 B* herausgebracht, deren Anwendungsmöglichkeiten beschrieben werden. — *Färben von Zellwolle.* Die Ciba bemustert Färbungen auf glänzender Viscosezellwolle mit *Chlorantinecht-, Diazo-, Kupferamin-, Pyrogen-, Thiophenol-* u. *Cibanaphtholfarbstoffen* sowie mit *Cibablau 2 B* u. *2 RH.* Die Verwendungsmöglichkeit der einzelnen Farbstoffe wird angegeben. — *Cibaminfarbstoffe* sind beständige, wasserlösliche Estersalze von Leukoküpenfarbstoffen, die sich zum Färben u. Drucken gleichgut eignen. Die Echtheitseigg. der Färbungen werden als gut bezeichnet. Die Farbstoffe lassen sich in Mischung mit anderen Farbstoffen verwenden. — *Cibaminfarbstoffe für Stückfärberei.* Von dieser Farbstoffklasse werden angeführt: *Cibamingoldgelb GK, -goldgelb RK, -orange B, -brillantorange RK, -braun G, -karmesinrot 2 B, -brillantrosa R, -rot 3 BN, -violett 6 R, -brillantviolett 4 R, -blau 2 B, -brillantgrün BF, -brillantgrün 2 GF, -olive 2 B* u. *-grau BL.* Es sind beständige Schwefelsäureester von Leukoküpenfarbstoffen, die sich von den Ausgangsprodd. durch ihre Beständigkeit in W. auszeichnen. Sie werden zum Färben von Hemden, Taschentüchern usw. verwendet. — *Neue Kupferaminfarbstoffe.* Es handelt sich um *Kupferaminblau 3 RLL* u. *Kupferamingrün G. Kupferaminblau 3 RLL* dient zum Färben von Baumwolle, Baumwollgarnen u. Wirkware sowie Zellwolle. Wasch-, W.- u. Lichtechtheit sind gut. In einem Mischgewebe von Baumwolle u. Zellwolle wird die letztere tiefer angefärbt. Seide u. Halbseide sowie matte Acetatseide reservieren nicht völlig. *Kupferamingrün G* besitzt gute Licht-, W.- u. Waschechtheit u. ist beständig gegenüber Seewasser u. Alkali. — *Kupferantingelb GG* ist ein neuer Vertreter dieser Farbstoffreihe, die von der Ciba hergestellt wird. Dient zum Färben von Baumwolle, Kunstseide u. Zellwolle. — *Textilien aus Glas.* Textilien u. Garne aus Glas werden von Messrs. Glass Fibres Ltd., Glasgow, hergestellt. Das Verf. wird kurz beschrieben. Verwendung findet die Glasfaser in erster Linie für industrielle Zwecke. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 88. 301—02. 30/10. 1942.) Eckert

—, *Neue Farbstoffkarten. Paradone Red Brown 5 RD-Paste* der Firma L. B. Holliday & Co. Ltd. dient zum Färben von Baumwolle, Leinen u. Viscosekunstfasern. Der Farbstoff eignet sich auch für die Apparatefärberei. Die Färbungen besitzen gute Licht-, Wasch-, Chlor-, Koch- u. Reibechtheit. *Supracet Fast Brown 3 R* u. *5 R-Pulver*, Acetatfarbstoff der gleichen Firma. Besitzt gute Wasch- u. Lichtechtheit. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 88. 460. 25/12. 1942.) Eckert

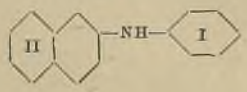
---

△ **Gesellschaft für chemische Industrie in Basel**, übert. von: **Armin Bucher**, *Pigmentfarbstoffe und färberische Eigenschaften von Pigmenten.* Unlösl. organ. Farbstoffe, z. B. Cu-Phthalocyanin oder gewisse Azo- oder Küpenfarbstoffe, werden mit wasserfreiem $CaCl_2$ trockengemahlen, das $CaCl_2$ wird später durch Waschen mit W. entfernt. Ein anionakt. Dispergiermittel, z. B. das Natriumsalz des Schwefelsäureesters des Dodecylalkohols, kann dem Trockenmahlgut zugesetzt werden. (A. P. 2 378 283, ausg. 12/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3945.) Raetz

○ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, übert. von: **William Robert Waldron**, Wilmington, Del., V. St. A., *Küpenfarbstoffe in Pulverform.* Zum Drucken von Textilfasern ge-

eignete Küpenfarbstoffpulver stellt man dadurch her, daß man mit einer feinstverteilten wss. Aufschlämmung einer Küpenfarbstoffpaste ein das Ausfällen verhinderndes Mittel, z. B. einen Ester eines Alkanolamins u. einer langkettigen Fettsäure, sowie eine wss. Emulsion einer inerten, flüchtigen, mit W. nicht mischbaren Fl. gründlich mischt, das Gemisch zur Trockne verdampft u. das getrocknete Prod. zu einem feinen Pulver verreibt, in dem die Teilchengröße annähernd der der ursprünglichen Paste entspricht. (A. P. 2 318 439 vom 24/6. 1941, ausg. 4/5. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 4/5. 1943.) Roick

△ **Durand & Huguenin A.-G.**, *Neue Beizenfarbstoffe.* Die Farbstoffe werden hergestellt durch Behandeln von Verbb. von der allg. Zus. A, in welcher der Benzolkern I Substituenten enthalten kann u. der Ring II des Naphthalinkernes vorteilhaft eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthält, mit Nitrosoverbb. von Körpern der Benzolreihe, die außer der Nitrosogruppe noch eine Hydroxyl- u. eine Carboxylgruppe in o-Stellung zueinander enthalten, in einem geeigneten Lösungsm. u. in Ggw. von Säure. Ein beim Drucken auf Baumwolle mit einer Chrombeize rotbraune Farbtöne liefernder Farbstoff wird durch Behandeln von 5-(2′-Naphthylamino)-2-oxybenzol-1-carbonsäure-6′-sulfonsäure mit Nitrososalicylsäure in Form ihrer Cu-Verb. hergestellt. (E. P. 556 242, ausg. 27/9. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1544.) Raetz



A

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

—, *Unterwasserschutzanstriche.* Eine größere Anzahl als Zusatz zu Unterwasserschutzanstrichen empfohlener Verbb. wurde krit. auf ihre Eignung hin geprüft u. dem Grade ihrer Brauchbarkeit entsprechend in verschied. Gruppen eingestuft. Die Farbe des Anstrichs ist hierbei ohne Belang. Im Schatten ist der Befall durch Muscheln, Algen usw. stärker als im direkten Licht. Eine größere Härte des Anstrichfilms bietet den besseren Schutz. Bes. 3 Gruppen bas. organ. Verbb. erwiesen sich als wirksam: 1. o- u. p-substituierte Phenole u. deren Halogenderivv., 2. cycl. N-Basen aus der Gruppe der Pyridine u. Chinoline (bes. vom Kp. 258—263°) u. pechartige Rückstände der Pyridingewinnung u. 3. aromat. ungesätt. Aldehyde, bes. *Zimtaldehyd.* Noch wirksamer sind Mischungen dieser 3 Gruppen. Bei Schwermetallverbb. (z. B. Cu-Verbb.) ist die Wirksamkeit proportional dem Metallgeh., der mindestens 600 g/l betragen muß. (Paint Manufact. 13. 129—31. Juni 1943.) Overbeck

George Dring, *Anwendung von Hochfrequenzwärme in der Kunststoffindustrie.* Inhaltlich ident. mit der C. 1945. I. 497 referierten Arbeit. (Brit. Plast. mould. Prod. Trader 16. 13—26. Jan. 1944.) Kalix

—, *Metallurgischer Fortschritt und die Kunststoffindustrie.* Die Wechselbeziehungen zwischen Metallurgie u. Kunststoffindustrie in den letzten Jahren werden erörtert. (Brit. Plast. mould. Prod. Trader 14. 448—50. 452. Jan. 1943.) Nouvel

G. M. Kuettel, *Neue Luciteform. Ein hitzebeständiger Stoff.* Als „*Neues Lucite*" wird ein aus *Methylmethacrylat* hergestelltes Prod. bezeichnet, das bei einer um 30—50° höheren Temp. verpreßt wird als das bisherige „Lucite". Es ist glasklar u. ist völlig beständig gegen Tempp. bis 100°. (Brit. Plast. mould. Prod. Trader 15. 420. Dez. 1943.) Nouvel

Robert C. Reinhardt, *Vinylidenchloridpolymere.* Übersicht an Hand der Zeitschriften- u. Patentliteratur über Herst., Eigg. u. Verwendung der Vinylidenchloridpolymeren. (Brit. Plast. mould. Prod. Trader 15. 68—78. Juli 1943. Midland, Mich., Dow Chemical Co.) Schenck

—, *Plastische Massen.* Übersicht über die Herst., Verwendung u. nachteiligen Eigenschaften. (Rev. sci. Instruments 12. 111—13. Febr. 1941.) Pankow

B. J. Brajnikoff, *Resinoide und andere plastische Massen als Filmbildner.* XX. Mitt. *Polymerisationsprobleme.* (XIX. vgl. C. 1945. I. 606.) Histor. Übersicht über die Polymerisation u. die Anschauungen russ. Forscher über den Polymerisationsmechanismus. (Plastics 7. 414—24. Sept. 1943.) Pankow

A. D. Ferguson, *Eine neue Methode zur Verformung von Thermoplasten.* Inhaltsgleich mit C. 1945. II. 424. (Beama J. 52. 25—27. Jan. 1945.) Pankow

—, *Thermo-Cast, ein thermoplastisches, ohne Druck schmelz- und gießbares Material.* Nach den Angaben von Church konkurriert das neue Material in Stoßfestigkeit, Härte, Eindruckfestigkeit u. Dauerhaftigkeit mit dem Stahl, läßt sich aber bei viel niedrigeren Tempp. vergießen u. gibt die Formkonturen bes. exakt wieder. Das Gewicht beträgt

nur $^1/_5$ des Stahlgewichts. Es ist eine rote wachsartige, bei 200° schmelzende Substanz, zusammengesetzt aus Äthylcellulose, Harzen, Pigmenten u. Weichmachern. Sie eignet sich bes. zur Herst. von Blöcken, Matrizen u. anderen Formkörpern zur Bearbeitung der Leichtmetall-Legierungen für den Flugzeugbau. Gegenüber den hierfür bisher gebräuchlichen Metallwerkzeugen verspricht man sich einen Material- u. Zeitgewinn, der eine 50%ig. Produktionssteigerung ermöglicht. (Brit. Plast. mould. Prod. Trader 15. 115—16. Juli 1943.) Schenck

H. P. Zade, *Das Schweißen von thermoplastischen Stoffen mit Radiofrequenzströmen.* (Vgl. Haim, Plastics 8. [1944.] 24; C. 1945. I. 497.) Übersicht über Veröffentlichungen u. Patente auf dem Gebiete der Hochfrequenzverschweißung. (Plastics 8. 100—09. März 1944. Arc Manufacturing Co., Ltd.) Schenck

---

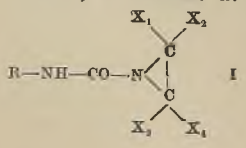
△ **New Jersey Zinc Co.**, übert. von: **Clarence I. Lentz**, und **George T. Mahler**, *Zinkoxyd.* Der Wälzdrehofen, in dem Zn-Dämpfe aus dem Erz gebildet u. oxydiert werden, kann bei gewissen Änderungen zur Herst. von reinem ZnO verwendet werden. Um in dem Ofen das Stäuben zu verhindern, wird die Größe der Teilchen des Erzes u. der Kohle geregelt; die Charge wird befeuchtet u. mit 3% Kalk gemischt; der durch den Ofen gehende Luftstrom wird auf einer gleichmäßigen, niedrigen Geschwindigkeit von 8—10 ft/sec gehalten; die angewandte Temp. liegt höher als bisher üblich; die heiße Zone wird so weit wie möglich ausgedehnt; der Ofen macht je Min. nur 0,75 Umdrehungen. Bei Einhaltung dieser Bedingungen wird die Bldg. von Ansätzen in dem Ofen verringert. Auch wird das Mitreißen von Teilchen der Charge vermieden. Die aus dem Ofen kommenden ZnO-Dämpfe werden gereinigt, indem man sie bei 800—900° durch eine Absetzkammer schickt. Diese hohe Temp. bewirkt, daß eine Agglomerierung der ZnO-Teilchen verhindert wird. Nur eine geringe Menge, weniger als 4%, setzt sich mit den Verunreinigungen usw. ab. Das restliche ZnO wird abgekühlt u. in einem Staubsammler gesammelt. Man erhält ein hochgrädiges Prod., das für *Anstrichzwecke* oder *Kautschukmischungen* dient. (**A. P. 2 370 977**, ausg. 6/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3636.) Schwechten

△ **Hercules Powder Co.**, übert. von: **Walter E. Gloor**, *Wässerige Überzugsmasse aus Celluloseäther.* Eine wss. Überzugsmasse von gutem Haftvermögen auf starren Oberflächen wird aus 2—10% wasserlösl. *Celluloseäther* (I) u. mehr als seinem dreifachen Gewicht eines *Alkalimetallsilicates* (II) hergestellt. I kann Methyl- oder Äthylcellulose, ein wasserlösl. Celluloseäther der Glykolsäure, Oxäthylcellulose oder eine ähnliche Verb. sein. II ist vorzugsweise Na-Silicat. Der M. können Plastifizierungsmittel, z. B. Äthylenglykol, Glycerin, Diacetin oder Glycerin-Borat-Kondensate, ferner auch wasserlösl. Gummis, z. B. Dextrose oder Traganth, zugesetzt werden. (**A. P. 2 350 161**, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1552.) Raetz

△ **Ralph R. Lyne** und **Imperial Chemical Industries Ltd.**, *Feste Grundlagen für Cellulosederivatlacke und -emails.* Eine feste Grundlage, die ein gelatiniertes Cellulosederiv. in einer beständigen Phase enthält u. mit einem flüchtigen organ. Lösungsm. verd. werden kann, für die Herst. von Cellulosederivatüberzugsmassen enthält ein in der beständigen Phase gelöstes wasserlösl. Polyvinylestersalz. Das Estersalz ist ein Deriv. einer aliphat. oder aromat. Polycarbonsäure. (**E. P. 558 296**, ausg. 30/12. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3947.) Raetz

△ **Monsanto Chemical Co.**, übert. von: **John J. Healy jr.**, *Silica-Alkoholgele als Mattierungsmittel für Lacke.* SiO_2-Alkoholgele werden durch Behandeln von wss. SiO_2-Gel mit einem 1—3 C-Atome enthaltenden Alkohol u. Ersetzen des W. oder des größten Teiles desselben durch den Alkohol hergestellt. Die entstehenden Alkoholgele werden pigmentierten oder unpigmentierten Lacken einverleibt, so daß das Erzeugnis 1—20% SiO_2 enthält. SiO_2-Alkoholgele neigen nicht zum Zusammenbacken oder Absetzen in dem Lackverteilungsmittel u. erzeugen einen Matteffekt in Lackfilmen mit im wesentlichen keiner Veränderung in der Durchsichtigkeit u. keiner Beeinträchtigung der Farbe. (**A. P. 2 377 840**, ausg. 5/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3947.) Raetz

○ **General Aniline & Film Corp.**, New York, Del., V. St. A., übert. von: **Herbert Bestian**, Frankfurt a. M.-Unterliederbach, *Polymerisationsprodukte* aus Verbb. der allg. Zus. I, worin R H, Alkyl (a), Alkylen (b) oder Cycloalkyl u. X_1, X_2, X_3, X_4 H, a, Aryl oder b bedeuten, sind klare, farblose thermoplast., balsamähnliche bis feste Harze. (**A. P. 2 312 863** vom 2/3. 1940, ausg. 2/3. 1943. D. Prior. 17/2. 1939. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 2/3. 1943.) Roick



