

# CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM  
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

GEGRÜNDET 1830

HERAUSGEBER: PROF. DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

## 1946

117. JAHRGANG

I. HALBJAHR · BAND I

SEITE 1—570

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN 1949

# Chemisches Zentralblatt

## *Nachlieferungsbände 1946*

Der für den Jahrgang 1946 zu erwartende Stoff — er besteht nicht nur aus der Literatur des Jahres 1946, sondern aus allem, was aus den bisher noch nicht erreichbaren Kriegsjahrgängen noch erfaßt werden muß — wird sehr umfangreich werden. Schon jetzt zeigt sich, daß wir mit vier Vierteljahresbänden, so wie wir sie für 1945 herausgebracht haben, nicht auskommen werden.

Aus diesem Grunde haben wir uns entschlossen, bei dem Jahrgang 1946 von der Einteilung in Vierteljahresbände abzusehen. Die Bände werden in zwangloser Folge als Bände 1, 2, 3 usw. des Jahrganges 1946 erscheinen und fortlaufend paginiert werden.

Bis jetzt liegen Manuskripte für etwa drei Bände druckreif vor, von denen der erste Anfang November 1949, der zweite Ende Dezember 1949 und der dritte im Februar 1950 erscheinen wird. Bisher können wir nur die Kosten für die beiden ersten Bände übersehen; die Preise sind:

1946/I. Halbjahr Band 1 ..... DM 46,—

1946/I. Halbjahr Band 2 ..... DM 48,—

*Bestellungen bitten wir, baldmöglichst aufzugeben*

A K A D E M I E - V E R L A G  
B E R L I N N W 7

# CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM  
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

GEGRÜNDET 1830

HERAUSGEBER: PROF. DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE

## 1946

117. JAHRGANG

I. HALBJAHR · BAND 1

SEITE 1—570

AKADEMIE-VERLAG GMBH · BERLIN 1949



P.52/46/1

P.88/61

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 5979 u. 6191; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Verlag: Akademie-Verlag G. m. b. H., Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 4269 18. Postscheckkonto: Berlin 350 21. Bestell- und Verlagsnummer dieses Bandes: 1007/117/I/Bd. 1. Bezugspreis: DM 46.—, Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber, Berlin. Druck: Deutsche Wertpapier-Druckerei, Leipzig. M 301. —  
Veröffentlicht unter der Lizenz-Nr. 196 der Sowjetischen Militärverwaltung in Deutschland.

# Chemisches Zentralblatt

1946. I. Halbjahr

Nr. 1/2

Band 1

## Geschichte der Chemie.

C. S. Gibson, *Auguste Béhal 1859—1941*. Nachruf auf den am 29. März 1859 in Lens geborenen u. am 2. Februar 1941 in Mennecey verstorbenen französ. Organiker AUGUSTE BÉHAL. (J. chem. Soc. [London] 1946. 1092—93. Nov.) 149.1

K. Ganapathi, *Satyendranath Chakravarti 1903—1945*. Nachruf auf den indischen Organiker S. CHAKRAVARTI, der u. a. auf dem Gebiete der Alkaloide arbeitete. Er wurde 1903 in Calcutta geboren u. starb am 28. August 1945. (J. chem. Soc. [London] 1946. 840. Sept.) 149.1

Joseph Reilly, *Augustus Edward Dixon 1860—1946*. Nachruf auf den Organiker A. E. DIXON, der mehr als 30 Jahre am Queen's College in Cork wirkte, u. Würdigung seiner wissenschaftlichen Leistungen. Er wurde am 2. Juni 1860 in Belfast geboren u. starb am 3. März 1946. (J. chem. Soc. [London] 1946. 840—42. Sept.) 149.1

J. Baddiley, *Arthur George Green 1864—1941*. Nachruf auf den englischen Organiker A. G. GREEN u. ausführliche Würdigung seiner wissenschaftlichen Lebensarbeit, die vor allem auf dem Gebiete der synthet. Farbstoffe lag. Er wurde 1864 in London geboren u. starb am 12. September 1941. (J. chem. Soc. [London] 1946. 842—52. Sept.) 149.1

Steward E. Harlet, *L. Chas. Raiford*. Nachruf auf den am 8. 1. 1944 verstorbenen Chemiker Prof. LENNIEL CHARLES RAIFORD an der Staats-Univ. Iowa, Leiter der Abteilung für organ. Chemie. (J. org. Chemistry 10. 87—95. März 1945.) 167.1

Václav Vilikovsky, *Die. Molkereiwirtschaft bei unseren Vorfahren*. Histor. über die Milchwirtschaft in Böhmen. (Mlekarské Listy 36. 62—63. 17/3. 1944.) 259.2

J. Gallotti, *Weben und Färben in Nordafrika*. Geschichtlicher Überblick über die Entw. der Weberei u. der Färberei in Marokko, Algier u. Tunis. (Text. Colorist 62. 161—64. März 1940; 237—39. 276. April 1940.) 140.2

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

K. Wirtz, *Die neuen Elemente Neptunium, Plutonium, Americium und Curium*. Kurzer zusammenfassender Bericht über amerikan. Arbeiten betreffend die Transurane. (Z. Naturforsch. 1. 543—44. Sept. 1946. Göttingen.) 194.12

W. Finke, *Das Periodische System der Elemente nach Quantenzahlen in flächenhafter Darstellung*. Vf. bringt zwei Entwürfe für das Period. Syst. in flächenhafter Darst. nach Quantenzahlen. In dem ersten Entwurf sind als Ordinaten die Hauptquantenzahlen u. als Abszissen die Nebenquantenzahlen angegeben, wobei auf den Abszissen als Unterteilung die magnetischen Nebenimpulsquantenzahlen aufgeführt sind. In dem zweiten Entwurf ist als Ordinate die Ordnungszahl  $Z$  von 1—92 gewählt u. dafür die Hauptquantenzahl gleichsam als Parameter geführt worden. Durch eine geeignete Linienführung werden auch hier die einzelnen Schalen  $K$  bis  $Q$  kenntlich gemacht. Der Entwurf entspricht dem bekannten Termschema, aus dem aus der Staffelung der Terme zu ersehen ist, in welcher Reihenfolge die einzelnen Elektronen angelagert werden. (Z. Physik 122. 230—32. 1944. Bremen.) 110.12

Edward P. Ney und John H. McQueen, *Eine massenspektrographische Untersuchung der Isotopen des Siliciums*. Mit Hilfe eines Massenspektrometers vom Typ NIER werden die relativen Häufigkeiten der Si-Isotopen gemessen. Untersucht wurde  $\text{SiF}_4$ -Dampf. Gefunden wurden die folgenden Häufigkeiten:  $^{28}\text{Si}$   $92,24 \pm 0,10$ ,  $^{29}\text{Si}$   $4,69 \pm 0,05$ ,  $^{30}\text{Si}$   $3,07 \pm 0,05$ . Seltener Isotopen wurden nicht gefunden. Es werden die folgenden oberen Grenzen für die Häufigkeiten relativ zu  $^{28}\text{Si}$  angegeben:  $^{25}\text{Si}$   $1/10.000$ ,  $^{26}\text{Si}$   $1/3000$ ,  $^{27}\text{Si}$   $1/10.000$ ,  $^{31}\text{Si}$   $1/20.000$ ,  $^{32}\text{Si}$   $1/50.000$  u.  $^{33}\text{Si}$   $1/50.000$ . Unter Benutzung von Packungsanteilen von  $\sim 4,86 \cdot 10^{-4}$  für  $^{28}\text{Si}$ ,  $\sim 4,54 \cdot 10^{-4}$  für  $^{29}\text{Si}$  u.  $\sim 5,79 \cdot 10^{-4}$  für  $^{30}\text{Si}$  erhält man als Umrechnungsfaktor zur Berechnung des chem. At.-Gew. 1,000275. Hiermit erhält man für Si ein At.-

Gew. von 28,087. (Physic. Rev. [2] 69. 41. 15/1. 1946. Charlottesville, Virginia, Univ.-Rouss Physical Labor.) 110.13

T. H. Pi, *Magnesiumionenquelle für einen Massenspektrographen hoher Intensität*. Mg-Ionen wurden durch Beschließen von Mg-Dampf mit Elektronen von Oxydkathoden erzeugt. Die Ionen wurden mittels einer elektrostat. Linse fokussiert u. durch eine magnet. Linse zu einem kleinen Fleck vereinigt. Es wurde ein Ionenstrom von 120  $\mu$ Amp erreicht bei guter Auflösl. der Isotope. (Physic. Rev. [2] 67. 65. 1/15. 1. 1945. California Inst. of Technology.) 194.13

Carl Wagner, *Über die Löslichkeit von Wasserstoff in Palladium-Legierungen*. Aus den Unterss. einer Reihe von Forschern ist bekannt, daß die Löslichkeit von  $H_2$  in Pd durch Ag-Zusatz bei 200° C. bei kleinen  $H_2$ -Drucken erheblich erhöht wird u. bei silberreichen Legierungen wieder auf sehr kleine Beträge abfällt. Ein gleiches Verh. wie bei Pd-Ag-Legierungen wurde bei Pd-B-Legierungen gegenüber  $H_2$  beobachtet. Es wird eine Deutung für diese Änderung der  $H_2$ -Löslichkeit gegeben, indem die Annahme eingeführt wird, daß das chem. Potential der Elektronen in der Legierung in erster Linie durch das Mengenverhältnis von Gitterbausteinen mit 45 Elektronen (= Pd<sup>+</sup>-Ionen) u. Gitterbausteinen mit 46 Elektronen (= Pd-Atome + Ag<sup>+</sup>-Ionen) bestimmt wird. Auf der gleichen Grundlage läßt sich auch die Erhöhung der Löslichkeit für  $H_2$  in Pd durch Zusatz von B deuten: Wahrscheinlich wird B analog dem  $H_2$  in Form von dreifach positiven B-Ionen auf Zwischengitterplätze in das Pd eingebaut. Je ein B-Atom gibt also die gleichen Umladungseffekte von Pd<sup>+</sup>-Ionen zu Pd-Atomen wie 3 Atome Wasserstoff. (Z. physik. Chem. 193. 407—16. Okt. 1944. Darmstadt, T. H., Eduard-Zintl-Inst. f. anorgan. u. physikal. Chemie.) 110.21

Je. Ja. Gorenbein, *Untersuchungen auf dem Gebiet konzentrierter Lösungen*. Vf. stellt die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen in konz. Lsgg. (über 0,2 mol) in nichtwss. Lösungsmitteln zusammen. Insbesondere die „anomale“ Leitfähigkeit, also die Steigerung der Leitfähigkeit (molekulare Leitfähigkeit  $\Lambda$ ) mit der Konz. im Bereich um 20—50%. Vf. schlägt vor, die Korrektur für die Viscosität der Lsg. vorzunehmen, also  $\Lambda_{\text{Korr}} = \Lambda_{\text{gem}} \cdot \eta_{\text{rel}}$ . Dann verschwinden die in der Konzentrationsabhängigkeit auftretenden Maxima, u. die korrigierte Kurve mündet in den korrigierten Wert für den geschmolzenen gelösten Stoff ein. Vf. führt die Steigerung von  $\Lambda$  auf die Bldg. von Aggregaten des gelösten Stoffes zurück, somit auf die Annäherung an den geschmolzenen Zustand des reinen Stoffes. Untersucht (zum Teil nach Literaturwerten):  $AlBr_3$  in Äthylbromid 2,4—70,6% u. 0, 10, 20° C;  $AlBr_3 \cdot SbBr_3$  in Äthylbromid, Bzl., Toluol bei 0, 10, 20, 30, 40° C u. 5,3—75,4%;  $CuBr \cdot AlBr_3$  in Toluol bei 0, 10, 20, 30, 40° C u. 8—64,8%;  $SbBr_3 \cdot AlBr_3$  in Nitrobenzol bei 10, 20, 30, 40, 50° C u. 3—64%;  $AgNO_3$  in  $H_2O$  bei 100° C u. 1,57—86,9%;  $AgTi(NO_3)_2$  bei 100° C u. 1,4—100% nach RABINOWITSCH (Z. physik. Chem. 99. [1921] 417);  $KBr \cdot AlBr_3$ ,  $ZnBr_2 \cdot AlBr_3$  u.  $SbBr_3 \cdot AlBr_3$  im geschmolzenen Zustande. Die Anomalien werden ausgeprägter bei Lösungsmitteln mit kleiner DE. Die Temperaturabhängigkeit wird weitgehend durch die Viscositätskorrektur erfasst. (Журнал Физической Химии. [J. phys. Chem.] 20. 881—94. 1946. Akad. d. Wiss. d. Ukrain. SSR., Inst. f. Chemie.) 177.21

I. W. Tananajew und E. N. Deitschman, *Physikalisch-chemische Analyse von Systemen. die analytische Bedeutung besitzen*. VI. Mitt. *Über Löslichkeiten (25°) im System  $FeF_2 \cdot HF \cdot H_2O$* . (V. vgl. C. 1947. 434.) Es wird das Salz  $FeF_3 \cdot 3H_2O$  dargestellt: 750 ccm 35% HF + 100 ccm W. werden in einer großen Pt-Schale mit 100 g Ferrum reductum versetzt, Perhydrol zugefügt, bis die Lsg. klar ist u. nicht mehr schäumt; dann heiß filtriert (gewöhnl. Papier im Pt-Trichter), eingedampft bis auf ein kleines Vol., über Nacht stehengelassen; die ausgeschiedenen blaßrosa Krystalle je 3 mal mit 1% ig. HF, A. u. Ae. gewaschen u. 1—2 Tage getrocknet. Das Salz wurde analysiert, wobei Fe nach ZIMMERMAN-REINHARDT bestimmt wurde (unter Zusatz von  $H_2BO_3$  zur Beseitigung der schädlichen Wrkg. der F-Ionen; zur gewichtsanalyt. Best. muß mit  $H_2SO_4$  das F abgeraucht werden). F wurde nach TANANAJEW (1932) bestimmt. Die Analysen bestätigten die obige Zusammensetzung. Die Wasserbest. ließ sich nicht glatt durchführen, bei 120° könnten die  $3H_2O$  entfernt sein, wahrscheinlicher jedoch ist, infolge teilweisen F-Verlustes, die Entstehung von  $Fe_2F_4O \cdot 2H_2O$ . Die Aufnahme eines Thermogramms mit KURNAKOWS automat. Pyrometer zeigte bei der therm. Zers. zwei bedeutende endotherme Effekte bei 120—155° u. 495—560°. Das Röntgenogramm ist demjenigen der Na- u. K-Fe-Doppelfluoride sehr unähnlich. Die wss. Lsg. des  $FeF_3 \cdot 3H_2O$  ist monatelang haltbar, auch erfährt das feste Salz keine Zers. an der Luft. — Die Löslichkeit des Syst.  $FeF_3 \cdot HF \cdot H_2O$  wurde bei 25° u. HF-Konzz. bis 71% HF unter ziemlichen Schwierigkeiten gemessen (Salz sehr hygroskop., raucht an der Luft, zerfällt Papier u. Glas). Hierbei wurde ein saures Salz

$\text{FeF}_3 \cdot 3\text{HF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  gefunden, das nur bei großem HF-Überschuß stabil ist (u. daher früher nicht gefunden wurde); unterhalb 46% HF ist nur  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  stabil. Die entsprechende Säure  $\text{H}_3\text{FeF}_6$  zerfällt hauptsächlich in  $\text{FeF}_3 + 3\text{HF}$ . (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 1018—28. 1946. Moskau, Inst. für organ., anorgan. u. analyt. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Analyt. Labor.) 261.21

**I. G. Ryss und E. Ja. Turchan**, *Über das Krystallisationsgleichgewicht in Lösungen von Zinnchlorür*. Um die beste Ausbeute bei der Krystallisation von  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu erreichen, ist möglichst starke Abkühlung u. eine gewisse Menge freier HCl in der Lsg. erforderlich. Tiefer als auf  $-5^\circ$  abzukühlen, empfiehlt sich nicht, da bei  $-6,8^\circ$  schon das Eutektikum Eis- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ausfällt. Am vorteilhaftesten ist es, im Winter auszukristallisieren, bei Temp. von  $0-10^\circ$  u. dem Verhältnis  $Z = \% \text{HCl}/\%$  freies W. = 0,13; im Sommer bei Temp. von  $15-25^\circ$  soll man bei  $Z = 0,19$  auskristallisieren. Bei Temp. über  $41^\circ$  erfolgt keine Ausscheidung, da  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dann schmilzt. Die Best. der  $\text{SnCl}_2$ -Menge in der Lsg. erfolgt am besten jodometr., die freie HCl wird genügend genau durch Titration der Summe ( $\text{HCl} + \text{SnCl}_2$ ) mit NaOH u. Phenolphthalein (gegen Ende der Titration langandauernd Kochen) u. Abzug der jodometr. bestimmten Menge ermittelt. Die Konz. der freien HCl bleibt (bei  $0-25^\circ$ ) fast konstant: 5,5—6% freie HCl bewirken die geringste Löslichkeit des  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die von ENGEL 1888—89 bestimmten Werte werden als ungenau bezeichnet (im Löslichkeitsminimum 3,35% HCl). (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 958—65. 1946. Dnjeppropetrowsk, Metallurg. Stalin-Inst. u. Uraler Kirow-Industrie-Inst.) 261.21

**E. Briner und H. Karbassi**, *Erzeugung von Ozon durch die ultraviolette Bestrahlung von komprimiertem oder flüssigem Sauerstoff mit einer Quecksilberdampf Lampe*. Es wurde die Erzeugung von Ozon durch die Bestrahlung von komprimiertem u. fl.  $\text{O}_2$  mit der gefilterten u. ungefilterten Strahlung einer Hg-Dampf Lampe untersucht. Bei gleicher Belichtungszeit nimmt die Ozonausbeute bei Kompression des  $\text{O}_2$  ab. Bei fl. u. gasförmigem  $\text{O}_2$  ist nur die Strahlung unterhalb 2200 Å wirksam, während komprimierter gasförmiger  $\text{O}_2$  die Wellenlängen unterhalb 2600 Å stark absorbiert. Keiner der bisher vorgeschlagenen Bildungsmechanismen des Ozons erklärt die Erscheinungen befriedigend. Vor allem die photochem. Dissoziation von  $\text{O}_2$  in zwei O-Atome muß durch eine Kettenrk. ergänzt werden, die von dem einen aktivierten O-Atom ausgeht. (Helv. chim. Acta 28. 496—509. 2/5. 1945. Genf, Univ.) 194.30