I

△ **Alien Property Custodian,** übert. von: **Paul Schlack,** *Cyclische Amidine* (I). I, die als Zwischenprodd. zur Herst. von synthet. Harzen mit CH_2O oder anderen Reaktionsteilnehmern Verwendung finden, erhält man dadurch, daß man in einem wss., alkohol. oder anderen geeigneten Reaktionsmittel Verbb., wie die O-Methyläther vom γ-Butyro-, δ-Valero- oder ε-Caprolactam, die C-Methyl-ε-caprolactame, den O-Butyläther, O-Phenyläther oder das Benzolsulfonat des enol. ε-Caprolactams mit Aminoverbb., wie Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Polyäthylenimin, Putrescin, Hexamethylendiamin, symm. Dimethylhexamethylendiamin, Octamethylendiamin, Bis-(2-aminoäthyl)-äther, Bis-(3-aminopropyl)-sulfid, 3-Aminopropandiol, 5-Amino-1-pentanol, 5-Aminoamylmercaptan, umsetzt. (**A. P. 2 356 622,** ausg. 22/8. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39.** [1945.] 1420.) Roick

△ **B. F. Goodrich Co.,** übert. von: **Stuart H. Harrison,** *Prolaminharz,* Seine Widerstandsfähigkeit gegen Zerstörung durch Alterung wird durch Zusatz gewisser Amide verbessert. Man mischt auf der Walze 600 (Teile) Zein, 540 Dibutyltartrat, 150 Ricinusölsäure, 30 Paraformaldehyd mit 60 1.2-Di-(acetamido)-äthan bei 130° F (54° C). Nach Formgebung behält das Harz nach 40std. Alterung bei 70° F (21° C) seine ursprüngliche Elastizität. (**A. P. 2 375 103,** ausg. 1/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39.** [1945.] 3972.) Pankow

△ **E. I. du Pont de Nemours & Co.,** übert. von: **Hugh William Gray,** *Alkydharze* mit sehr kurzer Trocknungsdauer werden aus *Oxyessigsäure, Glycerin, Phthalsäureanhydrid* u. *Leinöl* oder seinen Säuren hergestellt. In dem fertigen Harz soll das Verhältnis zwischen Polyoxyessigsäure u. Glycerylphthalat unter 0,70 liegen. Weiterhin soll das Leinöl in dem fertigen Harz 30—70% der berechneten Menge betragen. (**A. P. 2 374 598,** ausg. 24/4. 1948. Ref. nach Chem. Abstr. **39.** [1945.] 3694.) Schwechten

△ **Reichhold Chemicals, Inc.,** übert. von: **Theodore S. Hodgins** und **Philip Stanley Hewett,** *Alkohol-modifizierte Harnstoff-Formaldehyd-Harze.* Beständige, wasserhelle Harnstoff-CH_2O-Harze werden in einem 4stufigen Verf. hergestellt. 1 Mol Harnstoff wird in der Hitze mit 2—2,3 Mol wss. CH_2O bei einem p_H-Wert von 8—9 in Ggw. eines alkal. Katalysators umgesetzt. Das Gemisch wird bei einem Druck von 30—100 mm Hg dest., bis 65—100% des W. entfernt sind u. eine helle, viscose M. erhalten ist. Diese wird mit einem nicht funktionellen prim. Alkohol im Überschuß in Ggw. eines sauren Katalysators bei einem p_H von 5,5—6 umgesetzt. Schließlich wird die M. bei einem Druck von 30—760 mm Hg destilliert. Die Prodd. sind lösl. in KW-stoffen u. werden durch Erhitzen rasch umgewandelt. Bei Verwendung der Harze als Bestandteile von Emails geben sie erhöhten Glanz u. größere Härte. Bei dem Verf. werden größere Ausbeuten an Harz, bezogen auf die angewandte Menge CH_2O, erhalten, als bei Anwendung höherer CH_2O-Verhältnisse erhältlich sind. (**A. P. 2 377 422,** ausg. 5/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39.** [1945.] 3695.) Schwechten

△ **Monsanto Chemical Co.,** übert. von: **Elmer R. Derby,** *Plastische Masse aus Polyvinylacetal.* Ein Polyvinylacetalharz wird mit einem Gemisch aus 30 (Teilen) *Diäthylenglykoldipropionat* u. 30 *Butylcarbitolbutyrat* auf je 100 Harz plastifiziert. Verschied. andere Mischungen aus Harz u. Plastifizierungsmittel sind weiterhin angegeben. (**A. P. 2 378 288,** ausg. 12/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39.** [1945.] 3698.) Schwechten

△ **Monsanto Chemical Co.,** übert. von: **Ralph F. Hayes,** *Perlmutterartiges synthetisches Harz. Polystyrol* (I) u. ein *Polyvinylacetalharz,* das mit dem I verhältnismäßig unmischbar ist, werden kombiniert. Die Harze werden in durch Hitze bewirktem weichem Zustand vermischt. Eine Mischdauer von 20 Min. auf einem Walzenstuhl bei 77—160° ist zweckmäßig. Im allg. soll keiner der beiden Bestandteile in einer Menge von mehr als 90 Gew.-% anwesend sein, obgleich nur 0,4 (Teile) der einen Komponente auf 100 der anderen dem Prod. ein opalescierendes Aussehen verleihen. (**A. P. 2 377 231,** ausg. 29/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39.** [1945.] 3695.) Schwechten

—, *Kunstharzpreßmischungen.* Ein Gemenge von *Resol* u. *Füllstoff* oder von *Novolak, Härtungsmittel* u. *Füllstoff* wird durch eine Düse, deren Mantel beheizt sein kann, mittels einer Druckschnecke gepreßt, die am Beschickungsende gekühlt u. nach dem Ausstoßende zu in steigendem Maße beheizt wird. Zweckmäßig mündet die Austrittsöffnung der Düse in einen evakuierten Raum. — Zeichnung. (**D. R. P. 749 184** Kl. 39a vom 29/4. 1938, ausg. 17/11. 1944.) Nouvel

○ **John Paul Ratay,** Newark, N. J., V. St. A., *Biegsame Röhre.* Die Röhrenwandung besteht aus mindestens 3 Schichten eines Cellulosederiv., wobei sich zwischen 2 Schichten eine Metallschicht u. zwischen 2 anderen Schichten eine Papierschicht befindet. (**A. P. 2 176 109** vom 4/4. 1939, ausg. 17/10. 1939. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 17/10. 1939.) Nouvel

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Henry P. Stevens, *Durchsichtigkeit von Kautschuk und seinen Lösungen.* Da Lsgg. von Roh- u. leicht gewalztem Kautschuk feine Teile von nicht dispergiertem Kautschuk in Suspension enthalten u. da der Brechungsindex (I) von Kautschuk u. Bzl. fast den gleichen Wert aufweist (1,519 u. 1,503 bzw. 1,514, wenn die Wrkg. von gelöstem Kautschuk in Rechnung gestellt wird), so kann die Undurchsichtigkeit in Lösungsmitteln von größerem oder geringerem I als 1,519 durch die Anwesenheit kleiner nicht dispergierter Kautschukteilchen erklärt werden. Da Sole von tot gewalztem Kautschuk mindestens so undurchsichtig wie Rohkautschuksole sind u. da durch Diffusion gelöster Kautschuk in allen Lösungsmitteln wirklich transparent ist, ist es wahrscheinlicher, daß die Undurchsichtigkeit von einer in Kautschuksolen dispergierten Substanz herrührt, die durch Reinigung von Rohkautschuk verschwindet u. im Diffusionskautschuk nicht mehr oder fast nicht mehr vorhanden ist. Es ist kaum zweifelhaft, daß dieser unlösl. Anteil der Proteinkomplex ist. Da I dieses Anteils sehr nahe an dem des Kautschuk-KW-stoffs liegt, ist reiner Rohkautschuk durchsichtig. (India Rubber J. **105**. 329—33. 2/10. 1943.) PANKOW

F. A. Jones, *Chemische Kautschukderivate.* Überblick an Hand der Zeitschriften- u. Patentliteratur über die Herst., Eigg. u. Verwendung chem. Kautschukderivate. (Trans. Instn. Rubber Ind. **17**. 133—38. Okt. 1941.) OVERBECK

H. C. Baker, *Die Verteilung der Nichtkautschukbestandteile in stabilisierter Kautschukmilch.* II. Mitt. *Säuren.* (Vgl. auch C. **1943**. I. 1008). In mit Natriumpentachlorphenolat stabilisierter Kautschukmilch sind keine wasserlösl. Säuren vorhanden, wohl dagegen in stark wechselnden Mengen in ammoniakal. Kautschukmilch. Der Verdickungsgrad ZnO-haltiger Kautschukmilch steigt mit deren Geh. an wasserlösl. Säuren. Neben der Esterverseifung ist die Hydrolyse der Eiweißstoffe für die Säurebldg. verantwortlich. Die freien Fettsäuren befinden sich hauptsächlich auf der Oberfläche der Kautschukteilchen. Ein neutrales Stabilisierungsmittel ist einem alkal. (wie NH_4OH) vorzuziehen. (Trans. Instn. Rubber Ind. **18**. 115—30. Okt. 1942.) OVERBECK

Rosemary Hicks, *Der Einfluß von Paraffin auf das Wasserdampfaufnahmevermögen von Rohkautschuk.* Es wurde gefunden, daß die Aufnahmefähigkeit für W.-Dampf durch den Mastikationsgrad des Kautschuks nur wenig beeinflußt wird. Bei Sprayed-Latex-Rubber u. enteiweißtem Kautschuk wird das Aufnahmevermögen schon durch 1%ig. Paraffinzusatz deutlich vermindert u. sinkt bei weiterem Zusatz nur langsam, während es bei Smoked Sheet- u. Pale Cr pe-Kautschuk mit steigendem Paraffinzusatz mehr gleichmäßig langsam abnimmt. (Trans. Instn. Rubber Ind. **18**. 35—38. Juni 1942. London, Northern Polytechnic, Dep. of Chem. and Rubber Technol.) OVERBECK

F. H. Cotton, *Zweckmäßige Arbeitsverfahren in der Kautschukindustrie.* Zur Vermeidung hoher Spitzenbelastungen der Mastizierwalzen ist es zweckmäßig, den während der Lagerung „gefrorenen" Rohkautschuk in einem Wärmeraum bei 40° aufzutauen. Zur Beschleunigung der Mastikationswrkg. empfiehlt sich der Zusatz von Katalysatoren wie Phenylhydrazin u. dessen Doppelsalzen, Thionaphtol, Xylylmercaptan, p-Thiokresol oder Mercaptobenzthiazol. Wenig mastizierter Kautschuk gibt die besseren Erzeugnisse. Die Plastizität des Kautschuks steigt ohne Zers. bis 250°, während die „Erholung" hierbei entsprechend abnimmt. Die beste gleichmäßige Erwärmung des Kautschuks erfolgt durch die innere Reibung beim Kneten, durch langsames Erwärmen größerer Kautschukmassen („steigende Heizung"), durch ein Hochfrequenzfeld nach LEDUC oder durch schnelles Erhitzen kleiner Mengen Kautschukpulver u. anschließendes Pressen. Da die ersten Füllstoffmengen leichter einmischbar sind als die letzten, ist es zweckmäßig, die in kleineren Mengen anzuwendenden Füllstoffe (Beschleuniger, Alterungsschutz, ZnO, Stearinsäure) außer S zuerst einzumischen, dann die größeren Anteile (Kreide, Kaolin, Ruß usw.) u. zuletzt den Schwefel. Das Formen von Gemischen von Kautschukpulver u. Füllstoffen empfiehlt sich nur, wenn gleichzeitig Mastikationskatalysatoren zugesetzt werden. Für eine gleichmäßige Vulkanisation ist langsame Durchwärmung erforderlich oder das Hochfrequenzverf. nach LEDUC, auch ein Einspritzverf. wird empfohlen. Schließlich wird vorgeschlagen, vulkanisierten Kautschuk in Pulverform zu verformen. (Trans. Instn. Rubber Ind. **16**. 303—24. April 1941. London, Northern Polytechnic, Dep. of Chem. and Rubber Technol.) OVERBECK

D. F. Twiss und **W. McCowan**, *Staubexplosionen.* In Anbetracht der Explosionsgefährlichkeit des Staubes mancher Kautschukmischungsbestandteile (Kautschuk- u. Hartkautschukstaub, Staub von Beschleunigern, Alterungsschutzmitteln, Schwefel,

Zink- u. Aluminiumstearat, Ruß usw.) werden zwei Möglichkeiten zur experimentellen Ermittlung der Explosionsgefährlichkeit von Kautschukchemikalien beschrieben. Nach der einen werden etwa 3—4 g des zu prüfenden Pulvers aus einem etwa 30 mm weiten Glas- oder Metallrohr in eine Flamme geblasen; nach der anderen wird die Versuchsexplosion in einem größeren Kessel ausgelöst. (India Rubber J. **107**. 6—7. 9/9. 1944.) OVERBECK

H. J. Stern, *Schwierigkeiten bei der Verarbeitung unvulkanisierter Fabrikabfälle.* Unvulkanisierte Abfälle sollten baldmöglichst aufgearbeitet werden, um ein Anvulkanisieren durch die Lagerung zu vermeiden. Bei beschleunigten Kautschukmischungen ohne Schwefel kann die Wirksamkeit des Beschleunigers durch die Lagerung abnehmen. Die Hauptschwierigkeit liegt in der Einhaltung der richtigen Plastizität bei der Verwendung an der Spritzmaschine oder dem Kalander. Da die Menge des Kalanderabfalls bis zu 50% betragen kann, muß bei der Einstellung der Plastizität der Frischmischung der des Abfalls Rechnung getragen werden. (Trans. Instn. Rubber Ind. **15**. 346—47. April 1940.) OVERBECK

H. J. Stern, *Wirtschaftliche Betrachtungen über die Aufarbeitung von vulkanisierten Fabrikabfällen.* Nach Möglichkeit sollen Austrieb, Stanz- u. Schneideabfälle vermieden werden durch richtige Formengestaltung, richtigen Zuschnitt der Rohlinge u. genaue Mengenbemessung. Die Klärung der Frage, ob die Abfälle gemahlen oder regeneriert werden müssen, richtet sich nach der Art der Abfälle u. des herzustellenden Erzeugnisses. Eigene Regenerieranlagen lohnen sich nur für größere Betriebe. Die Verwendung von Abfällen lohnt sich nur bei entsprechendem Rohkautschukpreis. (Trans. Instn. Rubber Ind. **15**. 343—45. April 1940.) OVERBECK

J. R. Scott, *Ersatzstoffe für Kautschukfüllstoffe.* Für S wurde kein geeigneter Ersatz als Vulkanisiermittel gefunden, auch für Gasruß nicht, nur geringe Mengen können durch Bleiglätte ersetzt werden. Obgleich Kiesel- u. Tonerde ausreichend verfügbar sind, bereitet die Teilchenfeinheit Schwierigkeiten. Als Ersatz für zweitrangige aktive Füllstoffe wie ZnO, Magnesiumcarbonat oder koll. Tonerde eignet sich das nach dem E. P. 418201 hergestellte *Neosyl MH*, das man durch Behandlung von gefällter Kieselsäure mit einem Mg-Salz erhält. Von den versteifenden Füllstoffen können Talkum u. Kieselgur durch Tonerde, entwässerten Gips oder Anhydrit ersetzt werden. Textilfasern ersetzt man durch gemahlene Lederabfälle. Bei den Streckmitteln nimmt man statt Schwerspat Cölestin ($SrSO_4$), Molochite Nr. 6 (ein Tonerdepräp.) oder gemahlene Tonscherben. Auch Holzkohle ist brauchbar, ebenso Schiefer, sofern er manganfrei ist. Auch die sogenannten weichen Ruße können durch die genannten Stoffe ersetzt werden. Baryt als Beschwerungsmittel läßt sich nicht ersetzen. Als Weißpigment eignet sich am besten TiO_2 wegen seiner hohen Deckkraft. Von den anorgan. Buntpigmenten sind nur Eisenrot u. die verschied. Ultramarine verfügbar. Als Weichmacher sind nur Kohlenteer u. seine Veredelungsprodd. ausreichend vorhanden. An Stelle mäßig wirkender Beschleuniger wie Diphenylguanidin eignen sich Bleiglätte oder die Bleisalze von organ. Säuren oder Phenolen. Als Aktivator für Beschleuniger der Thiazolgruppe eignet sich Ammoniak in Form einer Additionsverb. von Ammoniak u. Zinksulfat („Sulzin") oder Aldehydammoniak. ZnO als Vulkanisationsaktivator läßt sich strecken durch Niederschlagung auf Trägerstoffen (Zinkbaryt, Zinkanhydrit). Stearinsäure als Aktivator läßt sich nicht ersetzen, in den übrigen Fällen ist sie entbehrlich. Für die Alterungsschutzmittel konnte kein Ersatz gefunden werden. (Trans. Instn. Rubber Ind. **17**. 74—84. Aug. 1941.) OVERBECK

A. Cooper, *Schwammkautschuk.* Es werden die Eigg. u. Anwendungsbedingungen folgender Blähmittel für die Schwammkautschukherst. besprochen: $NaHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$ „Schwammpaste" (unbekannte Zus.), Diazoaminobenzol, Stearinsäure + Kreide, Ölsäure + Zn-Pulver, $NaNO_2 + (NH_4)Cl$, Brennspiritus, W., Bzl., Xylol, Toluol, Paraffinöl u. CCl_4. (Trans. Instn. Rubber Ind. **18**. 51—57. Aug. 1942.) OVERBECK

W. D. Guppy, *Blähmittel für Schwammkautschuk.* (Vgl. vorst. Ref.). Es werden die Eigg. folgender Blähmittel besprochen: $NaHCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2CO_3$ + ZnO, W., Diazoaminobenzol, $(NH_4)NO_2$, Harnstoff, Paraformaldehyd, Paraldehyd, Zinkstaub + Essigsäure, CaC_2 + W., wobei auf Vor- u. Nachteile hingewiesen wird. (Trans. Instn. Rubber Ind. **18**. 62—66. Aug. 1942.) OVERBECK

E. J. May, *Die Herstellung von Schwammkautschuk für industrielle Zwecke.* Schwammkautschuk für techn. Zwecke muß bestimmte Qualitätsbedingungen erfüllen, bes. hinsichtlich der Alterungseigg. der Vulkanisate. Es werden diesbezügliche Ratschläge gegeben für Erzeugnisse aus Naturkautschuk u. aus *Neopren GN*. (Trans. Instn. Rubber Ind. **18**. 58—61. Aug. 1942.) OVERBECK

A. Wrigley, *Formgebungsverfahren für Schwammkautschuk.* Es werden ausführliche Anweisungen gegeben für die Wahl des Formenwerkstoffs, für die Formengestaltung u. für die für den jeweiligen Zweck geeignetsten Arbeitsfolgen bei der Verarbeitung von Schwammkautschukmischungen aus Rohkautschuk u. aus Kautschukmilch. (Trans. Instn. Rubber Ind. **18.** 47—50. Aug. 1942.) Overbeck

A. Cooper, *Verwertung von Altkautschuk.* Die in der Fabrikation anfallenden Kautschukabfälle werden in 3 Gruppen eingeteilt, leicht u. schwer anvulkanisierte u. ausvulkanisierte Abfälle. Entsprechend dem verschied. Vulkanisationsgrad werden die zweckmäßigen Aufarbeitungsmethoden u. Verwertungsmöglichkeiten angegeben. (Trans. Instn. Rubber Ind. **15.** 355—57. April 1940.) Overbeck

Fordyce Jones, *Verwendung von Altkautschuk.* Bei richtiger Anwendung kann Altkautschuk in manchen Fällen die Eigg. von Kautschukwaren verbessern. Er wird aufgearbeitet durch Regeneration oder Vermahlung. Das Mahlgut kann durch Zugabe von Ölen, Harzen oder anderen Verteilungsmitteln plastiziert werden. Textilreste in den Abfällen können durch Carbonisation zerstört werden. Auch aus gemahlenen Abfällen allein können unter S-Zusatz Erzeugnisse hergestellt werden. Aus wss. Altkautschukdispersionen können Tauch- u. Formartikel hergestellt werden, unter Kautschukmilchzusatz auch Lederersatz u. Imprägnierungen. Auch Chlorkautschuk läßt sich aus Altkautschuk herstellen für Lacke u. Anstriche. „Flüssiger Hartkautschuk" für Papierimprägnierung, Überzüge u. Anstriche wird durch Behandeln von Altkautschuk mit Lösungsbenzol u. 33% S unter mehrstd. Dampfbehandlung erhalten. Ferner lassen sich mit Altkautschuk mittlere u. geringe Schwammqualitäten herstellen. Von großer Bedeutung ist die Herst. von Hartkautschukstaub. (Trans. Instn. Rubber Ind. **15.** 352—54. April 1940.) Overbeck

E. H. Wallace, *Einige Bemerkungen über Regeneratkautschukmischungen.* Die Verarbeitung von Regenerat (schwarzes Laufflächenregenerat u. Gesamtreifenregenerat) in Reifendecken u. Transportriemenbelägen u. als Friktionsbelag bei Transmissionsriemen für hohe Geschwindigkeiten wird besprochen. In allen Fällen Rohkautschukzusatz, der ohne Vormastizieren zusammen mit Regenerat auf die Walze gegeben wird. Für Schuhsohlen u. ähnliche Gegenstände ist der Regeneratanteil höher als der Rohkautschukanteil. Bei weichen u. klebrigen Mischungen bestreicht man die Kalanderwalzen mit 10%ig. Wasserglaslösung. Bei Anwendung von braunem Faktis kann man Rohkautschuk nicht ohne weiteres durch Regenerat ersetzen. Füllstoffe für die spätere Mischung können schon bei der Regeneration zugesetzt werden. Bei baumwollenfreiem Kautschuk mit wenig oder keinem freien S regeneriert man besser bei höherer Temp. u. in kürzerer Zeit. (India Rubber J. **103.** 633—35. 638. 14/11. 1942. Newton Heath Technical School.) Pankow

T. G. Crane, *Thiokol.* Abgesehen von einigen Spezialzwecken (Kabelisolierungen, Schwefel-Sand-Massen, lösungsmittelfeste Auskleidungen), für die *Thiokol A* verwendet wird, ist dieses wegen seines kalten Flusses, der hohen bleibenden Dehnung u. der mangelhaften Klebrigkeit durch *Thiokol F* ersetzt worden wegen dessen leichterer Verarbeitbarkeit, wofür ausführliche Ratschläge gegeben werden, bes. hinsichtlich der Mischungszusätze. Die Hauptschwierigkeit ist auch hier noch die ungenügende Klebrigkeit, die durch Zusatz von Kautschuk verbessert werden kann. Hierdurch verbessert sich auch die Elastizität u. Rißfestigkeit, in letzterem Falle aber nur bei Verwendung von mindestens der Hälfte Thiokol. Weitere Verbesserungen u. Entwicklungen werden angedeutet. (Trans. Instn. Rubber Ind. **17.** 139—44. Okt. 1941.) Overbeck

W. H. Stevens, *Thiokol in Canada und den USA.* Es wird berichtet über Zus., Verarbeitung u. Anwendungsmöglichkeiten der verschied. Thiokolsorten. (Trans. Instn. Rubber Ind. **18.** 17—31. Juni 1942.) Overbeck

B. S. Garvey jr., *Synthetischer Kautschuk.* Histor. Übersicht über die Entw. des synthet. Kautschuks in Deutschland, Rußland u. Amerika. (Sci. Monthly **52.** 48—55. Jan. 1941. Akron, O., B. F. Goodrich Co.) Pankow

—, *Neueste Entwicklung auf dem Gebiet des synthetischen Kautschuks.* Eigg. u. Mengen des in den verschied. Ländern hergestellten Kunstkautschuks, einschließlich der Thioplaste u. des Polyvinylchlorids werden besprochen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer **16.** 255—58. Sept. 1940.) Pankow

—, *Amerikanische synthetische Kautschukarten.* Kurzer Überblick. Es werden erwähnt: *Neopren, Koroseal, Synthetic No. 190,* „*Butyl*" u. *Ameripol.* (Rubber Age [London] **21.** 199—200. Sept. 1940.) Overbeck

Harry Barron, *Wesentliche Füllstoffe für synthetische Kautschuke.* Für *Buna S* (*Hycar TT, Chemigum IV, Buton S, Butapren S*) ist ein besonderer verstärkender Ofenruß

entwickelt worden. Dithiocarbamatbeschleuniger geben geringe Hysteresis, Zusatz von 20% Naturkautschuk u. 20% Ganzreifenregenerat gibt besser klebende Eigg. u. bessere Verarbeitungseigenschaften. Dibutylphthalat u. -sebacat dienen in größeren Mengen als Weichmacher für *Buna N*. Xylylmercaptan ist schon unter 1% wirksam (R. P. A. 3 enthält 36,5% Xylylmercaptan). *Butylkautschuk* wird mit ca. 10 Vol.-% Elastikator (p-Cymol, Benzyläther, chloriertes Diphenyl) u. Ofenruß verarbeitet. Laufdeckenmischung: 100 „Butyl", 5 ZnO, 3 Stearinsäure, 2 S, 60 Kosmos 40, 1 Tetramethylthiuramdisulfid, 0,5 Mercaptobenzthiazol. (Rubber Age [London] **24**. 12—13. März 1943.) Pankow

R. B. F. F. Clarke, *Die Verarbeitung von Neopren*. Vf. gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Verarbeitung von Neopren. Bes. zu beachten sind: 1. die Neoprensorte, 2. die verfügbaren Arbeitsmaschinen, 3. die Art u. Menge der Füllstoffe u. 4. der Verwendungszweck des Erzeugnisses. (Trans. Instn. Rubber Ind. **16**. 51—68. Aug. 1940.) Overbeck

—, *„Butyl". — Ein neues synthetisches Produkt der Standard Oil Co.* „*Butyl*" ist ein aus Petroleum gewonnenes geradkettiges Polymeres unaufgeklärter chem. Zusammensetzung. Seine chem. u. physikal. Eigg. weichen ab von denen des Zahlen- oder Buchstabenbuna u. des Perbunan u. gleichen zumeist denen des Naturkautschuks, den es ersetzen kann. (Rubber Age [London] **21**. 169—70. Aug. 1940.) Overbeck

H. J. Stern, *Kautschukersatzstoffe*. Einige unter verschied. Phantasiebezeichnungen im Handel befindliche organ. Füllstoffe von kautschukähnlichem Charakter, deren Zusatz eine Einsparung von Naturkautschuk ermöglicht, werden unter Beigabe von Versuchsergebnissen besprochen. (Rubber Age [London] **23**. 279—80. Febr. 1943.) Overbeck

△ **African Sisal & Produce Co. Ltd., Conrad L. Walsh und Jack May**, *Kautschukmilch* verbesserter Stabilität u. Viscosität durch Einmischen eines Stoffes, der die mittels W. aus Pflanzen der Agavefamilie, einschließlich Sisal u. amerikan. Aloe, extrahierten wasserlösl. u. dispergierbaren Bestandteile enthält. (**E. P. 557 635**, ausg. 29/11. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3459.) Pankow

△ **Dewey & Almy Chemical Co.**, übert. von: **Emile E. Habib und Gordon E. Gott**, *Gegenstände aus Dispersionen*. Hohlkörper wie meteorolog. Ballone mit einer Öffnung, die kleiner ist als die Form, werden aus einer Dispersion durch Koagulation hergestellt u. vor dem Trocknen aus der Form entfernt. — Bei Anwendung mit Füllstoffen versetzter *Kautschuk*dispersionen wird der Beschleuniger fortgelassen u. in einem zweiten Tauchprozeß vor Entfernung des Körpers aus der Form zugesetzt. Nach Entfernung aus der Form wird der Körper aufgeblasen, getrocknet u. vulkanisiert. — Der Halsteil des Körpers kann durch Falten u. Kneten oder andere Prozesse, die eine Synärese des Serums einleiten, verstärkt werden. (**A. PP. 2 378 700, 2 378 701 u. 2 378 702**, ausg. 19/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3964.) Pankow

△ **United States Rubber Co.**, *Regenerieren von Neopren*. Man mischt Abfall, der elast. *Polychlor-2-butadien-(1.3)* enthält, mit 5—20% seines Gewichts Cellulosefasern u. erhitzt auf 300—420° F (149—216° C). (**E. P. 557 803**, ausg. 6/12. 1943. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3462.) Pankow

△ **B. F. Goodrich Co.**, übert. von: **Charles F. Fryling**, *Koagulieren des Latex von synthetischem Kautschuk*. Der in Ggw. von Fettsäureseifen hergestellte Latex von Dienpolymeren wird zu nicht klebrigen Krümeln durch Aussalzen der Seife auf den Kautschukteilchen u. Ansäuern koaguliert. Man gibt Buna S-Latex u. 2%ig. H_2SO_4 in getrenntem Strahl in ein Koaguliergefäß, das eine wss. NaCl-Lsg. enthält, u. hält das p_H auf 6—7, um ein leicht wasch- u. trockenbares Koagulat zu erhalten. (**A. P. 2 378 695**, ausg. 19/6. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3965.) Pankow

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Lindsay H. Briggs, *Das ätherische Öl von Macropiper excelsum* (*Kawakawa*). Das Öl von *Macropiper excelsum*, gewonnen in einer Ausbeute von 0,037% durch Dampfdest. der Blätter, ließ sich in 4 Fraktionen (**I, II, III, IV**) zerlegen. Die Konstanten waren folgende: **I**: $Kp._{10}$ 56° ($Kp._{760}$ 166—176°), $D.^{25}_4 = 0{,}8653$, $n_D^{25} = 1{,}4370$, $[\alpha]_D^{25} = +2{,}25°$; **II**: $Kp._{10}$ 132—134°, $D.^{25}_4 = 0{,}9136$, $n_D^{25} = 1{,}5015$, $[\alpha]_D^{25} = -51{,}30°$; **III**: $Kp._{10}$ 136—137°, $D.^{25}_4 = 0{,}9889$, $n_D^{25} = 1{,}5130$; **IV**: $Kp._{10}$ 149°, $D.^{25}_4 = 1{,}1117$, $n_D^{25} = 1{,}5327$, $[\alpha]_D^{25} = -0{,}70°$. **I** ist anscheinend ein ungesätt. tert. Alkohol, möglicherweise ein substituierter Nonylalkohol. **II** u. **III** bestehen wahrscheinlich aus Sesquiterpenen.