**E. Briner und H. Karbassi**, *Erzeugung von Ozon durch intermittierendes Ultraviolettl. Quecksilberdampf Lampe mit Unterbrechervorrichtung und Funke zwischen Zinkelektroden*. (Vgl. vorst. Ref.) Die von den Vff. gefundene Beschränkung der bei der photochem. Ozonbildg. wirksamen Quecksilberstrahlung auf Wellenlängen unterhalb 2200 Å steht im Widerspruch zu Resultaten von WARBURG, der die Ozonbildg. mit Zinkfunken den Wellenlängen bei 2530 Å zuschrieb. Um eine Erklärung des Unterschiedes zu geben, untersuchen Vff. die Ozonbildg. durch intermittierendes UV-Licht der Hg-Dampf Lampe u. durch Zinkfunkenlicht. In beiden Fällen ist wieder nur Licht unterhalb 2200 Å ozonbildend wirksam. Die Ozonausbeute wird durch die Intermittenz des Lichtes nicht beeinflusst. (Helv. chim. Acta 28. 1014—18. 1/8. 1945. Genf, Univ.) 194.30

**E. Briner und H. Karbassi**, *Beobachtungen über die Photolyse von  $\text{N}_2\text{O}$  im komprimierten Zustand*. Die Photolyse von  $\text{N}_2\text{O}$  bei Bestrahlung mit einer Hg-Dampf Lampe wurde bei Drucken von 5—40 at untersucht. Bei gleicher Belichtungsdauer nimmt die Menge der zers. Substanz mit wachsendem Druck ab. Die Rk. wird durch eine obere Grenze bestimmt, die mit wachsendem Druck abnimmt. Die wirksame Strahlung besteht aus den Linien 1942 u. 1849 Å. Die Quantenausbeute beträgt 142,4 Kcal. pro g-Molekül. Durch die Strahlung werden zwei gleichzeitige Prozesse bewirkt, nämlich Zerlegung von  $\text{N}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$  u. O sowie in NO u. N; die entstehenden Prodd. sind aktiviert. Die Wrkg. des Druckes erklärt sich als Desaktivierungsprozeß der  $\text{N}_2\text{O}$ -Moll., die durch die UV-Strahlung auf höhere Niveaus angeregt wurden. (Helv. chim. Acta 28. 1204—11. 15/10. 1945. Genf, Univ.) 194.30

**A. E. Badger und F. A. Hummel**, *Einfluß von ultraviolettem Licht auf Silber enthaltendes Glas*. Bestrahlt man farblose Silicatgläser, die geringe Mengen Ag enthalten, mit UV-Licht, so fällt das Ag in dem Glas aus, wenn man die Temp. des Glases auf ca.  $400^\circ$  hält. Das koll. Ag erzeugt ein bernsteinfarbenes Glas. Ohne Bestrahlung mit UV-Licht muß man das Glas erheblich höher erhitzen, um Färbung herbeizuführen. Es wurden weiter Verss. angestellt, um stehende Wellen in farblosen, Ag enthaltenden Gläsern zu erzeugen durch Erzeugen eines Pb-Spiegels auf der einen Seite einer polierten Glasscheibe, welche dann in einem Ofen auf ca.  $400^\circ$  erhitzt wurde. Die Scheibe wurde dann durch UV-

Licht bestrahlt, welches durch eine Öffnung des Ofens eintreten konnte. Wenn Ag an den Antiknoten der stehenden Wellen niedergeschlagen würde, dann hätte man erwarten können, daß das behandelte Glas das Hg-Spektr. reflektieren würde. Es wurde jedoch kein derartiges Resultat beobachtet. (Physic. Rev. [2] 68, 231. 1/15. 11. 1945. Urbana, Ill., Univ., Deptm. of Ceramic Engineering.) 110.30

Arthur Talbot Bawden, *Man's Physical Universe. A Survey of Physical Science for Colleges.* New York: Macmillan Co. 1943. (832 S. m. 321 Fig.) \$ 4.00.

L. Bergmann und C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik. Zum Gebrauch bei akademischen Vorlesungen und zum Selbststudium.* 2. u. 3. Aufl. Bd. 1. Mechanik, Akustik, Wärmelehre. Berlin: de Gruyter. 1945. (VIII + 622 S.) DM 20.—.

Max Born, *Experiment and Theory in Physics.* New York: Macmillan Co. (43 S.) \$ 0.75.

R. E. Burk and Oliver Grummitt, *Frontiers of Chemistry. Vol. II. Chemical Background for Engine Research.* New York: Interscience Pub. 1943. (297 S. m. Abb.) \$ 3.50.

R. E. Burk and Oliver Grummitt, *Frontiers of Chemistry, Vol. III. Advances in Nuclear Chemistry and Theoretical Organic Chemistry.* New York: Interscience Pub. 1945. (165 S. m. Fig.) \$ 3.50.

C. C. Clark, C. A. Johnson and L. M. Cockaday, *This Physical World. A College Course in Science.* New York: McGraw-Hill. 1941. (528 S. m. 269 Fig.) \$ 3.25.

C. E. Mendenhall, A. S. Eve, D. A. Keys and R. M. Sutton, *College Physics.* Boston: D. C. Heath and Co. 1944. (VI + 693 S. m. 597 Fig.) \$ 4.00.

Henry A. Perkins, *College Physics.* New York: Prentice-Hall, Inc. 1943. (802 S. m. 595 Fig.) \$ 6.00.

### A<sub>1</sub>. Aufbau der Materie.

F. W. Warburton, *Bemerkung über magnetische Kräfte, die von Geschwindigkeit und Beschleunigung abhängen.* Aus der allg. LAGRANGESchen Gleichung wird die Wechselwrkg. zwischen zwei Ladungen berechnet. Es ergibt sich eine period. Störung des Elektrons in seiner Bahn von der Größenordnung 1—10% der angelegten Magnetisierungskraft. Der Faktor, der die Geschwindigkeit der einen u. die Beschleunigung der anderen Ladung enthält, führt auf die Vermutung, daß örtliche Schwankungen der auf nicht zirkulare Bahnen ausgeübten Kraft verantwortlich sind für die Änderung der Magnetisierung von Nickel, wie sie PERKINS gefunden hat u. die sich mit der Geschwindigkeit oder der Beschleunigung der Leitungselektronen umkehrt. (Physic. Rev. [2] 69, 49—50. 1/15. 1. 1946. Kentucky, Univ.) 194.78

G. Blass, *Materieerzeugung in einem homogenen, zeitlich veränderlichen elektrischen Feld.* In einem elektr. Feld, welches durch zeitliche Veränderung eines homogenen Vektorpotentials  $A$  entsteht, gibt es für skalare u. spinorielle Materie im klassisch-anschaulichen Wellenbild induzierte Materieerzeugung. In der quantisierten Theorie findet spontane Materieerzeugung statt. (Z. Physik 122, 163—91. 1944. Leipzig, Univ.) 110.78

A. Pais, *Die Theorie des Elektrons und des Nucleons.* Die klass. LORENTZsche Theorie des punktförmigen Elektrons führt auf eine unendliche Selbstenergie des Elektrons; ähnliche Schwierigkeiten bestehen in der Quantentheorie. In der Wellenmechanik ist die Selbstenergie des Quantums ( $W$ ) eine Funktion der Masse. Um die Divergenzschwierigkeiten in der Feldquantentheorie für Elektronen u. Nucleonen zu überwinden, wendet Vf. eine Meth. an, die auf der Annahme beruht, daß diese Elementarteilchen die Quellen von Feldern sind, deren Beiträge zur unendlichen Selbstenergie sich gegenseitig kompensieren. Diese Idee läßt sich nicht auf eine Partikel-, sondern bloß auf eine Löchertheorie anwenden. Für das Elektron ist  $W$  eine Störung im Vgl. zu  $mc^2$ . Bei den Nucleonen sind alle Selbstenergien des Quantenfeldes Störungen im Vgl. zu den entsprechenden mechan. Massen. — Für das Wasserstoffatom wird ein neuer Ausdruck des COULOMBSchen Potentials erhalten, aus dem eine Formel für die Feinstruktur folgt. (Physic. Rev. [2] 68, 227—28. 1/15. 11. 1945. Utrecht, Univ.) 194.81

W. E. Ogle und P. Gerald Kruger, *Bildung von Elektronenpaaren im Feld eines Elektrons.* Es wird über die Beobachtung von Elektronenpaaren, die sich im Felde eines Elektrons bilden, berichtet. Die Triplets wurden in einer Nebelkammer photographiert, die mit  $\gamma$ -Strahlen von radioakt. Na bestrahlt wurde. Die Ausmessung der Spuren der Triplets ergab, daß Energie u. Impuls bei dem Prozeß erhalten bleiben. Einige Nebelkammeraufnahmen sind reproduziert. (Physic. Rev. [2] 67, 282—85. 1/15. 5. 1945. Urbana, Ill., Univ.) 194.81

Ss. I. Pekar, *Die Methode der effektiven Masse des Elektrons im Krystall.* Ausgehend von der SCHRÖDINGER-Gleichung für ein Elektron in einem elektr. Felde mit period. Potential, betrachtet Vf. die Bewegung des Elektrons in diesem Felde. Das Potential kann zerlegt werden in ein period. oscillierendes vom Typus des Potentials im Krystall,



u. ein Potential mit stetigem Gang, das sich wenig verändert in einer Entfernung von der Ordnung der Periode des 1. Potentials. Die Meth. besteht in der Einführung einer effektiven Masse, es werden ihre Anwendungsmöglichkeiten gekennzeichnet. Die Meth. ermöglicht es, bei der Lsg. der Aufgabe den period. Teil des Potentials außer acht zu lassen. Die Aufgabe, die Bewegung des Elektrons im period. Felde zu untersuchen, wird in 2 Grenzfällen betrachtet: dem Fall der stark gebundenen u. dem der fast freien Elektronen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 16. 933—36. 1946. Physikal. Inst. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) 261.81

**Wayne E. Hazen**, *Die relativistische Zunahme der Ionisation durch Elektronen und Mesotronen hoher Energie*. Die Ionisation durch Elektronen u. Mesotronen wurde durch Nebeltropfenzählung in diffusen Spuren, die in einer WILSON-Kammer photographiert wurden, bestimmt. Unsicherheiten in der Kondensationsausbeute u. der Krümmung bringen wahrscheinlich keine großen Fehler mit sich. Die relativist. Zunahme der Ionisation durch Elektronen stimmt mit der Theorie überein, doch ist die mittlere Ionisation aller durchdringenden Teilchen geringer, als für reine Mesotronenstrahlung berechnet wurde. Die Minimalionisierung durch ein einfach geladenes Teilchen ist 38 Ionenpaare pro cm in trockener Luft bei Normalbedingungen, wenn Energieübertragungen von mehr als 600 eV ausgeschlossen werden. (Physic. Rev. [2] 67. 269—72. 1/15.5. 1945. Berkeley, California Univ.) 194.81

**Arthur E. Ruark**, *Positronium*. Bereits 1937 hatte Vf. die Vermutung geäußert, daß ein instabiles Atom, das aus einem Positron u. einem Elektron zusammengesetzt ist, existieren könnte, u. zwar in Mengen, welche genügend sein müßten zum spektroskop. Nachweis. Es wird hierfür der Name „Positronium“ vorgeschlagen. Das Spektr. würde Linien haben mit Wellenlängen, welche zweimal so groß sind wie die des Wasserstoffs. Die erste Linie der LYMAN-Serie würde bei 2430 Å liegen, u. die BALMER-Serien würden wie folgt verteilt sein: 13 126 Å, 9722 Å, 8680 Å usw. bis zur Grenze bei 7290 Å. Es besteht die Möglichkeit, daß Positronen aus kosm. Strahlung bei ihrem Durchgang durch Nebelmaterie großer Dicke dieses Spektr. anregen könnten. In den Infrarotspektren von planetar. Nebeln konnte aber bis jetzt keine entsprechende Linie entdeckt werden. Da jetzt die Möglichkeit besteht, mit Hilfe des Betatrons starke Positronenstrahlen zu erzeugen, lenkt Vf. erneut die Aufmerksamkeit auf das Positronium u. gibt einige Eigg. an. Der BOHRsche Radius ist doppelt so groß wie der des Wasserstoffs. Die angenäherten Wellenfunktionen sind die des Wasserstoffs mit verdoppeltem BOHRschen Radius. Bei der Diskussion des Wasserstoffs kann man das magnet. Moment des Protons vernachlässigen, da sein Einfl. auf das Spektr. gering ist. Bei der Diskussion der Feinstruktur des Positroniums müssen dagegen die Spins beider Teilchen berücksichtigt werden; es existieren sowohl Singlett- wie Triplettzustände. Alle Zustände jedoch werden verbreitert sein wegen der großen Vernichtungswahrscheinlichkeit. Keine der diskreten Zustände sind durch das Prinzip von PAULI ausgeschlossen. Zur eventuellen Erzeugung des Linienspektr. des Positroniums müßte man einen intensiven Strahl von Positronen durch ein Gas mit niedriger Atomzahl, bes. He, treten lassen. Zur Erhöhung der spektralen Intensität würde sich Arbeiten bei hohen Drucken empfehlen. (Physic. Rev. [2] 68. 278. 1/15.12. 1945. Anacostia, D. C., Naval Research Labor., Office of Research and Inventions.) 110.82

**R. D. O'Neal und G. Scharff-Goldhaber**, *Bestimmung absoluter Neutronenintensitäten*. Vff. entwickeln eine Meth. zur Messung der Zahl der von einer Quelle emittierten Neutronen u. benutzen sie zur Best. der Emission eines Standards von 100 mg Radium, das von 85 g Berylliummetall umgeben ist. Das Verf. besteht in 2 Schritten: 1. Best. des Verhältnisses der Zahl der Neutronen, die eine Lsg. von MnSO<sub>4</sub> mit u. ohne Anwesenheit eines Absorbers (bestehend aus Mn-Pulver) aktiviert. 2. Best. der Zahl der Neutronen, die vom Absorber in der Zeiteinheit eingefangen werden. Die spezif. Aktivität der Mn-Prob. wurde mit der einer definierten Menge feingepulverten U-Metalls verglichen. Zur Berechnung wurde die Zahl der pro Sek. zerfallenden JX<sub>2</sub>-Kerne pro g Uran zu 12220 angenommen. (Physic. Rev. [2] 69. 368. 1/15.4. 1946. Urbana, Ill., Univ.) 194.82

**G. R. Gamertsfelder und M. Goldhaber**, *Ein reproduzierbarer Neutronenstandard*. (Vgl. vorst. Ref.) Der von den Vff. entwickelte Neutronenstandard besteht aus 100 mg Radium, das in einem Glasrohr eingeschlossen u. von einem Rohr aus Monelmetall (mit 1 mm Wandstärke, 4,85 mm äußerem Durchmesser u. 2 cm Länge) umgeben ist. Von dieser Strahlenquelle wurde ein zylindr. Berylliumblock von 1,5 in. Höhe u. 1,5 in. Durchmesser bestrahlt. Die absol. Neutronenintensität wurde nach dem von O'NEAL u. SCHARFF-GOLDHABER (vgl. vorst. Ref.) angegebenen Verf. bestimmt. Sie beträgt  $(8,6 \pm 0,8) \cdot 10^4$  Neutronen pro Sekunde. Der „reproduzierbare Neutronenstandard“ emittiert  $62 \pm 7$  Neutronen pro Millicurie Ra pro Sekunde. In einer Tabelle wird die relative

Neutronenintensität des Standards in Abhängigkeit vom Abstand zwischen der Strahlenquelle u. der Oberfläche des Be-Zylinders angegeben. (Physic. Rev. [2] 69. 368—69. 1/15.4. 1946. Urbana, Ill., Univ.) 194.82

**David C. Grahame**, *Resonanzstreuung schneller Neutronen*. Einige experimentelle Tatsachen der Streuung schneller Neutronen an Atomkernen sind nach der bisherigen Theorie nicht deutbar. Vf. zeigt eine mögliche Änderung der Theorie zur Erklärung der Beobachtungen. Die hier entwickelte Theorie ist eine Erweiterung der Annahme von GRAHAME u. SEABORG (Physic. Rev. [2] 53. [1938.] 799; C. 1938. II. 2229), nach der das gestreute Neutron von dem streuenden Kern zeitweise unter Bldg. eines angeregten Zwischenkernzustandes absorbiert u. dann wieder emittiert wird. Das Neutron soll dabei nur mit den nächst benachbarten Kernteilchen reagieren, woraus weit getrennte Energieniveaus des Kernes folgen. Dies führt zu unelast. isotropen Streuungen mit geringem Energieverlust. Verteilt sich dagegen die Energie auf den Gesamtkern, so resultiert unelast. Streuung mit großem Energieverlust oder irgendeine andere Kernumwandlung. Bei alle diesen Prozessen spielen Resonanzerscheinungen eine Rolle. (Physic. Rev. [2] 69. 369—70. 1/15.4. 1946. Amherst, Mass., Amherst College.) 194.82

**Paul C. Aebersold und Gladys A. Anslow**, *Die Energieabsorption schneller Neutronen in Gasen, Wänden und Geweben*. Die Ionisation, die ein abgeblendeter Strahl schneller Neutronen hervorruft, wird gemessen. Die  $\gamma$ -Strahlen, die durch Zusammenstöße der Neutronen mit verschiedenen H- u. nicht-H-haltigen Gasen bei Drucken zwischen 3 mm u. 3 at entstehen oder bei Zusammenstößen in verschiedenen H- u. nicht-H-haltigen Wandmaterialien ausgestrahlt werden, werden dabei abgeschirmt. Die Ionisation wird in Ionisationskammern von 3 verschied. Typen gemessen: Type I: große Kammer mit gasgleichen Wänden, die Ionisation wird durch den „Gas-Effekt“ gekennzeichnet; Type II: sehr kleine Kammer mit Wänden aus C, Messing, Cd, Sn, Pb, Bakelit, Bernstein, („Fingerhut“-Kammer) oder zylindr. Kammer mit Wänden aus C u. Celluloid, „effektives“ Vol. 2,15 cm, mit „Wand-Effekt“ für die Ionisation; Type III: Zwischengröße von gemischtem Effekt. In den großen Kammern sind die ionisierenden Partikel zurückprallende Gaskerne. Die Protonen u. H-haltigen Gase geben einen Teil ihrer Energie an die Wände ab, bei gewöhnlichen Drucken; ihre Ionisationsdruckkurven erscheinen parabol., verlaufen jedoch linear bei höheren Drucken, übereinstimmend mit theoret. Voraussagen. Dieselben Kurven für nicht H-haltige Gase sind linear, ausgenommen bei niedrigem Druck. Der Beginn des linearen Verlaufs weist auf die Maximalwerte der Energie der zurückprallenden Kerne u. zeigt, daß im angewandten 37 Zoll BERKELEY-Cyclotron Neutronen mit 5 MeV vorherrschen. Die Neigung der linearen Teile der *i-p*-Kurven ermöglicht, die Energiequote  $E_i$  zu berechnen, mit welcher die Energie vom Neutron auf die Kernteile des Gases übertragen werden. Die Ionisationsenergie der  $\gamma$ -Strahlen in Schirm, Kollimator- u. Kammerwänden, betrug nur 1% in H-Gasen, 2—6% in den anderen. Aus der Energieübertragungsquote u. dem Neutronenenergiestrom wird der Mittelwert des n-p-Wirkungsquerschnittes für die Neutronenenergieverteilung des Strahles berechnet u. die unteren Grenzen der analyt. Wirkungsquerschnitte anderer Kerne bestimmt. Die Werte enthalten sowohl die aus der Streuung als auch die aus der Neutronenabsorption mit drauffolgendem Zerfall abgeleiteten Wirkungsquerschnitte. In den Kleinkammern (Type II) entsteht Ionisation hauptsächlich durch Rückstoßkerne der Wand. Für schwerere Kerne werden die Energiebeträge durch die Grenzdrucke in den *i-p*-Kurven aufgezeigt. Der  $\gamma$ -Strahlen-Anteil ist höher als in den großen Kammern. Der Neutronenabprall von den nicht-H-Wänden ist vom Wandmaterial praktisch unabhängig, sein überschüssiger Betrag bei H-Wänden ist dem Protonengeh. proportional. Aus den  $E_i$ -Beträgen (gemessen in den großen Kammern) werden die absorbierten Energien biolog. Gewebe gemessen, die Beträge in kleinen Kammern vorausgerechnet u. die Gewebeabsorption der Absorption von Bernstein etwa gleich gefunden. Endlich wird die relative Absorption der Röntgenstrahlen- u. Neutronenenergie verglichen u. auf deren Bedeutung bei Disproportionierungsrkk. verwiesen. (Physic. Rev. [2] 69. 1—21. 1/15.1. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California, Deptm. of Physics, Radiation Labor.) 261.82

**C. O. Muehlhause**, *Eine Methode zur Messung des Gesamtwirkungsquerschnitts für Neutronen niederer Energie*. Die Meth. beruht auf der von GOLDHABER u. O NEAL (C. 1943. I. 247) beobachteten Verlangsamung (slowing down) der Neutronen mit niedriger Energie. Benutzt wurden Photoneutronen von  $RdTh + D_2O$  (220 keV). (Physic. Rev. [2] 63. 60. 1/15.1. 1943. Chicago, Ill., Univ.) 110.82

**H. S. Sommers jr. und R. Sherr**, *Aktivität von  $^{16}N$  und  $^6He$* . Aus Messungen mit dem GEIGER-Zählrohr ergab sich für  $^{16}N$  eine Lebensdauer von  $7,3 \pm 0,3$  Sekunden. Beobachtungen mit der Nebelkamera sowie Absorptionsmessungen ergaben das Vorhandensein

von  $\gamma$ -Strahlen mit einer Energie von mehr als 5 MeV. Die maximale Elektronenenergie des Zerfalls wird mit  $10 \pm 0,5$  MeV angegeben. Aus den Elektronenabsorptionskurven ergab sich, daß das  $\beta$ -Spektr. sehr komplex ist u. eine weichere Komponente besitzt mit einem Endpunkt von ca. 4 MeV, was einem Zerfall in einen angeregten Zustand von  $^{190}\text{O}$  im Gebiet von 6 MeV entspricht. — Die Lebensdauer von  $^6\text{He}$  wurde zu  $0,85 \pm 0,05$  Sek. u. sein Endpunkt zu  $3,5 \pm 0,6$  MeV bestimmt. (Physic. Rev. [2] 69. 21—30. 1/15. 1. 1946. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Jefferson Physical Labor.) 110.85

Carl T. Hibdon, M. L. Pool und J. D. Kurbatov, *Radioaktives Scandium. I.* W. W. ALKE (Physic. Rev. [2] 57. [1940.] 163; C. 1940. I. 3366) hatte von einem radioakt. Sc-Isotop  $^{42}\text{Sc}$  mit einer Halbwertszeit von 13,4 Tagen berichtet, das er durch die Rkk.  $^{39}\text{K}$  ( $\alpha$ , n) u.  $^{40}\text{Ca}$  ( $\alpha$ , d) erhalten hatte. Vff. gelang es nicht, die Existenz dieses Isotops nachzuweisen. —  $^{40}\text{Sc}$  mit einer Halbwertszeit von  $3,92 \pm 0,02$  Stdn. wurde hergestellt durch Bombardieren von Ca mit  $\alpha$ -Teilchen. Aus Al-Absorptionsmessungen wurde die maximale Energie der Positronen geschätzt zu  $1,13 \pm 0,05$  MeV. Durch Absorptionsmessungen in Pb u. Cu ergab sich eine Energie von 1,65 MeV für die von  $^{42}\text{Sc}$  emittierten  $\gamma$ -Strahlen. Aus einer Best. des Verhältnisses der Ionisationskonstante der Positronen zu der der  $\gamma$ -Strahlen folgt, daß ein  $\gamma$ -Strahl emittiert wird für je vier Positronen. Die Wahrscheinlichkeit, daß  $^{42}\text{Sc}$  auf den Grundzustand des  $^{42}\text{Ca}$  durch Positronenemission zerfällt, ist also viermal so groß wie der Zerfall auf den angeregten Zustand durch K-Elektroneneinfang.  $^{42}\text{Sc}$  wurde noch dargestellt durch Bombardieren von Ca mit Protonen u. mit Deuteronen. —  $^{44}\text{Sc}$ . Es wurden zwei Isomere gefunden, eins mit einer Halbwertszeit von 3,92 Stdn. u. das andere mit 2,44 Tagen. Erhalten wurden sie beide durch Bombardieren von K mit  $\alpha$ -Teilchen u. von Sc mit schnellen Neutronen ( $\text{Li} + \text{d}$ ). Durch Absorptionsmessungen in Pb wurde für die 3,92-Stdn.-Aktivität eine Energie von 1,33 MeV für die  $\gamma$ -Strahlen bestimmt; die gleiche Energie haben die Positronen. Es werden drei  $\gamma$ -Strahlen pro ein Positron emittiert. Absorptionsmessungen in Al u. Be ergaben die Ggw. von Röntgenstrahlen zwischen 2,4 u. 2,8 Å. Hieraus folgt mit großer Wahrscheinlichkeit ein K-Elektroneneinfang. (Physic. Rev. [2] 67. 289—95. 1/15. 5. 1945. Columbus, Ohio, State Univ.) 110.85

Carl T. Hibdon und M. L. Pool, *Radioaktives Scandium. II.* (I. vgl. vorst. Ref.) Von W. W. ALKE (Physic. Rev. [2] 57. [1940.] 163; C. 1940. I. 3366) war über ein radioakt. Isotop  $^{47}\text{Sc}$  berichtet worden mit einer Halbwertszeit von  $63 \pm 2$  Stdn., das jedoch in der vorliegenden Unters. nicht bestätigt werden konnte. Vff. erhielten  $^{47}\text{Sc}$  durch Bombardieren von  $^{44}\text{Ca}$  mit  $\alpha$ -Teilchen u. in geringerer Menge durch Bombardieren von  $^{46}\text{Ca}$  mit Deuteronen oder Protonen. Dieses Isotop hat eine Halbwertszeit von 3,40 Tagen. Es emittiert  $\beta$ -Strahlen von einer Energie von 0,46 MeV.  $\gamma$ -Strahlen waren, wenn überhaupt vorhanden, zu schwach zur Messung. —  $^{48}\text{Sc}$ . Dieses Isotop wurde erhalten durch die folgenden Rkk.:  $^{46}\text{Ca}$  (p, n),  $^{48}\text{Ca}$  (d, 2n),  $^{48}\text{Ti}$  (n, p) u.  $^{51}\text{V}$  (n,  $\alpha$ ). Aus der Rk.  $^{51}\text{V}$  (n,  $\alpha$ ) wurden  $\gamma$ -Strahlen von 1,33 MeV u.  $\beta$ -Strahlen von 0,57 MeV beobachtet u. von der Rk.  $^{48}\text{Ca}$  (p, n)  $\gamma$ -Strahlen von 1,35 MeV u.  $\beta$ -Strahlen von 0,57 MeV. Hieraus berechnet sich eine Halbwertszeit von  $1,81 \pm 0,02$  Tagen. Bei allen Bombardements ist das Verhältnis der Intensität der Ionisation, erhalten durch  $\beta$ -Strahlen zu dem der  $\gamma$ -Strahlen angenähert 15; dies entspricht einer Emission von ca. 14  $\gamma$ -Strahlen pro Elektron. — Die Sättigungsintensitäten der Isotopen  $^{48}\text{Sc}$ ,  $^{43}\text{Sc}$ ,  $^{44}\text{Sc}$  u.  $^{47}\text{Sc}$  sind 1000, 570, 0 u. 80. (Physic. Rev. [2] 67. 313—17. 1/15. 6. 1945. Columbus, Ohio, State Univ., Mendenhall Labor. of Physics.) 110.85

M. Deutsch, L. G. Elliott und A. Roberts, *Zerfallsschemen von radioaktiven Substanzen. VIII.*  $^{60}\text{Co}$ . (VII. vgl. C. 1945. II. 610.) Mit einem Spektrometer mit einer magnet. Linse sowie mittels Koinzidenzmethoden wurden die bei dem Zerfall der beiden Isomeren von  $^{60}\text{Co}$  emittierten Strahlungen untersucht. Das 5-Jahr-Isomere zerfällt durch Emission von Negatronen maximaler Energie  $0,308 \pm 0,008$  MeV, worauf zwei  $\gamma$ -Strahlen in Kaskade von Energien von  $1,10 \pm 0,03$  MeV u.  $1,30 \pm 0,03$  MeV folgen. Von den 10,7-Minuten-Isomeren zerfallen wenigstens 90% durch Isomerenumwandlung mit einer Energie von  $0,056 \pm 0,003$  MeV zu dem 5-Jahres-Niveau. Der Rest emittiert Negatronen mit einer maximalen Energie von  $1,25 \pm 0,06$  MeV, worauf wahrscheinlich Emission eines  $\gamma$ -Strahls von 1,50 MeV Energie folgt. Es kann gezeigt werden, daß der Zerfall der beiden Isomeren in Übereinstimmung ist mit den angenommenen Auswahlregeln für  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Umwandlungen u. so ein hohes Winkelmoment mit der Quantenzahl vier oder mehr für das 5-Jahre-Niveau u. ein niedriges für das 10,7-Minuten-Niveau anzeigt. Es wird gezeigt, daß Einfang langsamer Neutronen durch  $^{60}\text{Co}$  hauptsächlich zu dem 5-Jahre-Isomeren von  $^{60}\text{Co}$  führt. (Physic. Rev. [2] 68. 193—97. 1/15. 11. 1945. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.) 110.85

**John Backus**, *Das  $\beta$ -Strahl-Spektrum von  $^{64}\text{Cu}$  bei niedrigen Energien*. Es wurde zunächst ein neu konstruiertes elektrostat.  $\beta$ -Strahl-Spektrometer beschrieben, in dem die fokussierende Wrkg. des elektr. Feldes zwischen konzent. zylindr. Leitern benutzt wurde. Der GEIGER-MÜLLER-Zähler war mit einem Gemisch von Ar u. Äthanol gefüllt. Als Strahlungsquelle diente radioakt.  $^{64}\text{Cu}$  von ca. 15 mc. Dieses radioakt. Cu wurde erhalten durch Beschießen von Zn mit Deuteronen gemäß der Rk.  $^{66}\text{Zn}(d, \alpha)^{64}\text{Cu}$ . Das Cu wurde elektrolyt. nach der Meth. von STEIGMAN (Physic. Rev. [2] 53. [1938.] 771; C. 1939. I. 1313) extrahiert. Als Elektrode diente eine W-Scheibe. Nachdem ca.  $\frac{2}{3}$  des Cu auf der Kathode niedergeschlagen waren, wurde durch einen Tropfen verd.  $\text{HNO}_3$  etwas Cu gelöst u. der Tropfen auf den als Unterlage dienenden Kollodiumfilm übergeführt. — Nach der Theorie von FERMI über den  $\beta$ -Zerfall läßt sich das Verhältnis der Positronen zu dem der Elektronen im  $^{64}\text{Cu}$ -Spektr. wiedergeben durch die Formel  $N_+/N_- = A \exp.[-2\pi\alpha Z(1+\eta^2)/\eta^{1/2}]$ , wo  $\alpha = 1/137$  ist,  $Z$  die Atomnummer des Kerns u.  $\eta$  das Moment des Teilchens in me-Einheiten. Nach einer von KONOPINSKI u. UHLENBECK (Physic. Rev. [2] 48. [1935.] 7; C. 1935. II. 3200) vorgeschlagenen Modifizierung der FERMI'schen Theorie erhält man für  $N_+/N_-$ , wenn man für  $Z = 29$  nimmt u.  $\eta$  in Form der Energie des emittierten Teilchens in Volt angibt, für den Bereich unterhalb 50 KeV  $\log N_+/N_- = K - 670/(E)^{1/2}$ . Vergleicht man das experimentell erhaltene Verhältnis der Positronen zu den Elektronen mit dem entsprechenden berechneten Verhältnis, so ergibt sich, daß das experimentell bestimmte Verhältnis größer ist als das durch die Theorie geforderte. Diese Diskrepanz kann jedoch nicht einer Streuung infolge der endlichen Dicke der Strahlungsquelle zugeschrieben werden. (Physic. Rev. [2] 68. 59—63. 1/15. 8. 1945. Berkeley, Calif., Univ., Radiation Labor.) 110.85

**P. Gerald Kruger** und **W. E. Ogle**, *Während der radioaktiven Umwandlungen  $^{124}\text{Sb} \rightarrow ^{124}\text{Te}$  und  $^{24}\text{Na} \rightarrow ^{24}\text{Mg}$  emittierte  $\gamma$ -Strahlen*. Untersucht wurden die  $\gamma$ -Strahl-Spektren der radioakt. Umwandlungen  $^{124}\text{Sb} \rightarrow ^{124}\text{Te}$  u.  $^{24}\text{Na} \rightarrow ^{24}\text{Mg}$ . Die  $\gamma$ -Strahl-Energien wurden hergeleitet aus stereograph. Aufnahmen aus in einer WILSON'schen Nebelkammer gebildeten Elektronenpaaren. — Das radioakt. Sb wurde dargestellt durch Bombardieren von chem. reinem Sb-Pulver mit 10-MeV-Deuteronen. Bei diesem Bombardement können die folgenden Kernrkk. auftreten:  $^{123}\text{Sb}(d, p)^{124}\text{Sb}$ ;  $^{123}\text{Sb}(d, n)^{124}\text{Te}$ ;  $^{121}\text{Sb}(d, p)^{122}\text{Sb}$ ;  $^{121}\text{Sb}(d, n)^{122}\text{Te}$ ;  $^{121}\text{Sb}(d, 2n)^{121}\text{Te}$ . Nach dem Bombardement wurde das radioakt. Te von dem Sb chem. getrennt. Nach der Abscheidung wurde das Sb zwei Wochen gealtert, um die Menge  $^{122}\text{Sb}$  auf weniger als  $1/50$  seiner ursprünglichen Aktivität zu reduzieren. Aus den Aufnahmen ergab sich eine einzelne monochromat.  $\gamma$ -Strahlung mit der Energie  $1,70 \pm 0,02$  MeV. Aus der vorliegenden Unters. sowie aus dem bekannten  $\beta$ -Strahl-Spektr. ergibt sich, daß  $^{124}\text{Sb}$  mit zwei  $\beta$ -Strahlen zerfällt, einen auf den Grundzustand von  $^{124}\text{Te}$  u. einen auf einen angeregten Zustand von  $^{124}\text{Te}$ , welcher 1,70 MeV oberhalb des Grundzustandes ist. Der beobachtete  $\gamma$ -Strahl von 1,70 MeV resultiert aus einem Übergang von dem angeregten Zustand von  $^{124}\text{Te}$  zu dem Grundzustand von  $^{124}\text{Te}$ . — Das radioakt.  $^{24}\text{Na}$  wurde erhalten durch Bombardieren von NaF mit 10-MeV-Deuteronen. Da gleichzeitig durch d, p-Rk.  $^{20}\text{F}$  entsteht, wurde die erhaltene Probe ca. 1 Stde. vor dem Vers. gealtert, da die Halbwertszeit des radioakt. F ca. 13 Sek. beträgt. Es wurden ca. 200 Elektronenpaare beobachtet, von denen 56 den Auswahlregeln genügten. Es wurden vier  $\gamma$ -Strahlen mit den Energien 2,56, 2,68, 2,76 u. 2,89 MeV sowie noch ein schwacher Strahl mit der Energie  $3,24 \pm 0,1$  MeV erhalten. Zusammen mit dem bekannten  $\beta$ -Strahl-Spektr. wurde das folgende Zerfallschema für den Zerfall  $^{24}\text{Na} \rightarrow ^{24}\text{Mg}$  vorgeschlagen:  $^{24}\text{Na}$  zerfällt unter Emission von drei  $\beta$ -Strahlen mit Energien von 1,84, 1,63 u. 1,02 MeV zu drei angeregten Niveaus von  $^{24}\text{Mg}$  bei 3,94, 4,14 u. ca. 4,70 MeV. Diese Niveaus ihrerseits zerfallen durch  $\gamma$ -Strahl-Emission auf zwei Niveaus bei 1,38 u. 1,26 MeV; das Niveau bei 4,70 MeV zerfällt unter Emission eines schwachen  $\gamma$ -Strahls von ca.  $3,24 \pm 0,1$  MeV auf das Niveau bei 1,38 MeV. Das  $^{24}\text{Mg}$ -Niveau bei 4,14 MeV oberhalb des Grundzustandes zerfällt unter Emission von zwei  $\gamma$ -Strahlen mit Energien von 2,89 u. 2,76 MeV auf Niveaus bei 1,26 u. 1,38 MeV. Gleicherweise zerfällt das Niveau bei 3,94 MeV unter Emission von zwei  $\gamma$ -Strahlen mit den Energien 2,56 u. 2,68 MeV auf Niveaus bei 1,38 u. 1,26 MeV. Die Niveaus bei 1,38 u. 1,26 MeV zerfallen dann unter  $\gamma$ -Emission auf den Grundzustand des  $^{24}\text{Mg}$ . (Physic. Rev. [2] 67. 273—81. 1/15. 5. 1945. Urbana, Ill., Univ., Physics Deptm., The Nuclear Radiation Labor.) 110.85