IV erwies sich als *Myristicin*, das hier zum ersten Mal als Bestandteil von Piperaceenölen festgestellt wurde. (J. Soc. chem. Ind. 60. 210—12. Juli 1941. Auckland, Neu-Seeland, Univ. Coll.) Barz

△ **Rowena Curry Hickey** und **Lorenzo Donarico**, *Schnelltrocknende Fingernagelpolitur.* Die Mischung besteht aus 24 (Teilen) Olivenöl, 1 Ricinusöl u. 2 denaturiertem Alkohol. (**A. P. 2 366 260**, ausg. 2/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1738.) Kalix

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

—, *Farbstoffe für Nahrungsmittel.* (Vgl. Bagnall, C. **1945**. I. 239). In Großbritannien gibt es keine Vorschriften über zulässige Farbstoffe für das Anfärben von Nahrungs- u. Genußmitteln. Tierverss. über patholog. Wrkgg. von Farbstoffen lassen nicht ohne weiteres Rückschlüsse für den Menschen zu. Es ließen sich jedoch zwei allgemeingültige Regeln aufstellen: Gefährlich sind alle fluorescierenden Farbstoffe (sie bewirken durch photochem. Oxydationen Hautreizungen) u. alle Farbstoffe, die sich von tetrazotierten Diaminen u. Aminonaphtholsulfonsäuren ableiten (blutgerinnende Wrkg.!). Durch *OB-Gelb* (*o-Toluol-azo-β-naphthylamin* oder *o-Toluol-azo-β-naphthol*) verursachte Fälle von Dermatitis mußten als individuelle Überempfindlichkeit angesprochen werden, da eine 6monatige tägliche Verabreichung von 100 mg/1 kg Körpergewicht bei keiner Versuchsperson Schädigungen hervorrief u. die maximale Dosis, die ohne Nachteil vertragen wurde, 20 g/kg Körpergewicht betrug. Dagegen verursachten die als „*Buttergelb*" verwendeten Farbstoffe *o-Aminoazotoluol* u. *p-Dimethylaminoazobenzol* bei Ratten u. Mäusen starke Schädigungen der Leber. Die gleiche Wrkg. zeigte *2.2'-Azonaphthalin.* Bei Verabreichung von *Ponceaurot RS, Orange LS, Naphthalinorange GS, Naphthalin Fast Orange 2GS, Amaranth AS, Metanilgelb YKS, Gelb AB* u. *Gelb OB* an Mäuse wurden in keinem Falle Tumoren festgestellt. Vf. hält trotzdem die Möglichkeit von Gesundheitsstörungen durch Akkumulation bei jahrelangem Gebrauch für nicht ausgeschlossen. An u. für sich unschädliche Farbstoffe haben indessen oft nachteilige Wrkgg. durch ihre Verunreinigungen (bes. Verbb. von Cu, Pb u. As). Bei verdächtigen Farbstoffen wird deshalb zunächst eine Prüfung auf diese Verunreinigungen empfohlen. Hierzu wird eine neue spektrograph. Schnellmeth. beschrieben. Man oxydiert 1 g des Farbstoffs naß u. fällt die entstehenden Sulfide zusammen mit CdS aus, das als spektroskop. Standard benutzt wird. Die am häufigsten angewandten Farbstoffe sind: *Tartrazin, Ponceaurot RS* oder *2R, Orange I, II, IS* oder *GS, Amarant AS, Erythrosin AS, Rhodamin B* oder *Rosa BS.* (Nature [London] 149. 537—38. 16/5. 1942.) Kalix

Charles Hoffman, T. R. Schweitzer und **Gaston Dalby**, *Die Chemie und Technologie des Brotbackens.* Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Brotbereitung in den USA. aus seinen Bestandteilen (Zunahme des Milchzusatzes), durch Teigbereitung u. Backverff., unter bakteriolog. Kontrolle (Hemmung von Faden- u. Schimmelbakterien durch Ca-Propionat) u. mit Vitaminanreicherung; über die Bedeutung des Brotes als Nahrungsmittel (4 Hauptsorten) u. über die Aufgaben des Bäckereilaboratoriums. (J. chem. Educat. 18. 466—70. Okt. 1941. New York, Ward Baking Co.) Metzener

H. F. Long und **B. W. Hammer**, *Pseudomonas putrefaciens in Molkereigeräten.* Genauer beschriebene Unterss. ergaben, daß erhebliche Mengen Ps. putrefaciens an Butterfässern u. in Isolierungen lecker Fässer in Begleitung von Mikrokokken, Sporen bildenden Bakterien, gramnegativen Stäbchen, Hefen u. Schimmelpilzen gefunden wurden, die alle die übliche Reinigung u, Erhitzung überdauerten. (J. Dairy Sci. 24. 921—24. Nov. 1941.) Schindler

W. Carson Brown, A. H. Vanlandingham und **Chas E. Weakley jr.**, *Oxydationsgeschmack in Milch.* IX. Mitt. *Die Wirkung der Heuqualität und des frühen Lactationsstadiums auf den Carotingehalt des Butterfettes und auf den Ascorbinsäuregehalt der Milch und ihre Beziehungen zur Bildung des Metalloxydgeschmacks.* (Vgl. C. **1939**. II. 2723. **1940**. II. 3563). Die bessere Heuqualität vermehrt den Carotingeh. im Fett u. vermindert die Anfälligkeit gegen Geschmacksveränderungen der Milch. Bei Beginn der Lactation ist der Geh. an Carotin etwas erhöht, der Ascorbinsäuregeh. dagegen etwas erniedrigt. Letzteres spielt bei den Geschmacksveränderungen keine Rolle. — Kurven, Tabellen. (J. Dairy Sci. 24. 925—35. Nov. 1941.) Schindler

Paul F. Sharp und **Hugo Doob jr.**, *Wirkung der Luftfeuchtigkeit auf den Wassergehalt und die Form der Lactose in Trockenmolken.* Trockenmolken mit kryst. β-Lactose enthalten weniger W. bei konstanter relativer Luftfeuchtigkeit unter 65% als solche mit α-Lactose in der Trockensubstanz. Temperaturunterschiede üben keinen bemerkenswerten Einfl. auf den W.-Geh. aus. Bei Luftfeuchtigkeiten über 65% tritt Kon-

version der β-Lactose in α-Lactose ein. Je geringer der %-Geh. an Lactose i. Tr., um so größer das Gleichgewicht des W.-Geh. in der Trockenmolke bei konstanter relativer Luftfeuchtigkeit. — Tabellen u. Kurven. (J. Dairy Sci. 24. 679—90. Aug. 1941.)
Schindler

Arnold B. Storrs, *Verhältnis von p_H zu einigen Eigenschaften von Dickmilch verschieden behandelter Milchprodukte.* Es wurde mittels des Chambers-Wolman-Tests untersucht, ob eine Beziehung zwischen dem p_H-Wert der Milchprodd. (homogenisierte Milch, mit Enzymen behandelte Milch, eingedampfte Milch, 1 : 1 verd. u. mit Basenaustauschern behandelte Milch), der Oberflächenspannung u. der Vollständigkeit des ausgefällten Quarks besteht. Tabellen u. Kurven weisen aus, daß dies nur bei ersterer der Fall ist, wo der höchste p_H-Wert den niedrigsten Wert für die Oberflächenspannung gibt. (J. Dairy Sci. 24. 865—71. Okt. 1941.) Schindler

N. P. Tarassuk und **G. A. Richardson,** *Die Kennzeichnung von Lipolyse in Sauer- und Labquark.* I. Mitt. *Die Rolle der Adsorptionsmembran der Fettkügelchen.* II. Mitt. *Die Wirkung des Zusatzes von Fettsäuren zur Milch.* Aus zahlreichen näher beschriebenen u. mit Tabellen belegten Unterss. geht hervor, daß der Ersatz der natürlichen Adsorptionsmembran durch anderes oberflächenaktives Material in Rohmilch oder Rahm eine extensive Lipolyse des Milchfetts hervorruft. Unter bestimmten Bedingungen verhindern Laurin-, Myristin- u. Palmitinsäure die Labkoagulation. (J. Dairy Sci. 24. 667—77. Aug. 1941.) Schindler

M. Miethke und **H. Dubrow,** *Der heutige Stand der Molkenverwertung.* Die Möglichkeiten der Verwertung von *Molke* (I) in anderer Weise als durch Verfütterung zerfallen in 3 Gruppen: 1. Verff., durch die Einzelbestandteile oder Gruppen von diesen aus I gewonnen werden. Beschrieben wird die Gewinnung von *Milchzucker,* von I-*Eiweiß* u. die Verwertung von enteiweißter I zur Herst. von I-*Bier.* 2. Verff., die eine Konzentrierung der I durch Eindickung zwecks Herst. von Dauererzeugnissen bewirken. Berichtet wird die Herst. von *Block*-I u. *Block*-I-*Pulver,* Herst., Grenzwerte u. Verwendung von I-*Paste,* -*Sirup,* -*Krem* u. *Süß*-I-*pulver.* 3. Verff., bei denen I oder Bestandteile davon mikrobiolog. Prozessen unterworfen werden. Beschrieben wird die Züchtung von *Kefirpilzen* in I, mit Angaben über Gewinnung, Zusammensetzung u. Verwendung von *Trockenkefir,* die Erzeugung von I-*Hefe* mit besonderen Angaben über die verschied. Möglichkeiten der Belüftung u. ihren Luftbedarf, das *Biosyn*verf. zur Gewinnung von *Pilzmycel* aus I mit Angaben über Zus. u. Verwertung u. endlich die Gewinnung von I-Alkohol mit kurzem Überschlag über die Rentabilität. Es werden ferner das Ergebnis von Berechnungen über den Aufwand an Kosten u. Material sowie die Energiekosten, auf 1000 kgl Roh-I umgerechnet, einiger Arten von I-Verwertung, bes. durch Eindicken, mitgeteit. Zur Illustrierung weiterer Möglichkeiten, zum Teil unter Verwendung der beschriebenen I-Erzeugnisse werden noch Angaben über folgende Prodd. gemacht: I-*Eiweißpaste, karamelisierte* I-*Paste, hochsaurer* I-*Dicksaft, Migetti, Roggenvollkornflocken, Schwabenbissen,* I-*Marmelade, Kunsthonig* mit I-Zusatz, *Invertzucker, Lactrone, Hefeextrakt.* (Dtsch. Molkerei- u. Fettwirtsch. 2. 275. 282—83. 290—91. 298—99. 22/9. 1944. Berlin, Hauptvereinig. der dtsch. Milch-, Fett- u. Eierwirtsch.)
O. Bauer

B. H. Webb, *Herstellung und Verwendung von Schaum aus konzentrierter Magermilch.* Da frische Magermilch nur wenig u. nicht stabilen Schaum liefert, wurden Verss. mit kondensierter Magermilch u. aufgelöster Trockenmagermilch mit 25—30% Trockensubstanz angestellt. Es ergaben sich je nach Herstellungsart unter näher beschriebenen Schlagbedingungen Schaumbeständigkeiten von 10—90 Minuten. Hohe Wärmebehandlung der Trockenmilch verbessert die Schlagfähigkeit. Lab oder Säuren schlagen den Schaum nieder. Zusätze von Früchten erfolgen durch Unterziehen unter den zuvor mit Zucker versetzten Schaum. (J. Dairy Sci. 24. 829—34. Okt. 1941.)
Schindler

R. Kellermann, *Bakteriologische Fragen bei Herstellung von Süßrahmbutter.* Bei Süßrahmbutter (I) sind die *Colibakterien* u. *Fäulniserreger,* die gegen Milchsäure empfindlich sind, eine größere Gefahr als bei Sauerrahmbutter (II), dagegen finden sich weniger *Hefen* u. *Schimmelpilze.* Die Ursachen für Infektionen liegen in zeitweise ungenügender Rahmerhitzung. Die möglichen Quellen der bakteriellen Verunreinigung werden besprochen. Die Haltbarkeit der I hängt weit mehr von der Größe der ursprünglichen Infektion des Rahmes ab als die von II, da bei II die Milchsäure später noch auf die Keime einwirkt. (Dtsch. Molkerei- u. Fettwirtsch. 2. 343—44. 17/11. 1944. Halberstadt, Milchwirtschaftl. Lehr- u. Untersuchungsanst.) Bauer

P. Arne Hansen, *Eine Studie über Käsereifung. Der Einfluß von autolysiertem Streptococcus cremoris und Streptococcus lactis auf die Entwicklung von Lactobacillus*

casei. Extrakte von autolysierten oder mit Ultraschallwellen behandelten Streptokokken (lactis u. cremoris) beeinflussen die Entw. von Lactobacillus casei u. Betacoccus cremoris (Streptococcus citrovorus) derart, daß das Ende des Gärprozesses schneller erreicht wird u. die Ausbeute steigt. Das akt. Prinzip ist mit EK-Filter filtrierbar. Wichtig für die Kenntnis u. Lenkung des Käsereifeprozesses. (J. Dairy Sci. 24. 969—76. Nov. 1941.) Schindler

Anton Braun, *Verarbeitung von getrocknetem Sauermilchquark zu Sauermilchkäse.* Zur Beseitigung des Mangels an Quark in der milcharmen Jahreszeit wurden Verss. unternommen, ob sich in Zeiten der Milchschwemme erzeugter Trockenquark (I) u. Kühlhausquark zur Herst. von Sauermilchkäse eignen. Der Zusatz von W. u. Natron bei der Auflösung von I muß sich nach dessen Qualität richten u. das Natron (bis zu 6%) dem I beigegeben werden, bevor er mit W. vermischt wird. Aus den Verss. wird gefolgert, daß bei Verarbeitung von Quark zu Käse mit Schmierebldg. bis zu 40%, bei Käse mit Schimmelbldg. etwa 15—20% aufgelöster I beigemischt werden können, ohne Qualitätsminderung der Käse befürchten zu müssen, sofern mit Sachkenntnis u. Fingerspitzengefühl gearbeitet wird. Der I muß am Tage vor seiner Beimischung mit je nach Qualität 150—170% W. von 17—22° vermischt, kräftig durchgerührt u. vor der Verarbeitung einige Male umgeschaufelt werden. Nach 12—14 Stdn. muß er so weit aufgequollen sein, daß er weiter verarbeitet werden kann. Dem zum Quellen benötigten W. soll eine geringe Menge reines $NaHCO_3$ zugesetzt werden. (Dtsch. Molkerei- u. Fettwirtsch. 2. 332—34. 3/11. 1944. Dresden.) Bauer

George P. Sanders, Robert R. Farrar, Fred Feutz und **Robert E. Hardell,** *Die Beziehung zwischen Fettgehalt und Qualität und Methoden zum Standardisieren des Fettgehalts in Schweizer Käse.* Auf Grund von Unterss. an 844 Schweizer Käsen wurde festgestellt, daß die beste Qualität bei Käsen mit 45—46% Fettgeh. in Trockensubstanz gefunden wurde. Ferner wurde ermittelt, daß bei sehr festen Käsen ein etwas höherer Fettgeh. die Qualität verbessert. Eine neue Meth. ist ausgearbeitet u. eingehend beschrieben (App., Abb.), wie der Fettgeh. des Kesselkäses ermittelt u. dann eingestellt wird. Laufende Unterss. des reifenden Käses kontrollieren nach gleicher Meth. den Fettgehalt. — Zahlreiche Tabellen u. Kurven. (J. Dairy Sci. 24. 639—48. Aug. 1941.) Schindler

W. L. Langhus und **W. V. Price,** *Beobachtungen über späteres Salzen von Käse.* Es wurde an Hand von näher beschriebenen Verss. (Tabellen) festgestellt, daß sich die Eigg. eines nicht sofort beim Dicklegen oder kurze Zeit danach gesalzenen Käses nicht zugunsten des Verkaufswertes ändern. Weder Verbesserung des Geschmacks noch des Käsekörpers ist durch späteres Salzen zu erreichen. (J. Dairy Sci. 24. 873. Okt. 1941.) Schindler

---

△ **Standards Brands Inc.,** *Erniedrigung der Reaktionsfähigkeit von Salzen,* die bes. als Backpulver verwendet werden. Salze, wie Alkali- u. Erdalkalicarbonate, -Bicarbonate, -Tartrate u. -Phosphate werden konserviert. Ihre Reaktionsfähigkeit wird durch Zumischen einer höheren Fettsäure, bes. einer solchen mit mehr als 24 C-Atomen gesenkt. Die Mischung wird bis auf eine Temp. zwischen dem F. der Fettsäure u. dem Zersetzungspunkt des Salzes erhitzt, u. dieses Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis die Fettsäure zwischenräumlich von dem Salz aufgenommen worden ist. (**E. P. 558 490,** ausg. 7/1. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39.** [1945.] 3887.) Hauswald

△ **Grayslake Gelatin Co.,** übert. von: **Chester H. Epstein** und **Nathan R. Gotthofer,** *Geschmackverbesserndes Mittel.* 100 lbs. reine Gelatine (für Nahrungsmittelzwecke) werden in 60 Gallonen heißem W. gelöst. Die Lsg. wird auf mindestens 120° F (48° C) abgekühlt, worauf in derselben 10 lbs. Citronensäure gelöst werden, um einen p_H-Wert von 3—4 zu erzielen. Als den Geschmack verbesserndes Mittel setzt man 1 Gallone Orangenöl hinzu, wobei sich eine gut emulgierte Gelatinelsg. bildet, die schnell zu dünnen Platten gegossen wird. Man kühlt, schneidet die festgewordenen Tafeln, trocknet unter Anwendung eines Luftstromes u. mahlt auf die gewünschte Größe. (**A. P. 2 367 269,** ausg. 16/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39.** [1945.] 2828.) Schwechten

△ **Wm. Martin,** *Wiedergewinnung der wertvollen Bestandteile aus der flüssigen Suspension von der Fischmehlbereitung (stick-water).* Der Fl. wird NaCl bis zur Sättigung zugesetzt, wodurch die D. der Fl. soweit erhöht wird, daß sich die halbfesten Bestandteile, welche in der Fl. enthalten waren, von dem W. trennen. Die abgeschiedenen Stoffe dienen als *Viehfutter.* Zur Erhöhung der D. der Fl. kann auch $(NH_4)_2SO_4$ dienen. Die abgeschiedenen Bestandteile werden mit trocknem Torfmehl gemischt, gepreßt u. getrocknet. Man erhält ein *Düngemittel.* (**A. P. 2 367 415,** ausg. 16/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39.** [1945.] 3094.) M. F. Müller

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

T. P. Hilditch, M. L. Meara und **Y. A. H. Zaky**, *Die Säuren des Samenfetts von Sterculia foetida (Sterculiaöl); Berichtigung einer früheren Arbeit.* Die Fettbestandteile der Samen u. der Fruchtschicht, über die früher (vgl. J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. Trans. 53. [1934.] 197; C. 1935. I. 817) irrtümlicherweise als Fett von *Sterculia foetida* (I) berichtet wurde, waren in Wirklichkeit Samenfettbestandteile von *Dacryodes rostrata, var. pubescens (Bl.)*, H. J. Lam (II), wie die Unters. ergab. Dabei zeigte sich auch, daß die Fettsäuren des Samenfetts von II sich merklich von denen des Samenfetts von *Canarium commune* (III) unterscheiden (vgl. Steger u. van Loon, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59. [1940.] 168; C. 1940. I. 2575). Außerdem enthält das Fett von II ein bei 250° sich polymerisierendes Harz, während das Harz von III beim Erwärmen unverändert bleibt. — Das Samenfett von I (44% gelbes, viscoses Öl) hat VZ. 300, JZ. 70, freie Säure (als Ölsäure) 2,5%, Unverseifbares < 1%, $n_D^{20} = 1{,}4760$. Beim Erwärmen auf 250° polymerisiert sich dieses Öl zu einem festen Gel. Das Öl besteht aus 5,6% *Myristinsäure*, 8,8% *Palmitinsäure*, 13,2% *Ölsäure* + *Linolsäure* u. 72,4% der *Säure* $C_{19}H_{34}O_2$. Die letztgenannte Säure ist nach den Unterss. eine ungesätt. Säure mit 2 konjugierten Doppelbindungen u. verzweigter Kette. Ihre Konst. als 12-Methyl-$\Delta^{9.11}$-octadecadiensäure ist wahrscheinlich, aber nicht gesichert. Das Vork. einer solchen Säure als Hauptbestandteil eines Samenfetts ist recht ungewöhnlich. Außerdem ist auffällig, daß die 3 Samenfette (von I, von *Sterculia platonifolia* u. von *Theobroma cacao*) in ihrer Zus. sehr verschieden sind. Dies widerspricht der allg. Regel, daß die Fettsäuren in den Samenfetten bei derselben botan. Familie ähnlich sind. (J. Soc. chem. Ind. 60. 198—203. Juli 1941. Liverpool, Univ.) Barz

△ **Commercial Solvents Corp.**, übert. von: **Herbert L. Wampner**, *Stabilisierung von Öl-in-Wasser-Emulsionen.* Der fertigen Emulsion wird eine kleine Menge einer wasserlösl. Seife eines aliphat. Aminoalkohols zugegeben, der von sich aus die Tendenz hat, leicht Wasser-in-Öl-Emulsionen zu bilden. Diese Verbb. besitzen die allg. Formel $R_3CH(OH)CR_1R_2NH_2HO_2CR_4$, worin R_1 u. R_2 entweder ein H-Atom oder eine Methylgruppe, R_3 ein Alkylradikal mit 2—5 C-Atomen u. R_4 ein solches mit mehr als 10 C-Atomen darstellen. (A. P. 2 359 066, ausg. 26/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1783.) Kalix

△ **The Pensylvania Salt Mfg. Co.**, übert. von: **Walter S. Riggs** und **Rudolf Lehmann**, *H_2O_2-Bleiche.* Erzeugnisse von erhöhter bleichender, keimtötender u. desinfizierender Wrkg. werden durch Zusatz von bestimmten Netzmitteln zu wss. H_2O_2-Lsg. (100 Vol.) hergestellt. Bei Verwendung von höhermol. Alkoholsulfaten, z. B. von „Gardinol WA", oder von Alkylarylsulfonaten, z. B. von „Nacconol NR", greift die erhaltene H_2O_2-Lsg. Aluminium an u. wird daher am besten in Glas verladen. Bei Verwendung von sulfonierten Petroleumerzeugnissen, z. B. von „Ultrawet", oder von Sulfosuccinatestern, z. B. von „Aerosol AY", können die erhaltenen H_2O_2-Lsgg. in Aluminiumbehältern verladen werden. Übermäßiges Schäumen während des Behandelns oder Verladens kann durch Zusatz kleiner Mengen (weniger als 0,1%) von höhermol. Alkoholen, z. B. von Heptadecanol oder von Caprylalkohol, verhindert werden. (A. P. 2 371 545, ausg. 13/3. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3166.) Raetz

△ **Fuel Research Development Corp.**, übert. von: **Alfred G. Susie**, *Gewinnung von Sulfonsäuren aus Reaktionsgemischen aus H_2SO_4 und aromatischen Ölen.* Setzt man bestimmte fl., sauerstoffhaltige, in W. nur wenig lösl. organ. Verbb., bes. solche, die Oxoniumverbb. bilden können, in kleinen Mengen einem verd. Sulfonierungsreaktionsgemisch entweder vor oder nach der Entfernung der unsulfonierten Öle zu, so bewirken diese eine klare Trennung der Sulfonsäuren von wss. H_2SO_4 u. von unsulfoniertem Öl u. hinterlassen eine saure Lsg., die wieder verwendet oder aus der die Säure wiedergewonnen werden kann. Die sauerstoffhaltigen Verbb. können Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Äther, Carbonsäuren, Phenole u. verwandte Verbb. sein. Das Verf. wird hauptsächlich auf die Behandlung von gemischten aromat. KW-stoffen, wie sie durch Cracken von Rohpetroleum gewonnen werden, angewandt. Die abgetrennten Sulfonsäuren sind brauchbare *Emulgier-* u. *Dispergiermittel.* (A. P. 2 373 793, ausg. 17/4. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3011.) Raetz

△ **Bakkerol Exploitatie Maatschappij N. V.**, *Emulsionen teilweise veresterter Fettsäuren.* Höhermol. Fettsäuren mit einer JZ. nicht höher als 45, die nur zum Teil mit mehrwertigen Alkoholen verestert sind, werden geschmolzen u. in diesem Zustande mit 1,5—5 Teilen einer wss. Fl. gemischt. Das Gemisch wird dann bis unter den F. der

Ester abgekühlt, so daß eine Paste entsteht. Dieser wird W. in kleinen Portionen zugefügt u. das Ganze durch Kneten homogenisiert. (Belg. P. 448 076, ausg. 31/12. 1942. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 1479.) Kalix

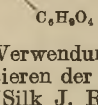
Johanne Kirstine Heide-Jørgensen, Torbenhoj Gaard, und Carl Aaage Jørgensen, Svenstrupmark, Dänemark, *Wachsartiges Oberflächenbehandlungsmittel*, z. B. zum Bohnern von Holz, Leder, Korkparkett oder Linoleum, bestehend aus 30 (Teilen) Wachs, bes. Bienenwachs, 50 Terpentinöl (französ. Terpentin), 15 Borax, 5 Öl (Leinöl). Man kann es auch in verd. Form anwenden, dann werden 30 Teile dieses Gemisches mit 50 Terpentinöl, 12 Alkohol u. 6 Leinöl u. gegebenenfalls 6 Borax vermischt. (Dän. P. 62 586 vom 18/9. 1940, ausg. 21/8. 1944.) J. Schmidt

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

J. O. Amstuz, *Textilien auf elektrostatischem Wege.* Es wird ein Verf. zur Herst. von Teppichen, Vorlegern, Möbelstoffen u. anderen Textilien beschrieben, das darin besteht, daß Gewebe zwischen 2 Polplatten geführt werden, an die eine Spannung von 20 000—70 000 Volt angelegt wird, bei einer Plattenentfernung von $^1/_2$—$1^1/_2$ Zoll. In entgegengesetzter Richtung der Stoffbahn, ebenfalls zwischen den beiden Polplatten, bewegt sich ein unendliches Band, auf das kurze Fasern, z. B. aus Baumwolle, Seide od. dgl. aufgestreut werden. Unter dem Einfl. der stat. Elektrizität richten sich die Fasern auf u. wandern an das mit einem Klebmittel ausgerüstete Gewebe, auf welchem sie sich in senkrechter Richtung zu diesem anordnen, so daß auf diese Weise ein Flor entsteht. Auch Muster der verschiedensten Art lassen sich so herstellen. (Amer. Dyestuff Reporter 30. P 513—15. 29/9. 1941.) Eckert

—, *Vom Sandpapier zu Textilien.* Das elektrostat. Verf. zur Herst. von Schleifpapieren findet auch in der Textilindustrie Verwendung, u. zwar wird die bei der Schmirgelpapierfabrikation gebräuchliche Arbeitsweise sinngemäß auf die Herst. von Textilwaren, wie Teppiche, Möbelstoffe u. dgl. übertragen. Das Verf. besteht darin, daß eine Stoffbahn, deren Unterseite zuerst mit einem Klebmittel, vor allem künstlichen Harzen, versehen wird, zwischen zwei parallelen Elektrodenplatten gezogen wird. In geeigneter Weise werden kurz geschnittene Fasern (Länge 0,02—0,06 Zoll) an der Unterseite des Gewebes vorbeigeführt u. auf dieses aufgebracht, die unter dem Einfl. einer Spannung von 40—60 000 Volt in senkrechter Richtung zu dem Gewebe auf diesem niedergeschlagen u. durch das Bindemittel festgehalten werden. Auch Muster verschiedenster Art lassen sich auf diese Weise erzeugen. Photographien, bes. solche von Querschnitten unterstützen die Ausführungen. (Silk J. Rayon Wld. 17. Nr. 193. 16—17. Juni 1940.) Eckert

—, *Behandlung celluloseartiger Fasern.* An Stelle der bisher gebräuchlichen anorganischen Basen, wie Kalilauge, Natronlauge usw. werden heute in der Textilindustrie solche organ. Natur verwendet. Als Stoffe dieser Art werden Guanidin, mono- u. disubstituiert, sowie quaternäre Ammoniumbasen genannt. Bzgl. der stark quellenden u. lösenden Wrkg. von Tetraäthyl- bzw. -methylammoniumhydroxyd sei auf die Arbeit von Lieser u. Leckzyck (Liebigs Ann. Chem. 522. [1935.] 56; C. 1936. I. 4295) hingewiesen. Auch für den Textildruck u. zum Mercerisieren können organ. Basen Verwendung finden. Benützt man z. B. Tetraäthylammoniumhydroxyd zum Alkalisieren der Cellulose im Viscoseprozeß, so erhält man ein Xanthat nebenstehender Art. (Silk J. Rayon Wld. 17. Nr. 193. 19—20. Juni 1940.) Eckert



—, *Entwicklung beim Bleichen, Färben und Ausrüsten.* Überblick über die Weiterentw. von Textilhilfsmitteln sowie deren Einführung in die faserverarbeitende Industrie. Es wird auf einige neue Bleichmittel, wie „*Textone*" u. a. mehr hingewiesen. Bes. besprochen wird ein Verf., um Teppichen einen den alten Orientteppichen ähnlichen Glanz zu verleihen. (Text. Manufacturer 67. 399. Okt. 1940.) Eckert

Roger Hamilton, *Ausrüstung leinendamastener Tafeltücher.* Einleitend werden die früheren Arbeitsweisen der Ausrüstung leinener Tücher, vor allem die Rasenbleiche, u. dann die neuesten Verff. der Ausrüstung leinendamastener Tücher behandelt. (Text. Colorist 63. 155—58. März 1941.) Eckert

—, *Ausrüstung von Textilien aus Kunstseidekrepp.* Es werden genaue Angaben über die Ausrüstung u. das Färben kunstseidener Kreppartikel gemacht. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 91. 34—35. 37—38. 7/1. 1944.) Eckert

—, *Neue Arbeitsweise zum Ausrüsten kunstseidener Strümpfe.* Es wird zuerst auf die älteren Ausrüstungsmethoden u. deren Durchführung eingegangen, dann werden neue

kontinuierlich arbeitende Preß- u. Ausrüstungsmaschinen sowie weitere Einzelheiten hierüber besprochen. (Text. Colorist 63. 524. 531. Sept. 1941.) ECKERT

—, *Verseifung der Acetatfaser beim Mercerisieren.* Beim Mercerisieren acetatfaserhaltiger Baumwollware ist darauf zu achten, daß letztere nicht verseift wird. Die Verhältnisse liegen nun so, daß Natronlauge starker Konz. bei Zimmertemp. nicht verseift, bei Laugen geringerer Konz. tritt Verseifung bei 40—50° ein, sehr schwache Natronlauge verseift bei Zimmertemp. nur wenig. Die Ware darf beim Mercerisieren während keiner Phase des Prozesses mit Lauge mittlerer Konz. in Berührung kommen. Aus diesem Grunde muß das Auswaschen der Lauge sehr rasch erfolgen. Weitere Einzelheiten, bes. technischer Natur, werden angeführt. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 89. 27. 29. 8/1. 1943.) ECKERT

—, *Wasser abweisende Textilien.* Zur Herst. von Feuerwehrschläuchen wird im allg. Hanf oder Leinen verwendet. Die Querquellung dieser Fasern beträgt etwa 30—40%. Auf dieser starken Querquellung beruht der Verschluß des Porensyst. des Geflechtes. Es ist nun gefunden worden (E. P. 549 974), daß man für die gleichen Zwecke auch Baumwolle verwenden kann, wenn die Fasern im Garn möglichst weitgehend parallel gelagert sind. Die Herst. eines derartigen Garnes wird beschrieben. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 89. 473. 475. 25/6. 1943.) ECKERT