**Louis A. Turner**, *Atomenergie von  $^{238}\text{U}$* . Durch Verss. von NIER, BOOTH, DUNNING u. GROSSE (Physic. Rev. [2] 57. [1940.] 748; C. 1941. II. 1478) sowie von KINGDON, POLLOCK, BOOTH u. DUNNING (Physic. Rev. [2] 57. [1940.] 749; C. 1941. II. 1478) war gezeigt worden, daß die Vorhersage von BOHR zutrifft, wonach der in U durch therm. Neutronen hervorgerufene Kernzerfall prakt. ganz dem selteneren Isotop der M. 235 zuzuschreiben sei. Dieses Isotop ist nun in einem Ausmaß von  $1/139$  des  $^{238}$ -Isotops vorhanden; man kann daher schließen,

daß nur  $\frac{1}{140}$  der Gesamtmenge von U als mögliche Quelle von Atomenergie angenommen werden kann, wenn langsame Neutronen benutzt werden. Es ist jedoch anzunehmen, daß ein großer Teil der  $^{238}\text{U}$ -Kerne auf einem indirekten Wege Spaltung durch langsame Neutronen erleiden kann. Der indirekte Gebrauch von  $^{238}\text{U}$  kann erreicht werden durch Spaltung von  $^{239}\text{U}$ -Kernen, die durch Neutroneneinfang gebildet werden oder aber durch die langlebigen Abkömmlinge des  $^{239}\text{U}$ , nämlich  $^{239}\text{Pa}$  EkaRe oder  $^{239}\text{Th}$  EkaOs, welche nach Einfang von therm. Neutronen zerfallen. Es ist ebenso wahrscheinlich, daß auch  $^{239}\text{U}$  durch Einfang von therm. Ionen Zerfall erleidet. Für diesen Zerfall ist es notwendig, daß ca. ein  $^{239}\text{U}$ -Atom erzeugt wird für jedes verlorene  $^{238}\text{U}$ -Atom. Es wird gezeigt, wie diese Bedingung erfüllt werden kann. (Physic. Rev. [2] 69, 366. 1/15. 4. 1946. Princeton, N. J., Univ., Palmer Physical Labor.) 110.85

Joseph W. Kennedy und Arthur C. Wahl, *Untersuchung des spontanen Zerfalls von  $^{239}\text{Pa}$* . Unter Benutzung einer Ionisationskammer, auf deren einer Elektrode die zu untersuchende Probe des  $^{239}\text{Pa}$  untergebracht war, wurde gefunden, daß die Halbwertszeit von  $^{239}\text{Pa}$  mit Bezug auf den spontanen Zerfall von der Größenordnung von  $10^{14}$  Jahren ist. Hieraus ergibt sich, daß es wahrscheinlich ist, daß die Halbwertszeit für spontanen Zerfall von  $^{239}\text{Pa}$  genau so groß oder größer ist als die von  $^{235}\text{U}$ . Die Versuchstechnik wird ausführlich beschrieben. (Physic. Rev. [2] 69, 367—68. 1/15. 4. 1946. Berkeley, Calif., Univ.) 110.85

G. T. Seaborg, A. C. Wahl und J. W. Kennedy, *Radioaktives Element 94 aus Uran durch Beschießung mit Deuteronen*. Vff. berichten über das chem. Verh. des  $\alpha$ -radioakt. Elements 94, welches sie durch Beschießen von U mit Deuteronen erhalten hatten. Die Radioaktivität kann gefällt werden im +4-Valenzzustand als Fluorid oder Jodat bei Benutzung von seltenen Erden oder Th als Trägermaterial oder als Peroxyhydrat bei Verwendung von Th als Trägermaterial. In Ggw. des äußerst stark oxydierenden Per-sulfations u. Ag als Katalysator wird das radioakt. Isotop zu einem höheren Valenz-zustand oxydiert u. läßt sich nicht mehr als Fluorid fällen. Bromation ist nicht stark genug, um zu einem höheren Valenzzustand zu oxydieren; daher fällt das radioakt. Isotop auch in Ggw. von  $\text{BrO}_3^-$  als Fluorid aus. Mit Hilfe des Persulfations ist es möglich, das radioakt. Isotop quantitativ von Th zu trennen. (Physic. Rev. [2] 69, 367. 1/15. 4. 1946. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Physics, Radiation Labor. and Dep. of Chem.) 110.85

Anatole Rogozinski, *Untersuchungen über große atmosphärische Schauer (Auger-Schauer)*. Die Arbeit befaßt sich mit der Unters. der durchdringenden Komponente der großen atmosphär. Schauer (AUGER-Schauer). Im ersten Teil wird die Möglichkeit der Anwesenheit von durchdringenden Teilchen erörtert u. ihr Nachw. mittels Zählrohren erläutert, der auf ihrer Eigenschaft beruht, keine weiteren Schauer zu erzeugen. Soweit es sich um Mesonen von geringer Energie u. einer Lebensdauer von  $2 \cdot 10^{-6}$  sek handelt, kann man im Innern der Schauer nach verlangsamten Teilchen suchen, die aus Zerfalls-elektronen bestehen. Im zweiten Teil wird über experimentelle Unterss. in 180 m Höhe (Chicago) u. in 3240 m Höhe (Echo Lake, Colorado) berichtet. Die „Groupe Maitre“ genannte Meth. besteht in der Anwendung von Vielfachkreisen in Koinzidenz u. Anti-koinzidenz, sie übertrifft an Anpassungsfähigkeit u. Empfindlichkeit alle bisher gebräuch-lichen Methoden. Die Ergebnisse zeigen, daß nicht Schauer erzeugende Teilchen zusammen mit Schauern auftreten, deren Ausdehnung 50 m erreicht. Ein Vgl. der Resultate mit der Theorie einer Gesamtheit von Teilchen, die aus einem Meson u. den auf seinem Wege durch die Atmosphäre ausgelösten Stoßelektronen besteht, führt zu dem Schluß, daß nur ein kleiner Teil der beobachteten Tatsachen auf einen solchen Mechanismus zurückgeführt werden kann. Die gefundenen durchdringenden Teilchen, wahrscheinlich Mesonen, müssen vorwiegend zu großen Schauern gehören. Ferner wurden durchdringende Teilchen gefunden, die durch Abstände von mehreren Metern getrennt sind. (Ann. Physique [11] 20. 391—94. Juli/Aug. 1945. Chicago, Ill., Ryerson Physical Labor.) 194.100

J. Daudin, *Durchdringende, schauererzeugende Strahlung in den großen Auger-Schauern*. Nach der in der vorst. Arbeit beschriebenen Meth. zur Analyse von AUGER-Schauern werden Unterss. unter besonderer Berücksichtigung der durchdringenden Strahlung solcher Schauer durchgeführt, die mit Zählrohren und WILSON-Kammer erforscht werden. Alle Schauer, auf die die Zählrohre ansprechen, haben ein Energiespekt. mit homogener Verteilung der durchdringenden Strahlung. Die Rechnungen geben die Meß-ergebnisse für Schirme von 4 u. 8 cm Pb gut wieder. Bis 15 cm Pb muß die durchdringende Strahlung schauererzeugend sein. Jenseits davon treten durchdringende, nicht schauer-erzeugende Teilchen auf (2—4% der gesamten ionisierenden Strahlung). Es werden die begleitenden Teilchen verschied. Qualität untersucht. Eine Statistik der sek. Schauer als Funktion der Zahl ihrer Bahnsuren führt zu Resultaten, die mit der Durchdringungs-

fähigkeit der Teilchen von AUGER-Schauern unvereinbar ist. (Ann. Physique [11] 20. 563—84. Nov./Dez. 1945. Labor. de l'école normale supérieure.) 194.100

**Shuichi Kusaka**, *Der Einfluß der Strahlungsdämpfung auf die Schauererzeugung in der Höhenstrahlung*. Es werden die Rechnungen von CHAKRABARTY (Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. 16. [1942.] 377) u. CHRISTY u. KUSAKA (C. 1941. II. 1711) wiederholt, wobei berücksichtigt wird, daß bei dem Prozeß der Schauererzeugung durch schnelle Mesonen die Starlungsdämpfung eine Rolle spielt. (Physic. Rev. [2] 64. 256—57. 1/15. 10. 1943. Northampton, Mass., Dep. of Physics, Smith Coll.) 126.100

**M. Sinha**, *Schauererzeugung in einem Gasvolumen*. Es wurde eine photograph. Aufnahme eines Schauers in der WILSON-Kammer gemacht, die sich von den üblichen darin unterscheidet, daß der Schauer innerhalb der Kammer in der dort befindlichen Bleischicht von 2,2 cm Dicke ausgelöst wird, während er sonst meist in der oberhalb der Kammer angebrachten Bleischicht (hier 17,5 cm Dicke) entsteht. Die hier benutzte WILSON-Kammer war zählrohrgesteuert wie bei SCHMEISER u. BOTHE (C. 1938. II. 3367). Der beobachtete Schauer ist 2 cm lang (also sehr kurz gegenüber der „Strahlungslänge“ von 340 m des Füllgases) u. ist nach allen Richtungen nahezu gleichmäßig verteilt, wobei eine Vorzugsrichtung nach unten festzustellen ist, was darauf hindeutet, daß das den Schauer auslösende prim. Teilchen von oben gekommen sein muß. Das Primärteilchen wird als Meson sehr hoher Energie anzusehen sein, das einen Ionisationsschauer von Elektronen und Lichtquanten erzeugt. Allerdings ist die Anzahl der Schauerpartikeln so hoch u. das räumliche Gebiet, in dem der Schauer sich vollständig ausgebildet hat, relativ so klein, daß er nach der Kaskadentheorie nur durch eine extrem hohe Schwankung in der Teilchenzahl zu erklären ist. Eine Deutung als „HEISENBERGScher Explosionschauer“ scheint daher nicht ausgeschlossen. (Physic. Rev. [2.] 64. 248—49. 1/15. 10. 1943. Calcutta, Indien, Bose Inst.) 126.100

**Victor H. Regener**, *Die Vielfacherzeugung von sekundären Höhenstrahlteilchen in der unteren Atmosphäre*. Messungen der Sekundärprozesse von Höhenstrahlen wurden in der Atmosphäre bei einer Höhe von Meereshöhe bis 14000 Fuß mit Hilfe einer komplizierten Anordnung mit 125 Zählrohren gemacht. Dabei wurden zwischen einzelnen Gruppen von Zählrohren Absorberschichten angebracht, die aus Pb, Fe, Al, C u. Paraffin bestanden. Die Wirkungsquerschnitte, die aus der relativen Schauerhäufigkeit in den betreffenden Absorberschichtanordnungen erschlossen wurden, stimmen für die leichten Kerne mit denen für schnelle Neutronen überein, zeigen aber keine Zunahme mit der Kernladungszahl. Die Höhenabhängigkeit der Schauererzeugung deutet darauf hin, daß es sich hier um Neutronen u. Protonen handelt, die vermutlich durch die Lichtquanten der weichen Komponente der Höhenstrahlung erzeugt werden. (Physic. Rev. [2.] 64. 250—52. 1/15. 10. 1943. Chicago, Ill., Univ., Ryerson Phys. Labor.) 126.100

**Victor H. Regener**, *Die Absorptionskurve und Erzeugung von langsamen Höhenstrahlprotonen in geringen Höhen*. Mit der früher beschriebenen App. (vgl. vorst. Ref.) wurde die Erzeugung einzelner, nicht kaskadenerzeugender Teilchen durch nichtionisierende Strahlung gemessen. Nach Abzug der weichen Strahlung wurde die Absorptionskurve aufgetragen, aus deren Neigung geschlossen wurde, daß es sich um Mesonen handelt, die von nichtionisierender Strahlung erzeugt werden. Teilchen mit geringer Reichweite wurden auch beobachtet und mit POWELL (Physic. Rev. [2.] 61. [1942.] 610) als Protonen gedeutet. Die Höhenabhängigkeit wurde nur gemessen für Teilchen, die mehr als 6 cm Blei durchquert haben. Dabei zeigt sich für den Erzeugungsprozeß ein Maximum bei 8000 Fuß Meereshöhe. (Physic. Rev. [2.] 64. 252—53. 1/15. 10. 1943. Chicago, Ill., Univ., Ryerson Phys. Labor.) 126.100

**Alexander Jablonski**, *Allgemeine Theorie der Druckverbreiterung von Spektrallinien*. Im Gegensatz zu anderen Theorien begründet die vorliegende eine enge Analogie zur Theorie der Intensitätsverteilung in Molekülspektren. Zweifellos beruhen beide Erscheinungen auf der Relativbewegung von Atomkernen. Deshalb müssen beide möglichst mit den gleichen theoret. Mitteln behandelt werden. Die von JAMES u. COOLIDGE (C. 1939. I. 4154) zur Berechnung der Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektr. von H<sub>2</sub> u. D<sub>2</sub> verwendete Meth. kann zur Berechnung der Profile verbreiteter Linien benutzt werden Um eine geschlossene Form zu erhalten, wird die CONDONsche Meth., die quantenmechan. Darst. des FRANCK-CONDONsehen Prinzips, verwendet. Für die Beschreibung der Kernbewegungen dienen die angenäherten WENTZEL-KRAMERS-BRILLOUINschen Eigenfunktionen. Die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Näherung werden erörtert. Die abgeleitete Formel für die Intensitätsverteilung ist als asymptot. zu betrachten, ihre Gültigkeit ist auf ein bestimmtes Frequenzintervall der verbreiterten Linie beschränkt u. gilt

nur für schwere Atome u. hohe Temp.; gegenüber der früher vom Vf. veröffentlichten Theorie stellt sie einen Fortschritt dar. Abgesehen von einer in den meisten Fällen unerheblichen Korrektur ist sie ident. mit der von KUEN auf Grund der primitiven Form des FRANCK-CONDON'schen Prinzips abgeleiteten Intensitätsverteilung. (Physic. Rev. [2] 63. 78—93. 1/15. 8. 1945. 69. 31. 1/15. 1. 1946. Edinburgh, Schottl., Polish School of Medicine.) 194.133

**F. Zwicky**, *Dimensionseigenschaften der Materiekondensationen großen Stils im Universum*. Allg. Betrachtungen in Verbindung mit einer Dimensionsanalyse zeigen, daß die „strukturelle Länge“  $\alpha$  von Nebelhaufen u. Nebeln von der Größenordnung  $k(\bar{\epsilon}_k/\Gamma\varrho_0)^{1/4}$  sein muß, worin  $\bar{\epsilon}_k$  die mittlere kinet. Energie pro Masseneinheit,  $\varrho_0$  die mittlere D.,  $\Gamma$  die universelle Gravitationskonstante u.  $k$  eine dimensionslose Konstante ist. Für einzelne Nebelhaufen im stationären Gleichgewicht nimmt  $k$  den Wert  $(12\pi)^{-4}$  an, wenn  $\varrho_0$  die zentrale D. ist. Diese Ergebnisse werden durch Vgl. mit den großen Nebelhaufen in Coma, Perseus u. Hydra bestätigt. (Physic. Rev. [2] 63. 139—40. 1/15. 2. 1943. California Inst. of Technol.) 194.134

**G. Gamow**, *Das Rote-Riesen-Stadium der Sternentwicklung*. Wenn ein Hauptsequenzstern allen Wasserstoff seiner Zentralregion verbraucht hat, bewegt sich die Reaktionsgrenze nach außen. Dadurch vergrößert sich der Sternradius, u. der Stern rückt in die Rote-Riesen-Gegend des Diagramms. Dies „Schalenmodell“ führt auf gewisse Schwierigkeiten, die sich vermeiden lassen, wenn man Entartung im Kern annimmt, die eine verringerte Kompressibilität im Sterninneren zur Folge hat. Der stabile Zustand eines Sternes mit mehr als 10% der M. in der Schale besteht danach aus drei Gebieten: dem entarteten Kern, einer isothermen idealen Gasschicht u. der strahlenden Hülle. Die letztere erhöht den Sternradius auf das Mehrhundertfache u. senkt seine Oberflächentemp. um den Faktor 2—3. Im HERTZSPRUNG-RUSSELL-Diagramm werden solche Sterne durch eine Abzweigung von der Hauptsequenz in Richtung auf höhere Leuchtkraft u. tiefere Oberflächentemp. dargestellt. Die Glieder der Sternpopulation I (Spiralarne) erscheinen so kosmolog. beträchtlich jünger als die der Population II. Wenn sich die energieerzeugende Schale der Sternoberfläche nähert, beginnt der Stern seine äußeren Schichten in den umgebenden Raum auszuschleudern u. geht damit in den WOLF-RAYET-Zustand über. Dadurch wird der weiße Zwerg freigelegt, der sich während des Rote-Riesen-Zustandes in seinem Innern gebildet hat. Diese dichten, sich langsam abkühlenden Körper behalten die Temp. des isothermen Kerns des Rote-Riesen-Sternes, in dem sie sich gebildet haben müssen. (Physic. Rev. [2] 67. 120—21. 1/15. 2. 1945. Washington, Univ.) 194.134

**A. C. Banerji**, *Die Cepheidentheorie der Entstehung des Sonnensystems*. Es wird angenommen, daß ein Stern vom 9fachen der Sonnenmasse so nahe an einem Veränderlichen vom Cepheidentyp von etwa der gleichen M. vorbeifliegt, daß durch seinen Einfl. die Oscillationen des Cepheiden instabil werden. Dadurch wird von diesem Materie der M. der Sonne zusammen mit einem Band ausgestoßen, das anfangs beide verbindet. Der Teil des Bandes, der sich der Sonnenmasse angliedert, bildet die Planeten des Sonnensystems. Das Sonnensyst. entnimmt dem Cepheiden etwa  $\frac{2}{5}$  seiner Energie. Der vorbeifliegende Stern erteilt den Planeten das Drehmoment. Der Cepheide besitzt auch ein Planetensystem. — Instabilität radialer Oscillationen auch bei kleiner Amplitude findet man bei Sternmodellen, in denen die D. wie  $\varrho = a - br$ ,  $\varrho = a - br^2$  oder  $\varrho = k/r^n$  abnimmt, außerhalb eines kleinen homogenen Kerns. Stabilität erfordert eine gleichförmige Dichte. (Physic. Rev. [2] 63. 55—56. Allahabad, Indien, Univ.) 194.134

**Paul Guthnick**, *Untersuchungen über das System Beta Lyrae*. Lichtelektr. Helligkeitsmessungen über einen größeren Zeitabschnitt an dem Syst.  $\beta$ -Lyrae ergaben, daß zwischen den beiden Komponenten ein Materieaustausch stattfindet. (Abh. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, math.-naturwiss. Kl. 1945/46. 3—31.) 110.134

**Alfred Behr**, *Über eine chromosphärische Eruption ungewöhnlicher Größe*. Es wird eine am FRAUNHOFER-Institut beobachtete chromosphär. Eruption von ungewöhnlicher Ausdehnung u. Intensität beschrieben sowie auf einige in diesem Zusammenhang zugleich beobachtete terrestr. Auswrkgg., wie Aussetzen des Kurzwellenempfangs, erdmagnet. Sturm u. Nordlicht, hingewiesen. Die Eruption erschien im Zusammenhang mit der Fleckengruppe vom 24.—27. Juli 1946. (Z. Naturforsch. 1. 537—39. Sept. 1946. Freiburg i. Br., Fraunhofer-Inst.) 194.134