W. Lord, *Dauerhafte gummierte Textilien. Warenmuster, Anforderungen und Herstellung.* Behandelt wird die Herst. von gummierten Geweben, die dazu erforderlichen Streichmaschinen u. die dabei verwandten Stoffe. Hieran schließt sich eine Besprechung der Eigg. u. Qualität der hergestellten Erzeugnisse an. (Text. Manufacturer 69. 211 bis 213. Mai 1943.) ECKERT

—, *Unentflammbare Textilien.* Angeführt werden einige Rezepte zum Unentflammbarmachen von Textilien, die im wesentlichen auf deren Imprägnierung mit anorgan. Salzen beruhen. (Text. Colorist 63. 164. März 1941.) ECKERT

—, *Glasfasern für Effektgarne und für Textilien.* Die Glasfaser kann sowohl als Stapelfaser als auch als Langfaser in den verschiedensten Farben hergestellt werden. Die Eigg. der Glasfasern werden angegeben, u. deren Verarbeitung wird behandelt. (Amer. Dyestuff Reporter 30. P 115—18. 3/3. 1941.) ECKERT

—, *Der Druck auf Mohärplüsch.* Es werden die Herst. der Druckplatten u. der Muster für den Mohärplüschdruck beschrieben sowie nähere Einzelheiten bzgl. des Druckverf. gegeben. (Amer. Dyestuff Reporter 30. P 113—14. 3/3. 1941.) ECKERT

J. Kotsiakos, *Hutfilze.* Zunächst werden verschied. Haarsorten, die sich zur Herst. von Hutfilzen bes. eignen, besprochen, wobei auch die Caseinfaser Erwähnung findet. Hieran schließt sich eine ausführliche Beschreibung der Herst. der Filze, der Färbung u. der Ausrüstung an. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 89. 459—461. 25/6. 1943.) ECKERT

M. R. Freney und **M. Lipson,** *Die Verhütung des Schrumpfens bei Wollwaren.* Laboratoriumsmäßige Unterss. über die Einw. alkohol.-alkal. Lsgg. auf Wolle unter Berücksichtigung des dabei gegebenenfalls auftretenden schrumpfverhütenden Effektes. Die Verss. selbst sind in zwei Hauptgruppen eingeteilt. Die erste ist durch eine kürzere Eintauchdauer gekennzeichnet, sie kann daher bes. in der Industrie Verwendung finden; die zweite mit einer längeren Eintauchdauer wurde zur Ermittlung der besten Behandlungsbedingungen verwendet. In zahlreichen Tabellen sind die Ergebnisse der Unterss. niedergelegt. (Text. Colorist 63. 352—57. Juni 1941.) ECKERT

—, *Neue Entwicklung zur Verhütung von Wollschäden durch die Mottenlarve.* Allg. Betrachtungen über Motten u. Mottenfraß. Abschließend wird auf ein neues Mottenschutzmittel der Firma I. R. GEIGY, Basel „*Mitin FF*" hingewiesen. Es ist ein weißes, geruchloses Pulver, das in W. völlig lösl. ist u. eine bemerkenswerte Affinität für die Wollfaser besitzt. Das Schutzmittel wird während des Färbeprozesses angewandt. (Text. Colorist 63. 248. April 1941.) ECKERT

—, *H_2O_2-Bleiche für naturseidenes Gewebe im Stück.* Allg. Ausführungen über das Bleichen beschwerter u. unbeschwerter Seide mit H_2O_2 sowie genauere Angaben über die Arbeitsbedingungen. (Text. Colorist 63. 462. Aug. 1941.) ECKERT

Howard R. Gaetz, *Wirtschaftliche Faktoren bei der Behandlung des Holzzellstoffes im Holländer.* Es wird die Entw. des modernen Holländerverf. beschrieben, bes. vom wirtschaftlichen Gesichtspunkt aus. (Paper Trade J. 112. Nr. 13. 30—34. 27/3. 1941.) ECKERT

C. D. DeMers und **H. D. Johnston,** *Einfluß des Walzendruckes bei Mahlholländern auf den Stoff.* Behandelt wird eine Vorr. zur Ermittlung des Walzendruckes auf die

Bodenplatte bei Mahlholländern. Diese Einrichtung gestattet, den Druck konstant zu halten. Ferner werden Angaben über den Einfl. des Druckes auf die Eigg. des Stoffes gemacht. (Paper Trade J. 112. Nr. 16. 33—35. 17/4. 1941.) Eckert

S. W. Martin und **W. R. Willets**, *Zurückhalten von Füllstoffen.* Es wurde versucht, den Vorgang des Zurückhaltens von Füllstoffen durch die Faser experimentell zu klären. In einem Syst., das nur aus Füllstoffen u. Fasern besteht, kann das Zurückhalten der ersteren durch die letzteren nicht auf koll.-chem. bzw. physikal. Grundlage beruhen, da beide Stoffe negativ geladen sind. Hier handelt es sich um einen rein mechan. Filtrationsvorgang, der von der Faserfläche u. von den aus den Fasern gebildeten Zwischenräumen abhängig ist. Alaun spaltet durch Hydrolyse positiv geladene Al-Ionen ab, die von der negativ geladenen Faser zurückgehalten werden. Durch Hinzufügung von H_2SO_4 wird die Menge des von der Faser zurückgehaltenen Al infolge Bldg. von lösl. Aluminiumsulfat vermindert. Beim Zusatz von $MgSO_4$ kann ein stärkeres Zurückhalten von Füllstoffen beobachtet werden, was jedoch nicht allein auf die flockende Wrkg. des Mg zurückzuführen ist. Harz hat nur wenig Einfl. auf das Zurückhalten der Füllstoffe. Alaun wirkt auf Harz scheinbar in der gleichen Weise wie auf Füllstoffe. Alkali, z. B. Soda, führt zu einer Herabsetzung, wahrscheinlich weil das positive Al durch das negative Hydroxyl beeinflußt wird. Durch Hinzufügung von Na-Aluminat wird der von der Faser zurückgehaltene Anteil an Al erhöht. Nach den Beobachtungen soll dies darauf beruhen, daß das bei der Einw. von Na-Aluminat auf Alaun sich bildende Al nicht den gleichen elektropositiven Charakter besitzt wie das, welches bei der Hydrolyse des Alauns entsteht. Synthet. Al wird ebenfalls von der Faserplatte zurückgehalten, ohne jedoch eine Zunahme erkennen zu lassen. Dies beruht wahrscheinlich darauf, daß es zwei Arten von Al gibt, eines aus der Hydrolyse des Alauns herrührend mit elektropositivem Charakter u. einer hohen Adsorptionskapazität für Fasern, ein anderes mit verschieden koll. Eigenschaften. Letzteres Al wird mechan. durch das Netzwerk der Faser zurückgehalten. Stärke ist ein negatives Koll. u. wird von der Faser nur in geringem Maße adsorbiert. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der Effekt auf einem Zusammenwirken von mechan. Filtration u. koll. Faktoren beruht. Wenn das Syst. nur aus Fasern u. Füllstoffen besteht, ist der Effekt rein mechan. Art, kommen jedoch noch andere Stoffe, wie z. B. Alaun hinzu, dann machen sich Kräfte koll. Natur geltend. (Paper Trade J. 110. Nr. 8. 111—17. 22/2. 1940.) Eckert

F. Camps-Campins, *Die Eigenschaften der Bindemittel in Beziehung zur Papieroberfläche.* Es werden die Porenstruktur einzelner Papiersorten miteinander verglichen u. die Wrkg. der Pressung besprochen. Die Unterss. haben ergeben, daß die Durchdringungseig. der Bindemittel von der Gestalt der Poren abhängig ist. Papier mit kleinen Poren erfordert eine andere Art von Bindemitteln als solches mit großen. Die Porengestalt ist maßgebend für das Haftvermögen des Bindemittels sowie für das Verh. einer feuchten Leimschicht beim Pressen. (Paper Trade J. 110. Nr. 8. 120—22. 22/2. 1940.) Eckert

Olga A. Smith, *Mikroflora auf dem Filz und im Schleim.* Es wurde die Mikroflora in Papierfabriken untersucht, vor allem diejenige auf Filzen, im Papierschleim, auf Papier u. Pappe. 39 Spielarten dieser Organismen sind von Filzen isoliert worden, von denen allerdings nur etwa die Hälfte den Filz angreift. Einige dieser Arten, die scheinbar in den Filzen allg. vorkommen, sind unter den üblichen Betriebsverhältnissen imstande, den Filz in einigen Tagen weitgehend zu schädigen. Es wurde in allen Fällen gefunden, daß Organismen, die Gelatine lösen (liquofy) auch Filz angreifen. 33 verschied. Arten konnten aus dem Schleim isoliert werden. Nur die Hälfte der Organismen, die im Schleim gefunden wurden, konnte auch auf dem Filz festgestellt werden. Die meisten von den Filzen usw. isolierten Organismen stellen weit verbreitete Formen dar, die auf den menschlichen Organismus ohne Einfl. sind. (Paper Trade J. 113. Nr. 16. 29—31. 16/10. 1941. Appleton, Wis., Inst. of Paper Chemistry.) Eckert

J. N. McGovern und **G. H. Chidester**, *Herstellung von Zellstoff aus Kiefernkernholz mit Calcium-, Magnesium- und Natronlauge und schwefeliger Säure.* Kernholz der Kiefer (Pinus taeda) wird nach einer $3^1/_2$monatlichen Lagerung in Schnitzelform gebracht u. zur Gewinnung von Zellstoff einer Behandlung mit Calcium(I)-, Magnesium(II)-, Natronlauge (III) u. schwefeliger Säure unterworfen. Der Herstellungsprozeß wurde in der Regel mit einer Natronlaugebehandlung abgeschlossen, seltener mit einer solchen mit I oder II. II nimmt bzgl. der Wirksamkeit eine Mittelstellung zwischen I u. III ein. Der Stoff von II erfordert eine stärkere Bleichung als der von I. Am günstigsten liegt in dieser Beziehung der Stoff aus III. Die Festigkeitseigg. der verschieden hergestellten Zellstoffe unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander. Ein weiterer Teil des Holzes wurde 6 Monate bei 95% relativer Luftfeuchtigkeit u. 40° F (4,4° C) gelagert u. dann

gleichfalls verkocht. Die hierbei erzielten Ergebnisse werden mit denjenigen aus luftgetrocknetem Holze verglichen. (Paper Trade J. 113. Nr. 16. 32—35. 16/10. 1941.) Eckert

—, *Die Plastizität der Kunstfasern.* Betrachtungen über das plast. Verh. von Kunstfasern gegenüber Druck bes. in feuchtem Zustande u. hoher Temp. u. dessen Auswrkg. auf kunstseidene Textilien beim Ausrüsten. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 88. 430. 429. 11/12. 1942.) Eckert

—, *Synthetische Fasern. Das Ansteigen der Kunstfasern und die Zunahme neuer synthetischer Fasern.* Kurze Angaben über die Produktion der Kunstfasern in Amerika. Überblick über die Herstellungsweise der Viscose-, Kupfer- u. Acetatfaser sowie der neueren synthet. Fasern, wie Nylon, Vinyon, Saran, Glasfasern usw. Ferner werden die Verwendung der synthet. Fasern sowie die Produktion u. die Kapazität in- u. ausländ. Unternehmungen erörtert. (Text. Colorist 63. 257—59 u. 271. April 1941.) Eckert

—, *Neues über synthetische Fasern.* Es wird der Druck auf Acetatkunstseide im Ätz- u. Überdruckverf. behandelt. Verbesserte Arbeitsweisen werden angegeben. — Mit der Beeinflussung der Farbaffinität von *Nylon* beschäftigen sich die weiteren Ausführungen. Nylon besitzt nur eine geringe Affinität für substantive Farbstoffe. Mit Hilfe kationakt. Seifen läßt sich jedoch das Aufziehvermögen wesentlich steigern. Als kationakt. Seifen werden Cetyltrimethylammoniumjodid, Cetylpyridiniumbromid, Octadecyloxymethylpyridiniumbromid u. Monostearyl-asymm.-diäthyläthylendiamin genannt. Entsprechende Beispiele sind angeführt. Die Faser läßt sich aber auch resistent gegen substantive Farbstoffe machen, indem man sie mit *Sapamin KW* behandelt. — Die Zerreißfestigkeit u. die Dehnbarkeit der Textilfasern läßt sich verbessern, wenn man diese einer Temp. bis zu 120° aussetzt. Löst man z. B. Erdnußprotein in Natronlauge, spinnt die viscose Lsg. in ein saures Fällbad ein, härtet die gewonnenen Fäden mit Formaldehyd, wäscht u. trocknet bei 30°, so erhält man ein Material, dessen Festigkeit 9,2 kg/qmm u. dessen Dehnung 68% beträgt. Die Faser wird dann 4 Stdn. auf 100° erhitzt u. dann für mehrere Stdn. einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt, wobei ein Feuchtigkeitsgeh. der Faser von 10—12% erzielt wird. Die Zerreißfestigkeit beträgt nunmehr 11,9 kg/qmm u. die Dehnbarkeit 80%. Weitere Beispiele werden angeführt. — Wie festgestellt worden ist, kann durch den Farbdruck eine Beeinträchtigung der Festigkeit viscosekunstseidener Gewebe verursacht werden. Beschädigungen dieser Art lassen sich durch Viscositätsbestimmungen ermitteln. (Silk and Rayon 18. 91—93. 95. Jan. 1944.) Eckert

G. J. Brabender, *Wasserdampfdurchlässigkeit.* Fortschrittsberichte des Prüfungskomitees der Techn. Gesellschaft der Zellstoff- und Papierindustrie. Es wird eine Standardmeth. zur Best. der Wasserdampfdurchlässigkeit von Papier u. dgl. beschrieben. Die Prüfung umfaßt zwei Untersuchungen. 1. Auf den Rand an der Innenseite eines kleinen Gefäßes wird das zu prüfende Papierblatt aufgelegt u. gut abgedichtet. Die Art der Abdichtung ist eingehend geschildert. Innerhalb des Gefäßes befindet sich ein hygroskop. Stoff, z. B. Magnesiumperchlorat, der in unmittelbarer Berührung mit dem Papierblatt steht. Die Aufbewahrung des Gefäßes erfolgt in einem temperatur- u. feuchtigkeitskonstanten Raum bei 21°. — 2. Das zur Durchführung der Unterss. verwendete Gefäß entspricht im großen u. ganzen dem oben angegebenen. Durchmesser der Probe 60 mm. An Stelle des $Mg(ClO_4)_2$ tritt W., dessen Oberfläche von der des eingespannten Papiers 25 mm entfernt sein soll. Wassertiefe 5 mm. Bestimmt wird die Gewichtszunahme bzw. -abnahme innerhalb 24 Stdn., u. zwar g pro qm. Die Genauigkeit beträgt ±10%. (Paper Trade J. 110. Nr. 18. 27—30. 2/5. 1940.) Eckert

T. A. Pascoe und Marian Fraser, *Anregung zu einer statistischen Methode zur Darstellung serienmäßiger Prüfungen.* An Hand prakt. Beispiele wird die Anwendbarkeit statist. Methoden bei der Durchführung u. Darst. serienweiser Analysen u. Unterss. gezeigt. (Paper Trade J. 112. Nr. 12. 39—44. 20/3. 1941.) Eckert

J. Klinger, *Kunstfaser unter dem Mikroskop.* Kurze allg. Ausführungen über die Mikroskopie der Kunstfasern, die durch einige Mikrophotographien unterstützt werden. (Silk J. Rayon Wld. 17. Nr. 193. 14—16. Juni 1940.) Eckert

—, *Prüfung gewebter Textilien.* Beitrag zur Standardisierung der Prüfmethoden. Sie umfassen die Ermittlung der Bruchfestigkeit, der Farbechtheit gegenüber Chlor, Reinigungsmitteln (naß u. trocken), Reib-, Wasch-, Licht- u. Schweißechtheit, Druckbeständigkeit (naß u. trocken), Schrumpfen beim Waschen u. Reinigen (trocken u. naß) sowie das Schieben von Garnen im Gewebe. (Text. Colorist 62. 227—30. 268. April 1941. 311—14. 323—25. Mai 1941.) Eckert

—, *Prüfung der Schrumpfung baumwollener und leinener Textilien durch Waschen.* Von der Brit. Wäscherei-Forschungsgesellschaft wurde festgelegt, daß ein Textilgut

beim Waschen nicht mehr als 0,7% oder $^1/_4$Zoll pro Yard schrumpfen soll. Das „Textile Institute" hat eine Standardmeth. zur Prüfung der Schrumpfung durch Waschen ausgearbeitet, deren genaue Einzelheiten, die sich auf Größe der Muster, Art u. Zus. der Waschflotte sowie Bedingungen des Wasch- u. Trockenprozesses beziehen, wiedergegeben werden. (Silk and Rayon **15**. 502. Aug. 1941.) Eckert

—, *Prüfung von Leinen für Staatsbedarf.* Allg. Richtlinien zur Prüfung von Leinen (Segeltuch). Beschrieben werden die Prüfungsmethoden für Farbechtheit, Festigkeit, Wasserdurchlässigkeit u. anderes mehr. (Text. Colorist **63**. 3444. Juni 1941.) Eckert

---

○ **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., **William Henry Bradshaw**, Richmond, Va., V. St. A., *Behandlung von Garn.* Man läßt feuchtes Garn kontinuierlich einen Trockenraum passieren, wobei man es ballonartig auftreibt. Beim Durchgang durch den Trockenraum erteilt man dem Garn einen Drall, den man ihm bei dem ballonartigen Auftreiben wieder nimmt. (**A. P. 2 340 577** vom 11/7. 1942, ausg. 1/2. 1944. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 1/2. 1944.) Probst

△ **Sylvania Industrial Corp.**, übert. von: **James A. Clark**, *Behandeln von Geweben.* Ein Gewebe wird mit einer alkal. Dispersion eines alkalilösl., in W. unlösl. Celluloseäthers u. eines alkalilösl. Harzes behandelt, u. sowohl Harz als auch Äther werden auf dem Gewebe koaguliert u. bilden so einen dauerhaften Überzug. (**Can. P. 425 220**, ausg. 23/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1550.) Raetz

○ **Celanese Corp. of America**, übert. von: **Arthur Lyem**, Cumberland, Md., V. St. A., *Ziereffekte auf Gewebe.* Auf einem Garne aus einem organ. Cellulosederiv. (I) enthaltenden Gewebe bringt man dem Muster entsprechend örtliche Schutzschichten aus wasserlösl. *Polyvinylalkohol* an u. unterwirft das Gewebe der Einw. eines flüchtigen nicht wss. Mediums, das auf die ungeschützten Garnteile aus I schrumpfend wirkt. (**A. P. 2 315 002** vom 15/5. 1941, ausg. 30/3. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 30/3. 1943.) Pankow

Hart Productions Ltd., London (Erfinder: **H. Meyer**), *Mehrschichtige Gewebe.* Man belegt oder imprägniert Gewebe oder Papier mit einem wasserunlösl., aber wasseraufnehmenden anorgan. Gel, bes. Kieselgel, u. behandelt dann mit einer Lsg. oder Dispersion eines thermoplast. synthet. Harzes oder chlorierten natürlichen oder synthet. Kautschuks, worauf schließlich in der Wärme mit einem oder 2 Geweben verpreßt wird. Das thermoplast. Harz soll einen Erweichungspunkt oberhalb 100° haben, doch darf dieser nicht so hoch liegen, daß beim Verpressen das Gewebe leidet. Als synthet. Harz eignet sich bes. Polyvinylharz. Die Harzlsg. enthält zweckmäßig etwas Plastifizierungsmittel. (**Schwed. P. 110 863** vom 9/4. 1943, ausg. 13/6. 1944. E. Prior. 9/4. 1942.) J. Schmidt

△ **Commercial Solvents Corp.**, übert. von: **Charles Bogin**, *Cellulosetriacetatüberzugsmasse.* Ein Lösungsm.-Gemisch, das nach dem Trocknen einen klaren Film von Cellulosetriacetat liefert, wird aus einem niedermol. Monochlornitroalkan (I) u. einem niedermol. aliphat. einwertigen Alkohol (II) hergestellt. I kann Nitrochlormethan, 1-Nitro-1-chlorpropan, 1-Nitro-1-chlorbutan, 1-Nitro-1-chlor-2-methylpropan oder eine ähnliche Verb. sein. II kann Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Propyl-, Butyl- oder ein ähnlicher Alkohol sein. Diese Lösungsm.-Gemische besitzen eine hohe Toleranz gegenüber Nitroparaffin-KW-stoffen, wie Nitromethan oder Nitroäthan, sowie auch gegenüber Bzl. u. Toluol. Beispielsweise wird eine Überzugsmasse hergestellt aus 10 g Cellulosetriacetat (enthaltend 61% CH_3COOH), je 100 ccm eines Lösungsm.-Gemisches aus 50 Raumteilen 1-Nitro-1-chlorpropan, 30 Raumteilen 1-Nitropropan u. 20 Raumteilen Äthylalkohol. Das Gemisch wird auf 70° F (21° C) erwärmt, um das Cellulosetriacetat vollständig aufzulösen. Bei Raum- oder höherer Temp. auf Glasplatten aufgetragen, liefert es einen klaren, zähen u. gegen W. widerstandsfähigen Film. (**A. P. 2 350 300**, ausg. 30/5. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1553.) Raetz

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Clarence A. Seyler, *Gestein, Mineral und Gefügebestandteil („maceral").* Eingehende Diskussion der in der Kohlenpetrographie in den USA. u. Großbritannien üblichen Nomenklatur, ausgehend von den von M. C. Stopes aufgestellten Definitionen. Die auf Grund der opt. Eigg. aufgestellte petrograph. Kohlenklassifikation stimmt ziemlich weitgehend mit der chem. Einteilung (auf Grund des H-Geh.) überein. (Fuel Sci. Pract. **22**. 46—48. März/April 1943.) Lecke

C. E. Marshall, *Nomenklatur in der Kohlenpetrographie.* Krit. Stellungnahme zu den Ausführungen von Seyler (vgl. vorst. Ref.). (Fuel Sci. Pract. **22.** 105—06. Juli/Aug. 1943.) Lecke

H. P. Greenwald, H. C. Howarth und **Irving Hartmann,** *Verhinderung von Kohlenstaubexplosionen in Kohlengruben. Salz als Ersatz für Gesteinsstaub.* In England wurde versucht, den Gesteinsstaub (Explosionsschutz im Kohlenbergbau vor Staubexplosionen) durch wirksamere Mittel zu ersetzen. Die Unterss. ergaben, daß die Stoffe in 2 Gruppen einteilbar sind. Die 1. umfaßt Stoffe, deren Aktivität in der Unterdrückung von Staubexplosionen proportional ihrer Kapazität bzgl. ihres Wärmeabsorptionsvermögens ist. Hierher gehören Tonschiefer, Gips, Kalkstein usw. Die 2. Gruppe, deren Glieder eine bedeutend höhere Aktivität zeigen, als ihre Wärmeabsorption erwarten läßt, enthält unter vielen anorgan. Verbb. bes. die Halogenverbb. der Alkalimetalle, hauptsächlich KCl u. NaCl. Diese letzteren sollen eine bes. günstige Inhibitorenwrkg. zeigen. Ein idealer Inhibitor verhindert das Freiwerden von Energie, anstatt die freigewordene Energie zu binden. Laboratoriumsverss. zeigten die Überlegenheit der Alkalihalogenide auch in Mischung mit Stoffen wie Tonschiefer. Vor ihrer prakt. Anwendung muß wegen ihrer stark hygroskop. Eigg. ausdrücklich vorläufig noch gewarnt werden. (Min. J. **210.** 579—80. 21/9. 1940.) Seehof

W. A. Kirkby, *Notizen über die neuere Entwicklung der Brennstofftechnik. Zweistufige Kohleverbrennung.* Kurze Angaben über die Zweistufenverbrennung von Brennstaub nach Szikla-Rozenik (Feuerungstechnik **1942.** 153), bei der glühender Koks aus einer Kammer in einer zweiten vergast wird. — Temp.-Messung. Hinweis auf einige neuere Veröffentlichungen über Grundlagen u. Technik der Temp.-Messung. — Verkokung südafrikanischer Kohlen. Mischungen verschiedener südafrikan. Kohlen geben brauchbare Hüttenkokse, die jedoch nicht ganz den brit. Mindestanforderungen entsprechen. — Thermisches Gewicht von Gasen. Der auf das Gewicht bezogene Heizwert von Gasen ist charakteristischer für die Brenneigg. als der auf das Vol. bezogene. Bes. brauchbar erscheint der reziproke Wert, das „therm. Gewicht". — Verhütung von Explosionen in Feuerungen. Zur Verhütung von Explosionen in Feuerungen muß nach Abreißen der Flamme die Brennstoffzufuhr sofort gestoppt werden. Automat. kann dies erfolgen, indem die elektr. Leitfähigkeit der Flamme zur Steuerung der Zufuhr ausgenutzt wird. (Fuel Sci. Pract. **22.** 81—82. Juli/Aug. 1943.) Lecke

R. Mayorças und **M. W. Thring,** *Benutzung von Radon zur Bestimmung des Gasstromes in Öfen.* Die zunächst in einem Windtunnel (Querschnitt 25·25 cm) durchgeführte Meth. ist die folgende: Eine Radonprobe von 20 Millicurie wurde in einem 350 Liter fassenden Gasbehälter mit Luft gemischt u. dieses Gemisch mit einer Geschwindigkeit von 0,15 Liter/Min. in die Mitte des Hauptgasstromes eingeführt, wobei die Vol.-Geschwindigkeit des letztern 4000 Liter/Min. betrug. Die Öffnung war derartig, daß das Radon-Luft-Gemisch dieselbe lineare Geschwindigkeit wie der Hauptgasstrom erhielt. Proben des Gasgemisches wurden dem Windtunnel durch Röhren entnommen, die an verschied. Stellen verschieden tief eingeführt waren. Von den entnommenen Gasproben wurde die Aktivität bestimmt. Die Versuchsergebnisse bei verschied. Drucken sind graph. wiedergegeben. Vorläufige Unterss. an einem Glasschmelzofen ergaben, daß die Meth. auch in der Industrie anwendbar ist. (Nature [London] **152.** 723—24. 18/12. 1943. London, British Coal Utilisation Res. Assoc., Exp. Stat.) Gottfried

—, *Konstruktion von Sprühdüsen.* Unterss. von S. M. Doble in der Forschungsabteilung der I. C. I. über die Kühlung von Feuerungsrosten u. über die Kohleaktivierung durch Besprühen mit Na_2CO_3-Lösung. (Engineering **159.** 21—23. 12/1. 1945.) Metzener

J. R. Rylands und **J. R. Jenkinson,** *Dichte Ablagerungen an Dampfkesselheizflächen.* (Vgl. C. **1945.** I. 332.) Theorien zur Erklärung der Bldg. von Ablagerungen an Heizflächen. Mängel aller Theorien. Herkunft der Schwefelverbindungen. Unters. der Ablagerungen. Löslichkeit verschied. Bestandteile. Verh. des Schwefeldioxyds. Verhältnisse bei den Kesseln von Kraftstationen. Bldg. von Stalagmiten. Verhältnisse bei Brennstaubfeuerungen. Vorbeugungsmaßnahmen zur Verhütung der Bldg. der dichten Ablagerungen. Einfl. auf die Konstruktion der Anlagen. Entfernung der Ablagerungen. (Inst. Fuel War Time Bull. **1944.** 193—200. Instn. mech. Engr., J. Proc. **151.** 291—93. Dez. 1944.) Schuster

J. C. Hogg, *Verschwelung von Lagerkohle.* Vortrag u. Diskussion über Fragen der Kohlenlagerung, u. a. Eignung der verschied. engl. Kohlensorten zur Lagerung, Einfl. der Lagerbedingungen, Kostenfragen. (Gas Wld. **112.** 331—32. 22/6. 1940.) Schulze

—, *Tieftemperaturverkokung. Verfahren, die für den deutschen Vierjahresplan in Betracht kommen.* Weitere Einzelheiten zu den deutschen Plänen (Chem. Age 17/10. 1942) über die Entw. der Tieftemp.-Verkokung von Stein- u. Braunkohle: Behandlung der Teere durch Hochdruckhydrierung, durch Extraktion mit spezif. Lösungsmitteln oder durch Dest., während die Crackverff. weniger Bedeutung zu haben scheinen. (Chem. Age 47. 467. 28/11. 1942.) Metzener

F. Cooke, *Gewinnung von raffiniertem Teer und Teerölen durch fraktionierte Kondensation.* Vortrag. Die heißen Ofengase werden durch Einspritzen von im Kreislauf geführtem Ammoniakwasser gekühlt. Das schräg abwärts geneigte Ableitungsrohr mündet in ein senkrechtes Hauptrohr, in dessen unterem Verschlußtopf sich die Umlauffl. u. das Teerraffinat sammeln. Das noch leichtere Teerdämpfe enthaltende Gas strömt mit 80—120° durch Vorkühler, Exhauster, Teerabscheider, Endkühler u. Skrubber. Der aus dem Verschlußtopf gepumpte schwere Teer wird in einem Absetztank mit Dampf gewaschen u. läuft nach dem Absetzen durch dampfbeheizte Trockner in Mischtanks. Die aus dem Absetztank überlaufende Sprühfl. kehrt in den Kreislauf zurück. — Abbildung. — Diskussion. (Gas Wld. 114. Nr. 2952. Coking Sect. 11—14. 1/3. 1941.) Schulze

—, *Verwendung von Teer als Brennstoff.* Teer konnte an Stelle von Öl mit befriedigendem Ergebnis zur Beheizung von Dampfkesseln verwendet werden, nachdem die bekannten, mit Dampf oder Luft als Zerstäubungsmittel arbeitenden Ölbrenner durch gewisse Dimensionsänderungen dem anderen Stoff angepaßt waren. Durch ihren Geh. an freiem Kohlenstoff gibt die Teerflamme anscheinend mehr strahlende Hitze ab. (Gas Wld. 113. 186—87. 9/11. 1941. Melbourne, Metropolitan Gas Co.) Schulze