**Renée Herman-Montagne**, *Beitrag zur Untersuchung des Stickstoff-Molekülspektrums*. Vf. untersucht mit verschied. Prismenspektrographen aus Glas u. Quarz das Bandenspektr. des N-Mol. unter verschied. Anregungsbedingungen. Die einzelnen, teils schon bekannten, teils neu eingeordneten Elektronenterme haben folgende, auf den Grund-

zustand bezogene Anregungsenergien in  $\text{cm}^{-1}$ :  $A^3\Sigma_0^+$  49774;  $B^3\Pi_0$  59328;  $p^3\Sigma_0(?)$  59891;  $r$  63861;  $a^1\Pi_u$  68957;  $C^3\Pi_u$  88999;  $^3\Delta_u(?)$  95576,6;  $b$  101469,2;  $b^1\Pi_u$  103677,7;  $D^3\Sigma(?)$  103511;  $c$  104318,7; 104394,6.  $E$  104724;  $d$  105142;  $e$  105882;  $n^2\Sigma_u(?)$  106319;  $m$  107232;  $g$  108937;  $f$  110192;  $q$  111345;  $M$  112781;  $s$  115570. Außer der Beschreibung der einzelnen Bandensysteme werden folgende Fragen behandelt: Anomalien in der Intensitätsverteilung in den Bandensystemen, Phosphoreszenz des reinen N, Anregungsmechanismus in einem Gas, das Moll. u. metastabile N-Atome enthält, Auftreten des N-Spektr. in der Strahlung des Nachthimmels. (Ann. Physique[11] 20. 241—291. Mai/Juni 1945.) 194.136

**R. E. Worley**, *Bemerkung über das Spektrum von  $N_2$* . Ankündigung neuer einheitlicher Bezeichnungen der Energiezustände des  $N_2$ -Mol. im Einvernehmen mit GAYDON u. Berichtigung von Fehlern einer früheren Arbeit des Vf. (vgl. C. 1945. II. 1138). (Physic. Rev. 65. 249. 1/15. 4. 1944. Los Angeles, Calif., Univ.) 194.136

**John R. Holmes**, *Isotopieverschiebung bei einigen Stickstofflinien*. Aus einer Probe von  $NH_4Cl$ , die von UREY auf 70%  $^{15}N$  angereichert war, wurde Stickstoff gewonnen u., mit Edelgas gemischt, in einer Entladung hoher Stromdichte zur Linienemission angeregt. Die Linien wurden mit einem FABRY-PEROT-Interferometer auf ihre Hyperfeinstruktur untersucht. Die Linien  $^4P\text{—}^4P$  u.  $^4S\text{—}^4P$  zeigen eine negative Isotopieverschiebung der Größenordnung  $0,06 \text{ cm}^{-1}$ ; die Übergänge  $^2P\text{—}^2P$  eine positive Verschiebung von rund  $0,07 \text{ cm}^{-1}$ . Es wurde keine Hyperfeinstruktur der Einzelkomponenten beobachtet. Eine absol. Festlegung der Termverschiebungen ließ sich nicht durchführen. Die Änderungen in der Isotopieverschiebung innerhalb des  $^2P\text{—}^2P$ -Multipletts weisen eine Abweichung von der RUSSEL-SANNDERS-Kopplung auf. (Physic. Rev. [2] 63. 41—46. 1/15. 1. 1943. Berkeley, Calif., Univ.) 194.136

**A. Kastler**, *Degenerierte Molekülschwingungen und Bewegung des Brechungselipsoids*. Auf Grund einfacher geometr. Betrachtungen u. der Unterss. von BRESTER (Z. Physik 24. [1924.] 324) analysiert Vf. die entarteten Molekülschwingungen, die eine Symmetrieachse von der Ordnung  $p$  u. eine dazu senkrechte Symmetrieebene besitzen. Jede entartete Schwingung kann als Überlagerung zweier unterschiedlicher Bewegungen  $A$  u.  $B$  (BRESTERsche Komponenten) aufgefaßt werden. Die beiden Komponenten unterscheiden sich durch das Transformationsgesetz bei einer Symmetriecooperation um die Achse. Die entartete Grundschiwingung ist durch  $\lambda A + \mu B$  gegeben. Das Verhältnis  $\lambda/\mu$  hängt von den dynam. Daten des Syst. ab u. läßt sich nicht aus reinen Symmetriebetrachtungen festlegen. In dem speziellen Fall, wo die Grundschiwingungen reine Valenz- oder reine Deformationsschwingungen sind, kann man ihre Form für ein tern. Syst. mit zentralem Atom u. für einen hexagonalen Kern angeben. Im 2. Teil der Arbeit wird die Bewegung des Brechungselipsoids des Mol. bei einer entarteten Grundschiwingung untersucht. Wenn die Schwingungsform geradlinig u. gleichphasig ist, besteht diese Bewegung in einer Kreuzdeformation. Wenn die Schwingungsform kreisphasig ist, so ist die Bewegung eine Rotation des deformierten Ellipsoids, wobei die Rotationsfrequenz gleich der halben Schwingungsfrequenz ist. Im 3. Teil werden das Brechungselipsoid u. seine Veränderungen in tensorieller Schreibweise behandelt. Die Überlagerung mehrerer gleichzeitiger Bewegungen des Ellipsoids ergibt sich aus der Addition der entsprechenden Tensoren. Die Form der resultierenden Bewegungen läßt sich so leicht festlegen. (Ann. Physique [11] 20. 455—508. Sept./Okt. 1945. Paris, Labor. de Physique de l'école normale supérieure.) 194.138

**E. Bright Wilson jr. und A. J. Wells**, *Die experimentelle Bestimmung der Intensität von ultraroten Absorptionsbanden*. I. Mitt. *Theorie der Methode*. Mit Spektrographen vom üblichen Auflösungsvermögen erhält man scheinbare integrale Absorptionskoeffizienten ultraroter Banden, die sich gewöhnlich von den wahren erheblich unterscheiden. Es wird gezeigt, daß die wahren Absorptionskoeffizienten erhalten werden können, wenn man die starken Schwankungen der Intensität durch Verbreiterung der Rotationslinien bei Zusatz eines nicht absorbierenden Fremdgases eliminiert u. den Fehler, der durch die Änderung der Absorptionskurve entsteht, durch Extrapolation des scheinbaren integralen Absorptionskoeff. auf den Partialdruck Null des absorbierenden Gases eliminiert. Durch diese beiden Schritte ist es möglich, die Intensitäten der Schwingungsübergänge mit befriedigender Genauigkeit auch mit einem Spektrographen von niedrigem Auflösungsvermögen zu bestimmen. (J. chem. Physics 14. 578—80. Okt. 1946. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) 194.138

**W. H. Eberhardt und W. Shand jr.**, *Über das ultraviolette Absorptionsspektrum des Ozons*. Das Absorptionsspektr. von Ozon wurde zwischen 3439 u. 3850 Å bei 2 verschied. Temp. untersucht. Die beobachteten Banden wurden zum Teil als Übergänge vom



schwingungslosen Elektronengrundzustand u. zum Teil als Übergänge von angeregten Schwingungszuständen des Elektronengrundzustandes gedeutet. Die Unterscheidung der beiden Gruppen beruht in erster Linie auf der großen Temperaturempfindlichkeit der Intensität der von angeregten Schwingungszuständen ausgehenden Banden. Die Zuordnung der Frequenz  $1043\text{ cm}^{-1}$  zu einer Fundamentalschwingung des Mol. wird durch eine Teilanalyse bestätigt. Die Frequenz  $710\text{ cm}^{-1}$  gehört wahrscheinlich nicht zu den Grundschnwingungen. Über die 3. Grundschnwingung konnten keine Anhaltspunkte gefunden werden. (J. chem. Physics 14. 525—30. Sept. 1946. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crellin Labor. of Chem.) 194.138

A. N. Holden, *Apparat zum Wachsenlassen von Einkristallen aus Lösung*. Kurze Beschreibung des App. u. der Arbeitsmethodik. Mit dem App. wurden große Einkristalle von  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  gezüchtet, deren lineares Wachstum pro Tag etwa  $\frac{1}{16}$  in. betrug. (Physic. Rev. [2] 68. 283. 1/15.12. 1945. Bell Telephone Laborr.) 110.144

W. Peschcow, *Über die Krystallisation von Lösungen*. Die Abhängigkeit des Zustandsdiagramms von der Geschwindigkeit der Abkühlung bzw. Aufheizung wurde an den Systemen *Bzl.-Toluol*, *Hg-Zn* u. *W.-KNO<sub>3</sub>* untersucht. Dazu wurde eine Versuchs-anordnung entwickelt, an welcher bes. durch Differentialthermoelemente die zeitliche Änderung der Temp. genau gemessen werden konnte. Bei höheren Abkühlgeschwindigkeiten entstehen große Abweichungen vom Gleichgewichtsdiagramm. Die wahrscheinlichsten Angaben für das Eutektikum der untersuchten Systeme sind: *Bzl.-Toluol*:  $-99,1^\circ\text{C}$  Konz. der fl. Phase 7,8 Gew.-% *Bzl.*; *Zn-Hg*:  $-41,63^\circ\text{C}$  Konz. an Zn 0,56 Gew.-%; *KNO<sub>3</sub>-W.*:  $-2,83^\circ\text{C}$  *KNO<sub>3</sub>-Konz.* 10,2 Gew.-%. Das herauskrystallisierende Eutektikum besteht aus zwei Krystallarten, die meist jeweils aus beiden Phasen u. nur im Falle von *KNO<sub>3</sub>* aus reinem Salz bestehen. Die Abweichungen vom Gleichgewicht bestehen darin, daß die Krystallisation längs der Verlängerung des Diagramms weit unterhalb der eutekt. Temp. entsteht. Die Krystalle einer Krystallform schließen diejenigen der anderen ein u. verhindern deren Wachstum, ein Teil der fl. Phase geht in einen glasartigen Zustand über. Diese Erscheinungen werden qualitativ durch eine Theorie beschrieben, welche die Diffusion des gelösten Stoffes im Lösungsmittel berücksichtigt. (Журнал Физической Химии [J. physic. Chem.] 20. 835—51. 1946. Akad. d. Wiss. d. UdSSR., Inst. f. physikal. Probleme.) 177.144

I. M. Lifschitz und L. N. Rosenzweig, *Zur Theorie der elastischen Eigenschaften von Polykrystallen*. Nach einigen einleitenden Bemerkungen werden die makroskop. Moduln der Elastizität bei geringer Anisotropie der Krystalle u. bei geringer Streuung in der Orientierung der Krystallite betrachtet. Es folgt die Berechnung der elast. Energie eines Polykrystalls, u. als Ergänzung der eindimensionale Fall. In den Berechnungen, die mit dem HOOKEschen Gesetz u. GREENs Formel operieren, wird gezeigt, daß eine Verb. in allg. Zügen hergestellt werden kann zwischen den elast. Eigg. des Polykrystalls, der als Ganzes betrachtet wird. u. den Eigg. der ihn bildenden Krystallite — wenigstens in einigen Grenzfällen. Die Betrachtung kann auch auf beliebige Fälle makroskop. Inhomogenität ausgedehnt werden, wenn ihre statist. Verteilung bestimmte Bedingungen erfüllt. Wegen der bei Polykrystallen auftretenden zusätzlichen Spannungen ist die Betrachtung dieser Anisotropie für einige Berechnungen der Elastizitätstheorie von Wichtigkeit. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 16. 967 bis 980. 1946. Physikal.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) 261.145

Merwyn Bly, *Guide to Cathode Ray Patterns*. New York: John Wiley & Sons. 1943. (39 S. m. Abb.) \$ 1,50.

Henry Eyring, John Walter and George E. Kimball, *Quantum Chemistry*. New York: John Wiley. 1944. (VI + 394 S.)

Enrico Fermi, Gregory Breit, I. I. Rabi, Eugène P. Wigner, J. Robert Oppenheimer and John H. Van Vleck, *Nuclear Physics*. Philadelphia: Univ. of Pennsylvania Press. 1941. (68 S.) \$ 0,75.

George Gamow, *Mr. Tompkins Explores the Atom*. New York: Macmillan Co. (X + 97 S. m. Abb.) \$ 2,00.

Paul Hantschek, *Electron-Optics*. Boston: American Photographic Pub. Co. (V + 161 S. m. 125 Fig.) \$ 3,00.

L. Grant Hector, Herbert S. Lein and Clifford E. Scuten, *Electronic Physics*. Philadelphia: Blakiston Co. 1943. (355 S. m. Fig.) \$ 3,75.

Lillian R. Lieber, *The Einstein Theory of Relativity*. New York: Farrar and Rinehart. 1945. (324 S.) \$ 3,00.

John Mills, *Electronics; Today and Tomorrow*. New York: Van Nostrand. (178 S.) \$ 2,25.

Ralph H. Müller, R. L. Garman and M. E. Droz, *Experimental Electronics*. New York: Prentice-Hall, Inc. 1942. (330 S. m. Abb.) \$ 4,65.

John J. O'Neill, *Almighty Atom, The Real Story of Atomic Energy*. New York: Ives Washburn. 1945. (94 S.) \$ 1,00.

A<sub>2</sub>. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

**W. Riemann**, *Bemerkung zur Ionisierungsdichte einer Elektronenbahn*. Im Anschluß an frühere Unters. von RAEHTER (C. 1939. II. 1641) über Elektronenlawinen beschreibt Vf. ähnliche Verss. mit etwas geänderter Versuchsanordnung. Aus den Verss. ergab sich, daß im Mittel eine Lawine auf ein Tröpfchen kommt. Es muß daher angenommen werden, daß ein Tröpfchen im Mittel etwa 4 Elektronen enthält, die eine Lawine starten. Aus der wechselnden Stärke der Lawinenspuren ist ersichtlich, daß eine Lawine von mehreren Primärelektronen gleichzeitig gezündet wird. Die bei den Verss. zu erwartenden 120 Ionenpaare entstehen nicht in gleichmäßiger Folge, sondern das Photoelektron gibt beim Ionisierungsakt dem Sekundärelektron genügend Energie mit, um noch einige Ionenpaare (etwa 4) in unmittelbarer Nachbarschaft zu bilden. Diese Ionenpaare bilden dann ein Tröpfchen der Nebelspur. (Z. Physik 122. 262—65. 1944.) 110.163

**J. W. Davison**, *Die Orientierung der Bahnen elektrischer Entladungen in Einkristallen*. Untersucht wurde zunächst der Einfl. der Temp. auf die Orientierung der Spuren von elektr. Entladungen in Alkalihalogenideinkristallen. Bei der Temp. der fl. Luft sind für *KBr*, *KJ*, *RbBr* u. *RbJ* die Spuren ohne Orientierung; bei steigender Temp. treten zuerst Spuren nach [100], während bei höheren Temp. noch die Richtungen [110] hinzutreten. Bei *NaBr*, *NaCl* u. *NaF* ist die Folge, ebenfalls mit steigender Temp., regellos  $\rightarrow$  [100]  $\rightarrow$  [111]  $\rightarrow$  [110]. Bei den *Lithiumhalogeniden* tritt bei hoher Temp. ein temperaturabhängiger Stern auf, der von zwölf Spuren in den Richtungen  $[xyz]$  gebildet wird. Bei tiefen Temp. wurde Orientierung nach [110] beobachtet. Es wurden hierauf noch verschied. Krystalle aus verschied. Krystallsystemen untersucht. Bei *Periklas* treten bis zu 500° Spuren nach [110] auf, bei höheren Temp. war die beobachtete Orientierung  $[xy]$  oder  $[xyz]$ . Bei *Fluorit* wurden die Beobachtungen von KREFT u. STEINMETZ (C. 1938. II. 21) bestätigt. Bei *Sphalerit* entwickelten sich in (100)- u. (110)-Schnitten Spuren nach [110]; ein Temperatureffekt wurde nicht beobachtet. Bei *NaClO<sub>3</sub>* wurden wieder die Ergebnisse von KRAFT u. STEINMETZ bestätigt. *Apophyllit* zeigte die Folge [110], [110] u. [001]. Bei *KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>* ergaben sich bei Zimmertemp. die irrationalen Richtungen [20.9.16] u. [15.4.7]. In *Beryll* lagen die Spuren bei Zimmertemp. entlang den Koordinatenachsen; eine Änderung bei 500° konnte nicht beobachtet werden. Bei *Apatit* trat als Spur nur die Richtung [9.14.11] auf. Bei *Calcit* wurden wieder die Beobachtungen von KRAFT u. STEINMETZ (vgl. l. c.) bestätigt. Im trigonalen *Quarz* lag in einem Basisschnitt die Spur innerhalb der vertikalen Ebenen, die die horizontalen Koordinationsachsen enthalten u. gegen die *c*-Achse 42° geneigt sind. Sie scheinen parallel den Durchschnitten abwechselnder Pyramidenflächen zu liegen. Zusätzliche Spuren zu diesen trigonalen treten in prismatischen Schnitten auf. Von rhomb. Krystallen wurden untersucht *Baryt*, *Aragonit*, *Schwefel* u. *Anhydrit*. In dieser Reihenfolge wurden folgende Orientierungen der Spuren beobachtet: [0.9.11], [0.9.11], [100] bzw. [670], [670] u. [001] bzw. [021] u. [100] bzw. [580], [580]. [087] u. [087]. (Physic. Rev. [2] 70. 685—98. 1/15. 11. 1946. Cambridge, Mass., Ind. of Technology, Labor. for Insulation Research.) 110.163

**Dwayne T. Vier** und **Joseph E. Mayer**, *Eine direkte experimentelle Bestimmung der Elektronenaffinität des Sauerstoffs*. Nach einer früher von MC CALLUM u. MAYER (J. chem. Physics 11. [1943.] 56) beschriebenen Meth. wurde die Elektronenaffinität des O für ein einzelnes Elektron entsprechend der Rk. beim absol. Nullpunkt  $O_{gas} + e^{-}_{gas} = O^{-}_{gas}$  bestimmt. Die Messungen wurden ausgeführt mit O<sub>2</sub>-Gas als Träger im Temperaturbereich von 2030—2230° K, bei O<sub>2</sub>-Drucken von 0,1—2·10<sup>-3</sup> Torr u. bei einer Variation des Elektronenstromes im Verhältnis 1:20. Als mittlerer Wert wurden 70,8 ± 2,0 kcal/Mol erhalten. (Die Meth. besteht in der Best. des Verhältnisses von negativen Ionen zu Elektronen, die eine heiße, dem O<sub>2</sub>-Gas von niedrigem Druck ausgesetzte Drahtoberfläche verlassen.) Die experimentellen Einzelheiten werden beschrieben u. die Berechnungsmeth. angegeben. (J. chem. Physics 12. 28—34. Jan. 1944. New York, Columbia Univ.) 194.163

**N. O. Lassen**, *Ionisierung durch Spaltprodukte in Stickstoff, Argon und Xenon*. Mit einer früher beschriebenen App. (Physic. Rev. [2] 68. [1945.] 142) wurde die Ionisierung durch Spaltprodd., die 0,79 mg/cm<sup>2</sup> Glimmer + 0,25 mg/cm<sup>2</sup> Al durchsetzt haben, bestimmt. Es werden verschied. Argumente für die Proportionalität zwischen Energie u. Ionisation angeführt. Die Energieverteilungskurven nach den Messungen in N<sub>2</sub>, Ar u. X stimmen gut überein, wenn sie auf gleiche Ionisierungsstärke red. werden. Ar hat die größten Maxima u. kleinsten Minima; bei N<sub>2</sub> ist es umgekehrt. In letzterem ist die Streuung am größten. Es wird das Verhältnis der Ionisation durch  $\alpha$ -Teilchen von ThC u. ThC' in N<sub>2</sub> zu der in Ar zu 0,68 ± 0,03 bestimmt; zwischen X u. Ar beträgt das Verhältnis 1,18 ± 0,05. — Die Arbeit wurde mit dem Cyclotron des Kopenhagener Inst.

für theoret. Physik ausgeführt. (Physic. Rev. [2] 68. 230—31. 1/15. 11. 1945. Kopenhagen, Univ.) 194.163

**E. J. Murphy**, *Ionenleitfähigkeit in Einkristallen von Monoammoniumphosphat*. Die Ionenleitfähigkeit eines Krystalls ist gegeben durch die Gleichung  $\sigma = \sum \sigma_i \exp. (W_i/RT)$ . Vf. bestimmte die Aktivierungsenergien  $W_i$  u. die anderen Leitfähigkeitskonstanten  $\sigma_i$  für vier  $NH_4H_2PO_4$ -Krystalle, u. zwar für einen sehr reinen Krystall u. für drei andere, welche bekannte, geringe Mengen von Ba, Sn u.  $SO_4$  enthielten. Die Verss. ergaben, daß der Krystall fähig ist, mit wenigstens drei verschied. Aktivierungsenergien zu leiten, nämlich 10,1 (10,9), 15,8 u. 20,4 kcal/Mol. Die 20,4 kcal-Leitung ist Selbstleitung, die 10,1-Leitung Ba-Leitung, die 10,9  $SO_4$ -Leitung u. die 15,8 Sn-Leitung. In einem gegebenen Krystall können Verunreinigungsionen mit gleicher Aktivierungsenergie leiten, während andere eine substantiell verschied. Aktivierungsenergie verlangen. Die beobachteten Werte von  $\sigma$  wurden mit der Theorie verglichen durch Berechnung der Gitterkonstante aus den Leitungsdaten. Die erhaltenen Werte waren 6,4 Å für die Ba-Leitung, 4,5 Å für die  $SO_4$ -Leitung, 9,5 Å für die Selbstleitung i. 182 Å für die Sn-Leitung. Die Gitterkonstante in der *c*-Richtung des Krystalls ist etwa 7 Å. (Physic. Rev. [2] 68. 283. 1/15. 12. 1945. Bell Telephone Laboratories.) 110.163

**W. P. Mason**, *Die elastischen, piezoelektrischen und dielektrischen Konstanten von Monokaliumphosphat (KDP) und Monoammoniumphosphat (ADP)*. Gemessen wurden die elast., piezoelekt. u. dielekt. Konstanten von  $KH_2PO_4$  (I) u.  $NH_4H_2PO_4$  (II) in einem Temperaturbereich bis herab zu den CURIE-Temperaturen. Die piezoelekt. Eigg. stimmen gut mit der phänomenolog. Theorie der Piezoelektrizität von MUELLER überein, sofern man die fundamentale piezoelekt. Konstante als das Verhältnis des piezoelekt. Stresses zu dem Teil der Polarisationsannahme, welcher durch die H-Bindungen verursacht wird. Es wurde weiter gefunden, daß die dielekt. Eigg. von I gut mit der Theorie von SLATER übereinstimmt, die auf der Einwirkung der H-Bindungen auf die  $PO_4$ -Ionen basiert. II erleidet bei  $-125^\circ$  eine Umwandlung, bei der der Krystall zerbricht. Diese Umwandlung kann nicht in Zusammenhang stehen mit dem H-Bindungssystem des  $H_3PO_4$ , welches die dielekt. u. piezoelekt. Eigg. kontrolliert, denn diese liegen auf sanften Kurven, die ihre Neigungen nicht ändern bei Annäherung an den Umwandlungspunkt. Es wird angenommen, daß in II zwei voneinander unabhängige H-Bindungssysteme vorhanden sind. Die Umwandlungstemp. u. die Anomalie der spezif. Wärme scheinen verknüpft zu sein mit den H-Bindungen zwischen dem Stickstoff u. den Sauerstoffionen der  $PO_4$ -Ionen, während die dielekt. u. piezoelekt. Eigg. durch die  $H_2PO_4$ -Wasserstoffbindungen kontrolliert werden. (Physic. Rev. [2] 68. 282. 1/15. 12. 1945. Bell Telephone Laborr.) 110.165

**W. P. Mason**, *Eigenschaften von monoklinen Krystallen*. Bei der Suche nach geeigneten piezoelekt. Krystallen, die als Ersatz für Quarz dienen könnten, wurden als sehr brauchbar gefunden Äthylendiamintartrat (I) u. Dikaliumtartrat (II). Beide Krystalle kristallisieren in der monoklin-sphenoidalen Klasse. Für II wurden vollständige Messungen der elast., piezoelekt. u. dielekt. Konstanten durchgeführt. Der Krystall hat 4 dielekt. Konstanten, 8 piezoelekt. Konstanten u. 13 elast. Konstanten. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. u. graph. zusammengestellt. Es folgt ein mathemat. Anhang, in dem die Berechnung der Resonanzfrequenzen eines monoklinen Krystalls durchgeführt wird. (Physic. Rev. [2] 70. 705—28. 1/15. 11. 1946. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr., Inc.) 110.165

**Peter Louisa Vissat**, *Einfluß hoher elektrostatischer Felder auf die Leitfähigkeit von Wolfram*. Zu den Verss. wurde ein dünner W-Draht (0,0078 mm Durchmesser) koaxial mit einem Metallzylinder befestigt, wobei der Zylinder negativ elektr. aufgeladen werden konnte. Das ganze Syst. befand sich in einem Behälter, der auf Hochvakuum gebracht werden konnte. Gemessen wurde nun der Widerstand des W-Drahtes zuerst ohne u. hierauf mit an den Zylinder angelegtem Feld. Mit einem Vakuum von  $10^{-6}$  mm/kg u. mit Feldern von ca.  $10^6$  V/cm ergaben die Messungen, daß der Widerstand des W-Drahtes bei angelegtem Feld zunimmt; diese Änderung des Widerstandes variierte mit der Temp. des Drahtes u. mit den Vakuumbedingungen. Nach Erreichung eines gewissen Feldwertes trat keine Änderung des Widerstandes mehr auf. Parallel mit der Änderung des Widerstandes wurde ein Ionisationsstrom beobachtet. Die beobachteten Änderungen des Widerstandes lassen sich erklären durch den Ionisationsstrom, wenn man annimmt, daß der größte Teil des Ionisationsstromes auf der Oberfläche des Drahtes auftritt. (Physic. Rev. [2] 64. 119—25. 1/15. 8. 1943. Pittsburgh, Pa., Univ.) 110.166

**Benjamin Liebowitz**, *Entwicklung einer elektromagnetischen Theorie für nichthomogene Räume. — Berichtigung*. Berichtigung zu der C. 1945. II. 939 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 67. 364—65. 1/15. 6. 1945. New York.) 110.167

**William Band**, *Der Ferromagnetismus der kollektiven Elektronensammlungen in einem Metall mit sich überschneidenden Energiebanden*. STONER hatte früher (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 165. [1938.] 372; C. 1939. I. 601. 169. [1939.] 339; C. 1939. II. 804) die ferromagnet. Theorie einer kollektiven Elektronensammlung in einem Metall mit einem einzelnen Leitungsband entwickelt, welche ergab, daß spontane Magnetisierung nur eintreten kann, wenn  $K \Theta^*/\xi \geq 2/3$  ist, wobei  $K \Theta^*$  die Austauschenergie eines Elektrons mit Spin parallel zur Richtung der Magnetisierung u.  $\xi$  die FERMİ-Grenze des Leitungsbandes bedeuten. In der Praxis haben ferromagnet. Körper zwei sich überschneidende Leitungsbanden; es kann gezeigt werden, daß spontane Magnetisierung eintreten kann, wenn  $K \Theta^*/\xi_d \geq 4/3 (1+b)$  ist, wobei  $\xi_d$  die Energielücke in dem beinahe gefüllten  $d$ -Band u.  $b$  das Verhältnis der Zustandszahlen im  $d$ -Band im Überschuß der Anzahl der Elektronen in den zwei Leitungsbandern zu der Summe der Anzahl der freien Stellen im  $d$ -Band u. der Anzahl der Elektronen im  $s$ -Band bedeuten. Ferromagnet. Körper sind daher nicht einfach die, für die die Spinaustauschenergie bes. groß ist, sondern eher solche, für die das  $d$ -Band beinahe gefüllt ist. Führt man die Temp. in die Analyse mit ein, so ergibt sich, daß spontane Magnetisierung nur eintreten kann, wenn  $T$  niedriger ist als der CURIE-Punkt  $T_c$ . Die CURIE-Temp. verschwindet an beiden Enden eines definierten Bereichs von  $\xi_d$ -Werten u. erreicht ein Maximum bei dem Co-Atom. Unters. der CURIE-Punkte der ferromagnet. Legierungen von Cu, Ni, Co, Mn u. den HEUSLERSchen Legierungen erlaubt jetzt eine genaue Abschätzung von  $K \Theta^*$  für diese Elemente u. ebenso ein rohes Bild der Formen der  $d$ -Bandköpfe. — Das Nichtauftreten von Ferromagnetismus in Mn. Cu, Pd, Pt u. den Legierungen des Cu u. Mn wird durch die Theorie voll erklärt. (Physic. Rev. [2] 68. 227. 1/15. 11. 1945. Peiping, China, Yenching Univ.) 110.187

**Ss. W. Wonsowski**, *Über die wechselseitige Einwirkung von inneren und Valenzelektronen in ferromagnetischen (Übergangs-) Metallen*. Es wird die wechselseitige Einw. der 4s- u. 3d-Elektronen aufeinander betrachtet, um angenähert festzustellen, wie weit diese Wechselkräfte das energet. Spektr. der Elektronen des Metalls beeinflussen. Die 3d-Elektronen werden in der Annäherung an Null nach dem Schema HEITLER-LONDON-HEISENBERG-BLOCH betrachtet, die 4s-Elektronen als gewöhnliches BLOCH-„Gas“; ihre Wechselwrgk. als eine geringe Störung, u. zwar wird diese Wechselwrgk. der ferromagnet. d-Elektronen mit einem s-Elektron einzeln berechnet. Es wird gezeigt, daß ein mächtiges „magnet.“ Feld (von der Größenordnung des WEISSchen) von den inneren (ferromagnet.) Elektronen auf den Spin der Valenzelektronen wirkt; die Größe des Feldes hängt von der Magnetisierung der ferromagnet. Elektronen ab, wie auch vom Zustand (Quasi-Impuls) des Valenzelektrons. In der Nähe des CURIE-Punktes, wo die Magnetisierung sich scharf ändert, ändert sich auch die Größe der effektiven  $M$ . u. die Verteilung der Valenzelektronen nach Quasi-Impulsen. Das führt zu Anomalien im Temperaturgang der Leitfähigkeit der ferromagnet. Elemente u. erklärt auf natürliche Weise die Verschiedenheit der Größe der magnet. Momente im ferromagnet. u. paramagnet. Gebiet. Die entwickelte Theorie ermöglicht auch eine Beantwortung der Frage PAULIS (Solvay-Kongreß 1930) bzgl. des atomaren magnet. Momentes der ferromagnet. Metalle (warum kein Vielfaches des BOHRSchen Magnetons u. warum bei tiefen u. hohen Temp. verschied.). (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 16. 981—99 1946. Sverdlowsk, Staatl. Ural-Univ., Lehrstuhl f. theoret. Physik.) 261.167

**George Antonoff**, *Magnetisches Verhalten von molekulardispersum Eisen*. Elektrolysiert man ein Fe-Salz mit einer Hg-Kathode, so dringt ein Teil des Fe in das Hg ein unter Bldg. von Amalgam; ein anderer Teil setzt sich auf der Oberfläche des Hg in Form von kleinen Dendriten von metall. Fe ab. Es wurde nun ein Glasrohr, das genau zwischen die Pole eines Elektromagneten paßte, mit Hg gefüllt, welches als Kathode dienen sollte. Die Röhre wurde hierauf mit einer gesätt. Fe (II)-sulfat-Lsg. gefüllt u. eine Anode aus weichem Eisen in den oberen Teil der Lsg. eingeführt. Nach einer gewissen Zeit der Elektrolyse war die Bldg. eines Amalgams auf der Oberfläche des Hg zu beobachten. Anlegung der magnet. Kraft verursachte ein Sinken des Amalgams u. Wiedererscheinen der blanken Hg-Oberfläche. Gleichzeitig konnte man kleine Fe-Teilchen auf der Hg-Oberfläche nahe den beiden Polen beobachten. Umkehr der Pole erzeugte keinen sichtbaren Effekt. Dieses Verh. war verschied. von dem, welches REYNOLDS beschrieben hat der mit einer koll. Lsg. von Fe(OH)<sub>3</sub> arbeitete, welches sich nur an dem Nordpol absetzte. Im Falle des Fe (II)-sulfats war die Lsg. anscheinend in einem molekulardispersen Zustand in den Anfangsstadien u. der Effekt daher dipolar. (Physic. Rev. [2] 68. 100. 1/15. 8. 1945. Fordham Univ.) 110.167

**J. A. Sauer**, *Über die adiabatische Demagnetisierung von Eisenaun*. Das Verh. von  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  während der adiab. Demagnetisierung bis zu Temp. nahe dem

absol. Nullpunkt ist von besonderen theoret. Interesse wegen der Abweichungen von dem CURIESchen Gesetz infolge der störenden Einflüsse des Krystallfeldes u. der magnet. Dipol-Dipol-Kopplung. Berechnet wurden der Einfl. dieser Störungen auf das magnet. Feld u. die Entropie für Terme zweiter Ordnung in der magnet. Kopplung u. für Terme dritter Ordnung im Krystallpotential. Die Berechnungen wurden durchgeführt für kristalline Felder kub. oder axialer Symmetrie u. sind gültig für den Fall großer angelegter Felder, in denen Sättigungseffekte wirksam werden. Die theoret. Werte des adiabat. Moments waren in guter Übereinstimmung mit experimentell gefundenen. (Physic. Rev. [2] 64. 94—112. 1/15. 8. 1943. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) 110.167

**Ja. Ss. Schur und A. Ss. Chochlow**, *Die Abhängigkeit der Magnetostriktion des Nickels von der ursprünglichen Textur, von dem Einschalten, Verstärken oder Schwächen eines Magnetfeldes und von einseitigen elastischen Spannungen*. Dünne schwache Bänder ( $300 \times 0,1 \times 13$  mm) ferromagnet. Metalle (Ni) werden einem Belastungs- u. Magnetisierungskreisprozeß ausgesetzt. Das Band ist innerhalb eines Solenoids vertikal angebracht, durch welchen die Magnetisierung erfolgt. Die Belastung besteht in einem mit W. gefüllten Gefäß, das am Bande hängt u. mittels Gummischlauchs gefüllt oder entleert werden kann. Gemessen wird die Magnetostriktion bei Belastung oder Entlastung, bei Magnetisierung oder Entmagnetisierung. Die Belastung u. Entlastung ergibt eine zusätzliche Magnetostriktion unstabiler Art, so daß beim Gesamtprozeß eine Hysteresisschleife entsteht. Bei den Verss. steigt die Magnetostriktion bis zur Sättigung. Die restlich verbleibende Magnetostriktion steigt mit der Größe der elast. Belastung, bei welcher entmagnetisiert wird, ihr Wachstum ist dem Wachstum der Sättigungsmagnetostriktion gleich. Die Deformierung der Magnetostriktionskurven ist geringer, wenn die Entmagnetisierung unter Belastung erfolgt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 16. 1011—20. 1946. Inst. für Physik der Metalle der Zweigstelle Ural der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.167

**W. K. Arkadjew**, *Probleme des Ferromagnetismus und der Magnetodynamik*. Moskau: Akademie der Wissenschaften der UdSSR. 1946. (176 S.) 13 Rbl. [in russ. Sprache].

**Norman E. Gilbert**, *Electricity and Magnetism. Theory and Applications*. New York: Macmillan Co. 1941 (585 S. m. 394 Fig.) § 4,50.

**Francis Weston Sears**, *Principles of Physics II. Electricity and Magnetism*. Cambridge, Mass.: Addison-Wesley Press, Inc. (434 S. m. Fig.) § 5,00.

### A<sub>3</sub>. Thermodynamik. Thermochemie.

**Boris Leaf**, *Die Prinzipien der Thermodynamik*. Vf. entwickelt die Thermodynamik in moderner Form, die eine typ. Abänderung der klass. Behandlungsweise mit sich bringt, welche letztere mit Hilfe der Begriffe Potential u. Ladung die Eig. der Entropie, bei thermodynam. Prozessen zu wachsen, voraussagt u. zu Gleichungen für die Entropie u. die Wärmemenge bei irreversiblen Prozessen führt. Die Postulate der vom Vf. entwickelten Meth. hingegen ermöglichen es, den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in wesentlich verallgemeinerteren Form zu bringen, die sich auf jedes beliebige Energiefeld des Syst. bezieht. Vf. entwickelt die Meth. weiter an Hand einiger Diskussionen über die Phasenregel. Einige wichtige Eigg. der GIBBSschen Potentiale  $\bar{H}$ ,  $A$  u.  $F$  werden erläutert. Der zweite Hauptsatz in der THOMSONschen Fassung wird wesentlich verallgemeinert. Ebenso wird der CARNOT'sche Kreisprozeß weiter gefaßt als das gewöhnlich geschieht. Aus den vom Vf. gewonnenen Resultaten läßt sich das BRONSTED'sche energet. Syst. leicht ableiten. (J. chem. Physics. 12. 89—98. März 1944. Urbana, Ill. Univ., Noyes Chemistry Labor.) 126.179

**G. W. Murphy und O. K. Rice**, *Korrespondierende Zustände in gefrorenen Edelgasen*. Es wird eine Meth. beschrieben zur Erweiterung des Prinzips der korrespondierenden Zustände auf feste Körper bei tiefen Temp., bei welchen Quanteneffekte merkbar sind. Die Meth. wurde angewandt auf festes  $Ne$ ,  $Ar$ ,  $Kr$  u.  $X$ . Es wurden zunächst unter Benutzung des Prinzips der korrespondierenden Zustände, wie es für den fl. u. gasförmigen Zustand angewandt wird, die Potentialenergie u. der interatomare Abstand von festem  $X$  berechnet u. hieraus die entsprechenden Werte für die drei anderen festen Edelgase abgeleitet. Der Quantenbeitrag zu der Energie wurde berücksichtigt unter der Annahme der Gültigkeit der DEBYE'schen Theorie für alle festen Gase; er hängt mit der Potentialenergie durch eine modifizierte Gleichung von GRÜNEISEN zusammen. Ebenso wurden die DEBYE'schen Temp. von  $Ne$ ,  $Ar$ ,  $Kr$  u.  $X$  durch eine dimensionale Analyse des mechan. Syst. hergeleitet. Unter Benutzung dieser Daten wurden die  $C_p$ -Werte für  $Ne$ ,  $Ar$  u.  $Kr$  aus den experimentellen Daten des  $X$  berechnet. Die Übereinstimmung

zwischen beobachteten u. experimentellen Werten ist befriedigend. (J. chem. Physics 14. 518—25. Sept. 1946. Chapel Hill, North Carolina, Univ.) 110.179

I. N. Godnew, A. Ss. Swerdlin und I. W. Wassiltschikow, *Die Abhängigkeit des Index  $\theta$  von Pulvergasen von der Temperatur*. Im Anschluß an die Arbeit von GODNEW (C 1936. I. 2711) wird der Koeff.  $\theta = c_p/c_v - 1$ , welcher in der inneren Ballistik eine große Rolle spielt, auf Grund folgender Gleichung berechnet:  $c_{p,m} = c_{p,0} + \sum_k \varphi(\theta_k/T) + aT + bT^2$ .