C. H. Fisher, Abner Eisner, Loyal Clarke, M. L. Fein und **H. H. Storch,** *Kinetik von Wasserstoffaufnahme, Sauerstoffabgabe und Verflüssigung bei der Kohlehydrierung; Einfluß der Kohlequalität.* II. Mitt. (I. vgl. C. 1940. I. 3604.) Verss. zur Ermittelung des Verhältnisanteils der verschied. bei der Kohlehydrierung vorkommenden Rkk., weitergeführt als Unterss. über den Einfl., der verschied. Kohlesorten auf die Anteilsgrößen von Wasserstoffaufnahme, Sauerstoffabgabe u. Verflüssigung, wurden erstreckt auf: Cellulose 44,4(%) C, 49,4 O; Holz 51,8 C, 41,8 O; Torf 55,5 C, 37,3 O; Braunkohle 59,8 C, 33,2 O; Lignin 66,2 C, 27,6 O; bituminöse Kohle 90,6 C, 2,5 O. 100 (g) des Untersuchungsmaterials, 100 Tetrahydronaphthalin, 1 Stannosulfid werden in eine Bombe aus rostfreiem Stahl von 1,2 Liter Inhalt gebracht, die nach Ausblasen der Luft mit Wasserstoff von 70,3 atü bei 20° gefüllt, dann rotierend während 1,5 Stdn. auf 400° erhitzt u. bis zu 3 Stdn. hierbei gehalten wird. Die auf Raumtemp. abgekühlten Gase werden durch verd. H_2SO_4, Na(OH) u. einen nassen Gasmesser geschickt, Proben davon nach Orsat analysiert. Die Bombe wird noch 2 oder 3mal mit Wasserstoff von 70,3 atü gefüllt u. je 3 Stdn. auf 400° erhitzt. Die fl. u. festen Prodd. werden durch Zentrifugieren getrennt u. die fl. Anteile bis 220° abdestilliert. Die hauptsächlich aus Tetrahydronaphthalin bestehende Fraktion von 150—220° wurde auf Teersäuren, Basen, Ölefine u. aromat. Bestandteile, der teerartige Rückstand auf Asche, C, H, N, S u. O analysiert. — Bei allen Proben erfolgt bereits in den ersten Stdn. der Hydrierung fast vollständige Verflüssigung u. Sauerstoffentfernung. Trotz der großen Unterschiede im Sauerstoffgeh. ist bei allen Proben die Wasserstoffaufnahme ungefähr gleich (3—6%). Die Vermutung, daß bei Hydrierung geringwertiger Brennstoffe wegen ihres hohen O-Geh. ein beträchtlicher H_2-Verlust durch Wasserbldg. eintritt, trifft nicht zu, da der O größtenteils als CO_2 u. CO entweicht. Die Teerausbeute steigt mit dem C-Geh. der Proben; die Ausbeute an Phenolen (bis Kp. 220°) steigt bis zu einem C-Geh. von 65% u. fällt danach wieder ab. Der Anfall an W., Gesamtgasen, CO_2 u. CO nimmt ab mit ansteigendem C-Gehalt. (Fuel Sci. Pract. 20. 5—13. Jan. 1941.) Schulze

W. V. Howard, *Die Ölfelderforschung benutzt viele Wissenschaften.* Die 1940 erfolgte Einführung des Massenspektrographen zur Auffindung u. Analyse von Spuren gasförmiger KW-stoffe u. radioaktiver Methoden zur Bohrlochunters. veranlaßt den Vf. zu allg. Betrachtungen über die Wissenschaft an sich sowie zur Erläuterung der physikal. Grundlagen der genannten Methoden. (Oil Gas J. 38. Nr. 44. 23, 98, 99. 14/3. 1940.) Lecke

D. H. Stormont, *Fortschritte in den Bodenanalysenmethoden.* Analog wie die Mikropaläontologie gegenüber der Unters. makroskop. Fossilien erhebliche Fortschritte brachte, gestattet die genaue chem. Bodenanalyse tiefere u. genauere Einblicke in die Untergrundverhältnisse als die Beschränkung auf grob sichtbare Austritte von Öl u. Gas. Etwa 4 Analysen pro Meile von Bodenproben aus 5—7 Fuß Tiefe auf gasförmige,

l. u. feste KW-stoffe geben ein gutes Bild von der Lage der Antiklinalen. (Oil Gas J. 38. Nr. 18. 52—53. 14/9. 1939.) Lecke

M. E. Kelly, *Fortschritte in der Erdöltechnologie. Bohrlochuntersuchung.* Hinweis auf Unters. von Bohrlöchern mit Hilfe elektr. Sonden durch Messung des Widerstandes der Schichten oder der sich in verschied. Höhen ausbildenden Potentiale, die ein Maß für die Gesteinsdurchlässigkeit sind. Die Messung der Radioaktivität gibt selbst in verrohrten u. zementierten Bohrlöchern Hinweise auf die Natur des umgebenden Gesteins. Diese Messungen werden häufig zusammen mit einer Neutronenstrahlunters. durchgeführt, indem die durch Neutronen (aus Ra + Be) induzierte Radioaktivität gemessen wird, die bes. empfindlich auf Wasserstoff (H_2O oder KW-stoffe) anspricht. (Fuel Sci. Pract. 22. 55—56. Mai/Juni 1943.) Lecke

H. R. Pierce, *Beziehungen zwischen Untersuchungen im Laboratorium und im Gelände über die Restölgewinnung.* Vf. ist der Meinung, daß über die Maßnahmen zur möglichst vollständigen Ausbeutung eines Öllagers zahlreiche falsche Anschauungen herrschen. So sei es ein Irrtum, daß Drosselung für die Ergiebigkeit vorteilhaft sei, daß ein zu starker Druckunterschied zwischen Druck- u. Fördersonde schädlich sei, daß man für einen ganzen Abschnitt typ. Kernproben gewinnen könne usw. Noch schlechter, ja wertlos sei die Unters. durch visuelle u. mkr. Prüfung, elektr. Leitfähigkeit, magnet. Prüfung usw. (Oil Gas J. 40. Nr. 8. 37—38. 3/7. 1941.) Lecke

J. W. Packie, *Destillationseinrichtungen in Erdölraffinerien.* Übersicht über die Bedeutung der Dest. in Raffinerien. Je nach der Aufgabe der Anlage: Abtrennung weniger reiner Bestandteile oder Gewinnung von Prodd. mit weitem Siedebereich ist der Aufbau grundsätzlich verschieden. Während Kolonnen für die erste Aufgabe genauestens berechnet werden, benutzt man für die Konstruktion der Kolonnen der zweiten Art wesentlich empir. Methoden. — Die Flash-Dest. wird eingehend besprochen u. an Rechenbeispielen erläutert. (Trans. Amer. Inst. chem. Engr. 37. 51—78. 25/2. 1941.) Lecke

—, *Bleihaltige Flugmotor-Brennstoffe.* Ein wichtiges Charakteristikum für die Leistungsgrenzen der verschied. fl. Motortreibstoffe bildet deren Bleiempfänglichkeit. Cattaneo u. Stanly (Shell Development Co.) benutzen, um statt der vagen Bezeichnungen wie „gering, mittelmäßig oder gut" vergleichbare Werte zu besitzen, die von Hebl, Rendel u. Garton (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 25. 187) begründete Methode. In einem ungleichförmig geteilten Netz mit schrägen divergierenden Ordinaten erscheinen die für die einzelnen Brennstoffe empir. gefundenen Beziehungen von Bleikonz. u. Octanzahl als gerade Linien, deren Neigungswinkel die jeweilige Bleiempfänglichkeit ausdrückt. Das Bedürfnis, Klopffestigkeitswerte über Octanzahl 100 festzustellen u. richtig auszudrücken, führte zu einer Erweiterung des Prinzips der vorst. gekennzeichneten graph. Tafeln. Die Bleiempfänglichkeit einer Reihe von Isooctangemischen mit abnehmenden n-Heptangehh., dargestellt in Form gerader Linien von zunehmender Steilheit, ermöglicht die Extrapolation einer für reines Isooctan geltenden Bleiempfänglichkeitslinie, deren Einteilung nach Bleikonzz. auf die über Octanzahl 100 hinaus verlängerte Ordinate übertragen wird. Diese Darst. veranschaulicht deutlich den großen Kraftgewinn durch verhältnismäßig kleine Zusätze von Tetraäthylblei. (Flight Aircraft Engr. 44. 262—64. 2/9. 1943.) Schulze

---

△ **Standard Oil Co. of Ohio,** übert. von: **Robert E. Burk** und **Everett C. Hughes,** *Katalysator für die Behandlung von Kohlenwasserstoffen.* Der Katalysator besteht aus einer Mischung von Cr- u. Al-Oxyden. Seine Herst. erfolgt durch Rk. eines Chromsalzes mit einer Lsg. eines Alkalialuminats in Ggw. von Acetationen. Der hierbei entstehende Nd. wird abgefiltert u. getrocknet. (A. P. 2 363 498, ausg. 28/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3422.) Hauswald

△ **Sinclair Refining Co.,** übert. von: **Richard O. Bender,** *Bleisulfid-Katalysator.* Ein inerter Trägerstoff von gleicher Teilchengröße, z. B. *Hochofenschlacke* oder *Carborundum,* wird mit einer wss. Lsg. von *Na-Metasilicat* benetzt u. mit *Bleiglätte* gemischt, worauf die Pb-Verb. in PbS übergeführt wird. Der Katalysator, der zur *Entfernung von S-Verbb. aus Gasolin* dient, wird durch Feuchtigkeit nicht angegriffen. (A. P. 2 376 223, ausg. 15/5. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. 39. [1945.] 3640.) Schwechten

○ **Standard Oil Development Co.,** Del., übert. von: **Robert W. Krebs** und **Edward W. Nicholson,** Baton Rouge, La., V. St. A., *Katalytische Umwandlung.* Bei der katalyt. Umwandlung von KW-stoff-Ölen in einer einen Katalysator enthaltenden Reaktionszone für eine bestimmte Zeit, nach der der Fluß der Öldämpfe unterbrochen wird u. durch die Reaktionszone ein inertes Reinigungsgas geleitet wird, verhindert man das während des Bedienens der Ventile für die Öldämpfe u. das Reinigungsgas auftretende Zurückbleiben eines hindernden Restes von Öldämpfen in der Reaktionszone dadurch,

daß man, wenn die Umwandlung ihrem Ende zugeht, das inerte Reinigungsgas mit den Öldämpfen noch während des Durchgangs durch die Reaktionszone mischt, dann die Zufuhr der Öldämpfe unterbricht, das inerte Reinigungsgas aber weiter durch die Reaktionszone leitet u. dabei die flüchtigen Bestandteile vom Katalysator in der Reaktionszone entfernt. (**A. P. 2 320 284** vom 23/8. 1939, ausg. 25/5. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 25/5. 1943.) Roick

○ **Tide Water Associated Oil Co.**, San Francisco, übert. von: **Herschel J. Hyde**, Associated, **Clare Remuth Viland**, Martinez, u. **Lionel S. Galstenin**, San Francisco, Calif., V. St. A., *Raffinieren von Kohlenwasserstoffgasen.* Man fraktioniert diese in eine C_3- u. eine C_4-Fraktion, entfernt aus der C_3-Fraktion mit Alkalilauge H_2S, aus der anderen mit Alkalilauge Mercaptane u. Carbonsäuren, worauf beide wieder vereinigt werden. Die Alkalilauge aus der leichten Raffinationsstufe wird durch Dest. wieder vom H_2S befreit u. erneut verwendet. (**A. P. 2 314 217** vom 10/5. 1940, ausg. 16/3. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit. States Patent Office vom 16/3. 1943.) J. Schmidt

△ **Standard Oil Co. of Indiana**, übert. von: **John T. Dickinson, Oliver Morfit** und **Leo J. van Orden**, *Fraktionieren von Schwerölen.* Das Fraktionieren u. Entasphaltieren von Erdölen, bes. Rückstandsölen, erfolgt durch eine Gegenstrombehandlung mit Propan, das im Verhältnis 4 bis 6: 1 dem Öl zugeführt wird. Die Bodentemp. der Fraktioniersäule beträgt annähernd 34—46° u. die Kopftemp. etwa 73—79°. Eine oder mehrere Zwischenfraktionen werden als Seitenstrom abgezogen u. getrennt bei einem solchen Propan-Öl-Verhältnis u. einer solchen Temp. behandelt, daß die ungewünschten Bestandteile abgetrennt u. zum Hauptgegenstromsyst. zurückgeführt werden. Von dem Übergehenden wird ein Teil oder alles in eine Kammer eingeführt, in der das Propan abgetrennt u. abgezogen wird. Das noch nicht von Propan hierbei befreite Öl kehrt über einen Erhitzer zum Kopf des Fraktionierturmes zurück oder wird zur Ölgewinnung abgezogen. Die Asphaltphase wird am unteren Ende des Fraktionierturmes abgezogen, mit weiteren Mengen an Propan vermischt u. in einem anderen Turm fraktioniert. Hierin beträgt die Temp. am Kopf 51° u. am Boden 34°. Das Verf., das mehrere Fraktionierstufen im kontinuierlichen Betrieb verwendet, vermeidet die bei den üblichen Destillationsmethoden auftretenden therm. Zersetzungen. (**A. P. 2 367 671**, ausg. 23/1. 1945. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3924.) Hauswald

△ **O. Keeling**, *Cracken in der Dampfphase.* Die Beschickung wird auf langem Weg auf die Verdampfungstemp. erhitzt. Das heiße Öl wird zur plötzlichen Verdampfung gebracht. Aus der gebildeten Mischung von Dampf u. unverdampftem Öl werden die Dämpfe entfernt u. durch eine Umwandlungszone zwecks Bldg. niedrigsd. KW-stoffe geleitet. Die gecrackten Dämpfe werden mit heißen Verbrennungsgasen vermischt, die in solchen Mengen zugesetzt werden, daß eine Temp. von über 520° in der resultierenden Mischung gewährleistet wird. In dieser zweiten Zone verbleibt die Mischung längere Zeit, um ein weiteres Cracken der KW-stoff-Dämpfe zu bewirken. Die Prodd. der zweiten Zone werden nach einer dritten Zone geleitet, in der das Verf. wiederholt wird. Die Prodd. der dritten Zone werden dephlegmiert u. die niedrigsd. KW-stoffe kondensiert. (**A. P. 2 363 532**, ausg. 28/11. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 3915.) Hauswald

△ **Gulf Oil Corp.**, übert. von: **Povl Ostergaard**, *Cracken von Kohlenwasserstoffölen.* Leuchtöl oder Kerosin werden am Kopf eines Absorbers eingeführt, in dessen unteren Teil Crackgase eingeleitet werden, die aus einer nachfolgenden Behandlung stammen. Das Öl absorbiert die Gase mit 2 u. 3 C-Atomen. Das angereicherte Öl wird nach einer Vorerhitzung bei einem Druck von 21—35 kg/qcm u. einer Temp. von 495—664° gecrackt. Die gecrackten Prodd. passieren einen Wärmeaustauscher u. gelangen in einen Verdampffraktionator, wo sie gekühlt u. entspannt werden. Die Fraktionen mit einem Kp. oberhalb des Leuchtöls werden hierbei kondensiert. Die unkondensierten Dämpfe kommen zu einem Kühler u. einer Fraktioniersäule, in der die Leuchtölbestandteile Butan u. Buten niedergeschlagen werden. Die Dämpfe dieser Kolonne gelangen dann in einen Separator, wo die weitere Kondensation stattfindet. Die Kondensate des Separators werden als Kühlmittel für die Fraktioniersäule verwendet. Die unkondensierten Gase gelangen zum Absorber, wo sie von dem frischen Öl ausgewaschen werden. Das aus der Fraktioniersäule stammende Kondensat wird in einer zweiten Crackeinrichtung unter den oben genannten Bedingungen gecrackt. Die Prodd. dieser zweiten Behandlung werden in gleicher Weise wie die Prodd. der ersten Crackung weiterbehandelt. Die Kondensate aus der Fraktionierung durch Verdampfung (Schwer- u. Teerfraktionen) werden teilweise zum Abkühlen der heißen aus den beiden Crackanlagen stammenden Prodd. verwendet. (**A. P. 2 358 184**, ausg. 12/9. 1944. Ref. nach Chem. Abstr. **39**. [1945.] 1752.) Hauswald