Hierbei ist  $c_{p,0}$  etwa =  $7R/2$  für 2-atomige Moll., =  $4R$  für 3-atomige, EINSTEIN-Funktion für einen Freiheitsgrad,  $\theta = h \cdot \nu/k$  die Frequenz der Molekularschwingungen, gemessen in  $^\circ K$ ,  $a$  u.  $b$  Konstanten. Die  $\theta$ -Werte werden aus spektroskop. Messungen gewonnen. Als Beispiel für  $H_2$ :  $c_{p,m} = 7R/2 + \varphi(6100/T) + 1,169 \cdot 10^{-4} \cdot T$ . Für andere Pulvergase wie  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  werden die Konstanten angegeben, die eine Rechnung bis  $3000^\circ K$  gestatten. Aus der bekannten Zus. der Pulvergase wird  $c_{p,m}$  nach der Mischungsregel berechnet. Der Koeff.  $\theta$  ergab sich bei  $273^\circ K$  zu 0,3360, bei  $1000^\circ K$  zu 0,2809, bei  $2000^\circ K$  zu 0,2398, bei  $3000^\circ K$  zu 0,2262 u. bei  $4000^\circ K$  zu 0,2195. (Журнал Физической Химии [J. phys. Chem.] 20. 803—09. 1946. Iwanowo, Technol. Inst.) 177.182

George Wm. Thomson, *Die Antoinegleichung für Dampfdruckdaten*. Übersicht über die Formulierung der Dampfdruck-Temp.-Beziehung von Fll. in besonderem Hinblick auf die Gleichung von ANTOINE (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 107. [1888.] 681. 836. 1143). 59 Literaturzitate. (Chem. Reviews 33. 1—40. Febr. 1946. Detroit, Mich., Ethyl Corp.) 101.183

J. G. Valatin, *Über die Dissoziationsenergien von CO, N<sub>2</sub>, NO und CN*. Vgl. Kritik an dem von GAYDON u. PENNEY (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 183. [1945.] 374) aufgestellten Dissoziationsschemen von CO, N<sub>2</sub>, NO u. CN u. zeigt, daß die von SCHMID u. GERÖ (C. 1939. I. 4567; 1940. I. 2607) allen spektroskop. Daten gerecht werden. (J. chem. Physics 14. 568—69. Sept. 1946. Budapest, Univ. for Technical and Economic Sci, Inst. of Experimental Physics.) 110.185

#### A<sub>4</sub>. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

P. A. Thiessen und H. Erdmann, *Struktur submikroskopischer Seifenbänder*. Mit dem Elektronenmikroskop wurden submikroskop. Seifenfasern von Natriumlaurat u. Natriumstearat untersucht. Es wurde beobachtet, daß sie das Bauprinzip ihrer Molekülanordnung auch in der makroskop. Gestalt äußern. Die Fasern sind nicht runde Fäden, sondern Bänder mit rechteckigem Querschnitt. Röntgenograph. wurden gezüchtete Natriumstearatfasern untersucht, die in Bündeln von Reagensglasdicke durch Walzen in Richtung der Faserachse nachorientiert worden waren. Hierbei ergab sich, daß die Seifenmoll. nahezu senkrecht zur Faserachse u. n. zur größten Bandbreite in aufrechter Anordnung nebeneinander liegen. Als bevorzugte Spaltflächen sind die in Richtung der Faserachse liegenden Netzebenenscharen anzusehen, die zwischen den CH<sub>3</sub>-Gruppen zweier aufeinanderstoßender Doppelmolekülschichten liegen. Die relativ kürzeste Identitätsperiode erscheint in Richtung der langen Bandachse. — Es wurden weiter Unters. darüber angestellt, ob bei dem Wachstum von Seifenbändern aus wss. Solen das W. im abgeschiedenen Gel als Hydratwasser vorliegt oder als capillar eingeschlossene Mutterlauge. Durch isotherme Dampfdruckmessungen konnte kein Auftreten von Hydratstufen beobachtet werden. Über den gesamten Bereich von 0—80% W. stellte sich immer der Dampfdruck des freien W. bei  $20^\circ$  ein. Zum Schluß wird noch kurz die Entstehung von Seifenbändern besprochen. (Z. physik. Chem., Abt. A 193. 367—77. Okt. 1944. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochemie.) 110.192

W. A. Konstantinow, *Der Einfluß der Reynolds-Zahl auf die Ablösungsumströmung*. Mit einer neuen Kavitationsanlage wurde das Problem der Ablösungsströmung um Zylinder untersucht. Diese Anlage arbeitet im Kreislauf, angetrieben durch einen 55-KW-Motor. Die Arbeitsstelle ist 1900 mm lang bei einem Querschnitt von  $70 \times 200$  mm, Meßgeschwindigkeit 4—15 m/sek. Angebohrte Zylinder wurden in der Strömung drehbar angeordnet, so daß die Winkelabhängigkeit des Staudruckes gemessen werden konnte. Es wurden Zylinder von 5, 10, 20, 30, 40 u. 50 mm Durchmesser bei REYNOLDSschen Zahlen von 27300—432000 untersucht. Der Widerstandskoeff.  $C_x$  wurde aus:

$$C_x = \int_0^\pi k \cdot \cos \varphi d\varphi$$
 berechnet, wobei  $k$  das Verhältnis des Staudruckes zur Geschwindigkeitshöhe im Querschnitt ist. Die Unters. von  $C_x$  in einem großen Gebiet der Kavitationszahl  $\sigma$  hat zwei Gebiete ergeben. Bei  $\sigma$  über ca. 1,55 (für Zylinder) ist  $C_x$  stark von der

REYNOLDSSchen Zahl  $R_e$  abhängig, während bei kleineren  $\sigma$   $C_x$  prakt. unabhängig von  $R_e$  ist. Bei Ähnlichkeitsbetrachtungen im ersten Gebiet (vorkrit.) ist eine Gleichheit von sowohl  $R_e$  als auch  $\sigma$  zu fordern, während im zweiten Gebiet (nachkrit.) die  $\sigma$  allein maßgebend ist. Im krit. Gebiet erfolgt eine starke Steigerung von  $C_x$  (bis zum 4-fachen Wert). Es wird vorgeschlagen, das vorkrit. Gebiet „Kavitation“ oder eine Kavitationsumströmung zu nennen, während das nachkrit. Gebiet die Ablösungsströmung ist. Eine noch unbekannte Störungsursache ist vermutlich in der verschied. Löslichkeit der Luft in W. zu suchen. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci., URSS, Cl. Sci. techn.] 1946. 1355—73. Inst. für Mechanik d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR.) 177.204

G. M. Pantschenkow, *Die Abhängigkeit der Viscosität reiner Flüssigkeiten von der Temperatur*. Auf Grund der Vorstellung, daß die Impulsübertragung zwischen kugelförmigen Moll. nur oberhalb eines bestimmten Wertes für die Energie eines Moll. stattfindet, berechnet Vf. die Viscosität von reinen Fl. aus kugelförmigen Moll. ausschließlich

aus Universalkonstanten zu:  $\eta = 3 \sqrt{6} R \sqrt{\frac{\omega^2}{N_L M^2}} \cdot \sqrt{T} e^{2\lambda_i^0 / RT} (1 - e^{-2\lambda_i^0 / RT})$ . Hierbei ist  $R$  die Gaskonst.,  $N_L$  die LOSCHMIDT-Zahl,  $\omega$  das Vol. eines Mol.,  $\rho$  die D.,  $T$  die Temp. in  $^{\circ}\text{K}$ ,  $\gamma$  die Koordinationszahl im fl. Zustande u.  $\lambda_i^0$  die innere Verdampfungswärme:  $\lambda_i^0 = \lambda - p(v_{gas} - v_{fl}) + 81/64 \cdot R^2 T_k^3 / p_k T \cdot v_{gas}$ . Hierbei ist  $p$  der Dampfdruck bei der Versuchstemp.  $T$ ,  $v_{gas}$  u.  $v_{fl}$  die Molvolumina des Stoffes im gasförmigen u. fl. Zustande bei der Temp.  $T$ ,  $T_k$  u.  $p_k$  die krit. Daten u.  $\lambda$  die gemessene „äußere“ Verdampfungswärme. Diese Gleichung wurde verglichen mit den Ergebnissen der Temp.-Abhängigkeit der Viscosität von:  $\text{CCl}_4$ , Bzl., Methanol, A., n-Propanol, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, Essigsäure, Ae., Bromäthyl, Jodäthyl, geschmolzenem NaCl u.  $\text{NaNO}_3$ . Es hat sich gezeigt, daß zur Erzielung einer guten quantitativen Übereinstimmung des temperaturunabhängigen Faktors die Werte für  $\omega$  u.  $\gamma$  etwas abweichend von den Röntgenwerten im festen Zustand eingesetzt werden müssen (bis 20%), während die Temp.-Abhängigkeit durchweg sehr gut (mit Fehler unter 1%) wiedergegeben wird. Das Ansteigen von  $\gamma$  z. B. bei Bzl. von 6 auf 6,2 oder beim Methanol auf 6,8 nimmt Vf. als plausibel an. Durch passende vereinfachende Annahmen (Konstanz des temperaturunabhängigen Faktors,  $2\lambda_i^0 \gamma RT$ ) konnte Vf. die Übereinstimmung der Gleichung mit denjenigen von DE GUZMAN (Ann. Soc. espan. fis. quim. 11, [1913.] 634), ANDRADE (Philos. Mag. J. Sci. 17, [1934.] 497. 698) sowie BATSCHINSKI (Z. physik. Chem. 84, [1913.] 634) im Grenzfalle erweisen, so daß seiner Gleichung eine allgemeinere Bedeutung zukommen sollte. (Журнал Физической Химии [J. phys. Chem.] 20, 811—33. 1946. Moskau, Staatsuniv. u. Erdölinst., Lehrstuhl für physikal. u. Kolloidchemie.) 177.204

H. Veith, *Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Dicke der an Glas haftenden Wasserhaut*. Es wird ein einfaches Verf. zur Ermittlung der von Glas adsorbierten Wassermenge bei Drucken von ca. 1 Torr aufwärts bis zum Sättigungsdruck beschrieben. Die Messungen wurden an Weich- u. Hartgläsern durchgeführt. Bei Zimmertemp. ergab sich die Dicke der Wasserhaut zwischen 5 u. 15 Torr zu 20—300 Å an Gundlachglas, zu 100—800 Å an Fischerglas u. zu 5—100 Å an Duran, falls die adsorbierte Flüssigkeitshaut die n. Flüssigkeitsdichte aufweist. (Z. physik. Chem., Abt. A 193. 378—85. Okt. 1944. Berlin, Siemens & Halske A. G., Zentrallabor.) 110.207

B. P. Gyani und P. B. Ganguly, *Untersuchungen über Adsorption in Beziehung zur Konstitution. V. Adsorption von Alkoholen, Estern und Ketonen an Silicagel*. (Vgl. C. 1945. I. 520.) Bei früheren Unterss. war gefunden worden, daß die Adsorption von Alkaloiden, organ. Säuren sowie aliph. u. arom. KW-stoffen stark abhängig ist von der Konst. des Moleküls. In der vorliegenden Unters. berichten Vff. über die Adsorption von Methylalkohol, A., Propylalkohol, n-Butylalkohol, Ameisensäuremethyl-, -äthyl- u. -propylester, Essigsäuremethyl-, -äthyl- u. -propylester, Aceton, Diäthylketon u. Methyl-sec.-butylketon an Silicagel. Die Verss. wurden nach einer stat. Meth. bei 35° durchgeführt. Ganz allg. ergab sich, daß Silicagel ein sehr gutes Adsorptionsmittel für die Dämpfe der aufgeführten Verb. ist. Die Menge adsorbierten Stoffes ist in allen Fällen nach Erreichung des Gleichgewichtes ca. ein Drittel des Gewichtes des akt. Silicagels. Im Vgl. mit der Adsorptionsfähigkeit von akt. Kohle gegenüber den gleichen Substanzen ist die Adsorptionsfähigkeit des Silicagels (auf die gleiche Temp. von 35° bezogen) größer als die der Kohle. — Bei hohen relativen Drucken stehen die Mengen adsorbierter Dämpfe im umgekehrten Verhältnis wie die Mol.-Gew. innerhalb der gleichen Serie von Verbindungen. Untersucht man die erhaltenen Daten vom Standpunkt der Monomolekulartheorie aus, so kann man zunächst die LANGMUIRSche Formel anwenden in der Form  $p/x/m = 1/ab + p/b$ . Trägt man  $p/x/m$  gegen  $b$  graph. auf, so sollte man eine gerade Linie erhalten mit einer Neigung

von  $1/b$  u. einem Schnittpunkt bei  $1/ab$ . Die Ketone u. Ester nun zeigen angenähert diese lineare Tendenz; die Adsorption dieser Verbb. kann man daher als begrenzt auf eine monomol. Schicht betrachten. Die Alkohole ergeben jedoch keine geraden Linien, sondern zeigen verschied. Inflexionspunkte. Bis zu einem Druck von ca. 40 mm sind die Kurven für alle Alkohole noch mehr oder weniger linear. Bei steigendem Druck dagegen wird die Kurve unregelmäßig u. bekommt erst wieder bei höheren Drucken ( $> 180$  mm) eine lineare Tendenz. (J. phys. Chem. 49. 226—38. Mai 1945. Patna, India, Science College, Chemistry Deptm.) 110.207

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

**M. J. Buerger** und **N. W. Buerger**, *Niederkupferglanz und Hochkupferglanz*. Niederkupferglanz wird röntgenograph. (nach der WEISSENBERG- u. der JONG-BOUMAN-Meth.) untersucht: Orthorhomb. m m m Ab—. Basis flächenzentriert  $a = 11.90 \text{ \AA}$ ,  $b = 27.28 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.41 \text{ \AA}$ ,  $Z = 96 \text{ Cu}_2\text{S}$   $D = 5.8$  ber. Hochkupferglanz (bei  $112^\circ$  [bzv.  $105^\circ$ ] in Spezial-WEISSENBERG-Kamera): hexagonal  $6/m m m H6/-c - a = 3.89 \text{ \AA}$   $c = 6.68 \text{ \AA}$   $Z = 4 \text{ Cu}_2\text{S}$   $D = 5.8$  ber.:  $Z = 2\text{Cu}_2\text{S}$ . Dimensionen u. Symmetrien werden verglichen. Rhomb. Kupferglanz der reinen Zus.  $\text{Cu}_2\text{S}$  wandelt sich also (GROTH, 1906) nicht in isometr. Kupferglanz (Digenit  $\text{Cu}_9\text{S}_8$ ) um, sondern die Niederform übernimmt eine Überstruktur der Hochform, woraus als Raumgruppen für Hochkupferglanz  $H6mcm - D_{6h}^4$  u. für Niederkupferglanz  $Ab2m - C_{2v}^{15}$  sich ergeben. (Amer. Mineralogist 29. 55—65. Jan./Febr. 1944.) 231.373

**G. Tunell**, *Die Atomanordnung des Sylvanit*. (Amer. Mineralogist 26. 457—77. August 1941. — C. 1941. II. 163.) 231.373

**L. S. Ramsdell**, *Die Kristallographie des Akanthit  $\text{Ag}_2\text{S}$* . WEISSENBERG- u. DEBYE-Aufnahmen ergeben für Akanthit,  $\text{Ag}_2\text{S}$ : monoklin  $a:b:c = 1.368:1:1.96$ ; Raumgruppe wahrscheinl.  $B2_1/c - D_{2h}^5$   $a = 9.47 \text{ \AA}$   $b = 6.92 \text{ \AA}$   $c = 8.28 \text{ \AA}$   $\beta 124^\circ$   $Z = 8$ . Polysynthet. Zwillinge parallel (001), Kontaktzwillinge n. (100). Daten lassen sich mit der morpholog. Symmetrie als pseudorhomb. und pseudokub. in Einklang bringen. (Amer. Mineralogist 28. 401—12. Juli/Aug. 1943.) 231.373

**M. A. Peacock** und **R. M. Thompson**, *Montbrayit, ein neues Goldtellurid*. Montbrayit,  $\text{Au}_2\text{Te}_3$ , triklin  $a = 12.08$ ,  $b = 13.43$ ,  $c = 10.78 \text{ \AA}$ ;  $a:b:c = 0.8998:1:0.8026$ .  $\alpha 104^\circ 30\frac{1}{2}'$ ,  $\beta 97^\circ 34\frac{1}{2}'$ ,  $\gamma 107^\circ 53\frac{1}{2}'$ ;  $Z = 12$ ,  $G = 9.94$ ,  $H = 2\frac{1}{2}$ . Metallglanz gelblich weiß; sehr spröde; Bruch muschlig. Im Anschlag weiß, schwach anisotrop; Einschlüsse von Tellurwismut, Altaït, Petzit. Au 44.32, Te 49.80, Bi 2.81, Pb 1.61, Sb 0.90, Ag 0.55, Fe-Spur = 99.99. Stärkste DEBYE-Linien 2.97  $K \times (8)$ , 2.92 (8), 2.08 (10), 1.177 (2), 1.699 (2). Cu-Strahlung, Ni-Filter, Kamera 90  $\pi$  mm ( $1^\circ \varnothing = 1$  mm). Paragenese: Gold, Tellurwismut, Altaït, Petzit, Melonit, Kupferkies, Pyrit, Sphalerit, Kupferglanz, Markasit, Robb-Montbray-Schacht, Quebec. 4 Anschließbilder, 9 DEBYE-Aufnahmen. Vgl. mit Calaverit, Krennerit, Sylvanit, synthet. Schmelzen. (Amer. Mineralogist 31. 515—26. Nov./Dez. 1946.) 231.373

**Ch. Palache** und **L. G. Berry**, *Clinoclasit*. Clinoclasit,  $\text{Cu}_3\text{AsO}_4(\text{OH})_3$ , wird von einer neuen Lokalität (Majuba Hill, Nevada) Cornwall u. Utah kristallograph. u. röntgenograph. u. chem. beschrieben. Monoklin-prism. —  $P2_1/a$   $a:b:c = 1.9109:1:1.1223$   $\beta 99^\circ 22'$   $p_0:q_0:r_0 = 0.5873:1.1073:1$   $\mu = 80^\circ 38'$   $a_0 = 12.36$   $b_0 = 6.45$   $c_0 = 7.23 \text{ \AA}$   $\beta = 99^\circ 30'$   $Z = 4$ . DEBYE- u. WEISSENBERG-Aufnahmen mit Cu-Strahlung, Kamera  $360/4 \pi$  mm. Formen c (001) r (100) m (110) g ( $\bar{2}01$ ) o (111) q ( $\bar{1}11$ ) u. a. Optik  $a = 1.756$   $\beta = 1.874$   $\gamma = 1.896$   $2 = 50^\circ$ . Beziehung zur alten u. neuen Morphologie werden erklärt. 11 Figuren, 8 Tabellen, 6 chem. Analysen, kristallograph. Winkeltabellen, 4 Krystalzeichnungen. (Amer. Mineralogist 31. 243—58. Mai/Juni 1946.) 231.373

**C. P. Guimaraens**, *Djalmail, ein neues radioaktives Mineral*. (Amer. Mineralogist 26. 343—46. Mai 1941. — C. 1941. I. 1272.) 231.380

**Ch. Frondel**, *Mineralogie der Calciumphosphate in Inselphosphatgesteinen*. Verdüngungsphosphorite aus Korallenkalk u. Dolomit werden chem.-opt. u. zum Teil röntgenograph. untersucht. Es sind Carbonat-hydroxyapatite, Carbonat-hydroxyl-fluorapatite u. Whitlockit =  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Collophan bleibt für submikroskop. feinkörnige, isotrope, wasserhaltige (metacolloidale) Apatitvarietäten, die in Phosphoriten, fossilen Knochen u. Zähnen u. Guano vorkommen. Berücksichtigt sind außerdem Brushit, Epiglaubit, Glaubapatit, Martinit, Metabrushit, Monetit, Monit, Naururit, Ornithit, Pyroclasil, Pyroguanit, Pyrophosphorit, Sombrierit, Stoffertit, Zeugit. (Amer. Mineralogist 28. 217—231. April 1943.) 231.380



**Ch. Milton, K. J. Murata und M. M. Knechtel**, *Weinschenkit, Yttriumphosphatdihydrat von Virginia*. Weinschenkit,  $\text{YPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , bisher nur aus Bayern bekannt, wird nach Vork., physikal. Verhältnissen u. chem. Zus., Spektroskopie der seltenen Elemente u. Entstehung vollständig beschrieben. Neu:  $a = 1.605$ ,  $\beta = 1.645$ ,  $\gamma = 1.645$   $X = B$ ,  $Z : c = 35^\circ \pm$ . Fasern oder Leisten||c, deutliche Dispersion der Bisektrizen. DEBYE-Aufnahme. Hauptlinien: 7.51 4.18 3.01 ss; 2.164 (ms); 1.774 (s); 1.118 (s); (Fe-Anode). Vgl. mit Gips nach ASTM-NRC = Monogramm u. synthet. Produkt. Gitterdimensionen, Raumgruppe u. D. in Übereinstimmung mit STRUNZ (1942), Unterschiede im Y-Gehalt. Entstehung auf Mn-Limonit durch biogeochem. Diagenese in der oberen Bodenzone. 5 Figuren. (Amer. Mineralogist 29. 92—107. März/April 1944.) 231.380

**J. J. Glass, R. H. Jahns und R. E. Stevens**, *Helvin und Danalith von Neu-Mexiko und die Helvin-Gruppe*. Aus der kontaktmetamorphen Zone von paläozoischem Kalk u. tert. Rhyolith u. Granit. Drei Endglieder, durch Färbemethoden von Granat zu unterscheiden: Helvin  $\text{Mn}_4\text{Be}_3\text{Si}_3\text{O}_{15}\text{S}$   $G = 3.20$ ,  $n = 1.728$ ,  $a_0 = 8.27$ ; Danalith  $\text{Fe}_4\text{Be}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{S}$   $G = 3.35$ ,  $n = 1.771$ ,  $a_0 = 8.18$ ; Genthelvin  $\text{Zn}_4\text{Be}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{S}$   $G = 3.70$ ,  $n = 1.740$ ,  $a_0 = 8.10$ . Genthehrin, blaßrot bis bräunlich  $G = 3.66$ ,  $n = 1.744$ , isotrop, isometr., tetraedr. Formen d {110}, o {111} o' {111}. Keine Spaltbarkeit, Mn- u. Fe-haltig, zusammen mit Andradit, Vesuvian, Epidot u. a. (Amer. Mineralogist 29. 163—90. Mai/Juni 1944.) 231.380

**A. N. Winchell**, *Chemische Variation und Verhältnisse der Kalk-Amphibole*. 200 chem. Analysen von Hornblenden werden in (Teil-)Dreiecken mit Endgliedern  $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_6\text{Si}_3\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Fe})_3\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaCa}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{AlSi}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  u.  $\text{NaCa}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_4(\text{Al}, \text{Fe})_3\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  u. a. eingetragen u. in Abhängigkeit von D. u. Optik vom Chiasmus in der Fläche u. in räuml. Prismen graph. dargestellt. Chem. u. opt. Daten in Tabellen. Einige Unterschiede sind: 1. Gemeine Hornblenden: Tremolit, Actinolit, Ferrotremolit, Pargasit, Hastingit. 2. Oxyhornblenden (basalt. Hornblenden) (nach BARNES[1930]; Fe-Umwandlung durch „innere Oxydation“ (H-Abgabe, nicht W. bei 800°). Zur Zeit wenig Daten verfügbar. Vereinfachte Diagramme, die auch in der Fläche lesbar sind. (Amer. Mineralogist 30. 27—50. Jan./Febr. 1945.) 231.380

## D. Organische Chemie.

### D<sub>1</sub>. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

**Clara L. Deasy**, *Hyperkonjugation*. Übersicht über die Verknüpfung bestimmter Erscheinungen in der organ. u. physikal.-organ. Chemie durch die Hyperkonjugation, die Tendenz des Elektrons, sich in Richtung des ungesätt. Atoms in einem Syst. zu konzentrieren, das ein gesätt. Atom an ein ungesätt. Atom von ident. Kernladung gebunden enthält. 48 Literaturzitate. (Chem. Reviews 36. 145—56. April 1945. Urbana, Univ. of Illinois.) 101.400

**L. Zechmeister**, *cis-trans-Isomerisation und Stereochemie von Carotinoiden und Diphenylpolyenen*. Übersicht mit 132 Zitaten. (Chem. Reviews 34. 267—345. April 1944. Pasadena 4, Cal., Inst. of Techn.) 101.400

**R. S. Sedgwick, C. W. Hoerr und A. W. Ralston**, *Die Löslichkeit von Hydrochloriden höhermolekularer aliphatischer Amine in Äthylalkohol*. Es werden die Löslichkeitskurven der Aminhydrochloride mit einer C-Atomzahl von 3—18 in Äthanol bestimmt. — Amine mit ungerader C-Atomzahl lassen nur eine Löslichkeitskurve erkennen; entweder sind diese Verb. nicht polymorph, oder die Umwandlung der stabilen in die metastabile Form vollzieht sich unmeßbar schnell. Amine mit gerader C-Atomzahl hingegen weisen 2 Löslichkeitskurven auf, entsprechend ihren beiden kryst. Formen (stabil u. metastabil). Weiterhin wird gefunden, daß nichtpolymorphe Substanzen auch nur wenige Zehntelgrade unterkühlbar sind (z. B. aliph. KW-stoffe, Amine, Nitrile), während polymorphe Verb. eine Unterkühlung von 10—12° zeigen, bis Krystallisation eintritt (z. B. Ölsäure). Graph. Darst. von 30 Löslichkeitskurven. Vgl. auch RALSTON u. Mitarbeiter, C. 1945. II. 465 u. früher. (J. org. Chemistry 10. 498—500. Sept. 1945. Chicago, Ill., Armour and Co., Res. Labor.) 226.400

**Brynmor Jones**, *Kinetik und Mechanismus der Beckmannschen Umlagerung*. Übersicht mit 30 Zitaten. (Chem. Reviews 35. 335—51. Dez. 1944. Sheffield, England, Univ.) 101.400

**E. Briner und Pierre Wenger**, *Durch Ozon katalysierte Oxydation von Aldehyden, Wirkung des Lösungsmittels, Oberflächenwirkung und die Gegenwart von Antioxydations-*

*mitteln.* (Vgl. C. 1937. I. 4398; 1940. II. 1564.) Die durch Ozon katalysierte Oxydation von Propionaldehyd, Butanal u. Isobutanal wird bei 0° untersucht. Der die — in W. oder CCl<sub>4</sub> gelösten — Aldehyde durchstreichende Gasstrom beträgt 10 Liter/h; Vers.-Dauer jeweils 30 Minuten. In W. ist der Oxydationseffekt weniger stark ausgeprägt als in CCl<sub>4</sub>, die Oxydation selbst vollzieht sich hauptsächlich im Inneren der Lösung. Die Oberflächenwrkg. ist prakt. ohne Einfl. auf den Ablauf der Reaktion. Ein Antioxydationsmittel (z. B. Hydrochinon) bewirkt erhebliche Oxydationsverminderung. — Es ist anzunehmen, daß die Rk. in Form eines Kettenmechanismus abläuft, ähnlich dem, wie er für die Autoxydation von Aldehyden durch Sauerstoff angenommen wird. (Helv. chim. Acta 26, 30—38. 1/2. 1943. Genf, Univ., Labor. de Chimie technique, théorique et d'électrochimie.) 226 400

**Clara L. Deasy**, *Verlauf der Aminierung heterocyclischer Basen durch Metallamide.* Die Aminierung einer heterocycl. Base, wie Pyridin, mittels eines Metallamids ist eine Ionenreaktion. Der Angriff durch kernfreundliche Substituenten erfolgt daher jeweils an den Stellen entgegengesetzter Ladung. So wird die Aminogruppe ausschließlich in 2- oder 4-Stellung dirigiert. Diese Theorie wird zur Erklärung sehr vieler u. in zahlreichen Schriftumsstellen niedergelegter, experimenteller Ergebnisse herangezogen. (J. org. Chemistry 10. 141—44. März 1945. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) 372 400

**H. E. Gunning** und **E. W. R. Steacie**, *Die durch Quecksilber photosensibilisierten Reaktionen von Propylen und Isopren.* Die gesätt. u. ungesätt. KW-stoffe zeigen deutliche Unterschiede in ihren Rkk. mit Hg(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>). Bei den Paraffinen scheint der erste Schritt folgender zu sein: C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> + Hg(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) → C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> + H + Hg(<sup>1</sup>S<sub>0</sub>) oder → C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> + HgH. Aus Unterss. von anderer Seite an Äthylen u. Butadien bei Zimmertemp. folgte, daß der erste Schritt bei den Rkk. dieser Moll. mit Hg(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) Bldg. eines aktivierten Mol. oder vielleicht eines aktivierten KW-stoff-Hg-Komplexes ist. Zwischen den Paraffinen einerseits, Äthylen u. Butadien andererseits besteht der strukturelle Unterschied, daß in den letzteren alle C—H-Bindungen olefin. sind. TAYLOR (Ann. New York Acad. Sci. 41. [1941.] 231) fand für die Rk. zwischen Methylradikalen u. Äthylen eine hohe Aktivierungsenergie (> 10 kcal), während für die entsprechende Rk. mit Propylen nur eine Aktivierungsenergie von 3,1 kcal gefunden wurde. Die niedrige Aktivierungsenergie der Methanbildg. mit Propylen wird auf die Schwäche der von einer Doppelbindung entfernten C—H-Bindungen zurückgeführt. Für Propylen wird die Stärke der C—H-Bindung in der CH<sub>3</sub>-Gruppe zu ca. 5 kcal geringer angenommen als in Äthan, mit anderen Worten zu etwa demselben Wert wie die sek. C—H-Bindung in Propan. Aus diesen Überlegungen heraus wurden die Rkk. von Hg-Atomen (<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) mit Propylen u. Isopren untersucht, da in diesen Verb. die C—H-Bindungen auch nur um eins von einer C=C-Bindung entfernt sind. Die Verss. fanden bei 30° in einem stat. Syst. statt. Die Rkk. beider Verb. sind ähnlich, u. zwar in dem Sinne, daß die Geschwindigkeiten des Verbrauchs von Propylen u. Isopren mit steigendem Druck abnehmen im Gebiet vollkommenen Lösens. Die Quantenausbeute beider Rkk. ist niedrig; für die Propylenrk. wurde im Mittel bei 14 mm ein Wert von 0,15 ± 0,05 gefunden. Für die Isoprenrk. ist die Quantenausbeute in der Nähe von 0,2. — Die Reaktionsprodd. der Propylenrk. waren fl. polymere Prodd. u. H<sub>2</sub> sowie geringe Mengen CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. Hexen. Für den Mechanismus wird das folgende Schema angegeben: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + Hg(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) → C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>\* + Hg(<sup>1</sup>S<sub>0</sub>); C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>\* + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> → 2 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>\* → C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> + H; H + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> → C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>; H + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> → CH<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gefolgt von den Polymerisierungsrrk. des Typs C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> usw. Sinngemäß wird der Reaktionsmechanismus für Isopren angeführt. (J. chem. Physics 14. 57—61. Febr. 1946. Ottawa, Canada, National Research Labor.) 110 400

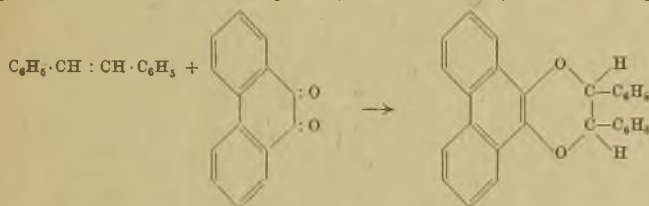
**H. Keller** und **H. v. Halban**, *Über die Photochemie des Tetrabenzoyläthylens.* IV. Mitt. (III. vgl. Helv. chim. Acta 27. [1944.] 1253) Die durch Lichteinw. aus dem Tetrabenzoyläthylen (A) gebildete gelbe Verb. (B) zeigt ein Absorptionsspekt., das auf eine tiefgreifende konstitutionelle Änderung in der Molekel schließen läßt. Vermutlich steht B den Ringtypen Flavon u. Phenylcumarin nahe. Aus B entsteht durch Lichteinw. eine Verb. C, die durch Lichteinw. nicht mehr verändert wird. Das Verh. der verschied. Zwischenprodd., die zur Bldg. von C führen, wird untersucht. Absorptionsspektren u. Fluoreszenzerscheinungen werden herangezogen. Eine mit C isomere Verb. F hat ein Absorptionsspekt., aus dem hervorgeht, daß F mit der gelben Methoxyverb. konstitutionell nahe verwandt ist. G ist ein neues Isomer von B bzw. A. (Helv. chim. Acta 28. 59—81. 1/2. 1945. Zürich, Univ., Physikal.-chem. Inst.) 194 400

**H. Keller** und **H. v. Halban**, *Über die Photochemie des Tetrabenzoyläthylens.* V. Mitt. (IV. vgl. vorst. Ref.) Die beiden, durch ihre Lichtempfindlichkeit unterschiedenen Formen A u. A' des Tetrabenzoyläthylens (A färbt sich unter Bldg. von B im Lichte gelb) werden durch Verss. als isomere Verb. nachgewiesen. Zwischen den Absorptionsspektren

der Lsgg. von *A* u. *A'* bestehen kleine Unterschiede. Bei Lsg. in CCl<sub>4</sub> ist dieser Unterschied nach 24 Std. verschwunden. Unterschiede in der Lichtempfindlichkeit der Lsgg. zeigen, daß die Einstellung des Gleichgewichts zwischen *A* u. *A'* in Lsg. nicht momentan erfolgt. Auch mit rein chem. Methoden konnte die Isomerie von *A* u. *A'* nachgewiesen werden. Es gelang die Darst. von isomeren Phenyl- u. p-Nitrophenylhydrazinderiv. von *A* u. *A'*. *A'* läßt sich quantitativ in *A* umwandeln, bes. rasch bei erhöhter Temperatur. (Helv. chim. Acta 28. 542—57. 2/5. 1945. Zürich, Univ., Physikal.-chem. Inst.) 194.400

**H. Keller, E. Brandenberger und H. v. Halban, Über die Photochemie des Tetrabenzoyläthylens.** VI. Mitt. (V. vgl. vorst. Ref.) Tetrabenzoyläthylen existiert in 2 festen Formen: Form *A* färbt sich im Licht rasch gelb (Bldg. von *B*); *A'* ist lichtunempfindlich. Es wird physikal.-chem. nachgewiesen, daß beide Formen *A* u. *A'* isomere Verb. sind. Die Absorptionsspektren des Hydrierungsprod. von *A'* unterscheiden sich deutlich von den Tetrabenzoyläthanspektren. Nach röntgenograph. Aufnahmen stellen die 3 Formen *A*, *A'* u. *B* verschied. Krystallarten dar. *A* ist orthorhomb., *A'* u. *B* sind monoklin, aber von verschied. Gitterkonstante. Für *A* u. *A'* werden Strukturformeln auf Grund der STUARTschen Atommodelle aufgestellt. Weitere Eigg. werden festgestellt u. zu deuten versucht. (Helv. chim. Acta 29. 1466—72. 1/10. 1946. Zürich, Univ., Physikal.-chem. Inst.; E. M. P. A., Labor. für techn. Röntgenographie u. Feinstrukturunters.; TH, Mineral-Inst.) 194.400

**Alexander Schönberg und Ahmed Mustafa, Reaktionen von Äthylenen mit 1,2-Diketonen im Sonnenlicht.** Vff. fanden, daß Äthylene, z. B. Styrol, Stilben oder Triphenyläthylen mit 1,2-Diketonen reagierten, wenn sie in benzol. Lsg. dem Sonnenlicht ausgesetzt wurden. So reagierte Stilben mit Phenanthrenchinon in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre nach der nachst. Gleichung. Die Natur des Reaktionsprod. (F. ~ 260° Zers.) wurde sichergestellt durch



die Tatsache, daß das Prod. farblos ist u. beim Erhitzen über den F. sich in Phenanthrenchinon u. Stilben zersetzt. Ebenso entsteht Phenanthrenchinon bei Einw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Nature [London] 153. 195. 12/2. 1944. Cairo, Fouad I.-Univ.) 110.400

**E. W. R. Steacie und D. J. LeRoy, Die Resonanzemission der Cadmiumhydridbanden in mit Cadmium photosensibilisierten Kohlenwasserstoffreaktionen.** Es wurde eine Unters. der Resonanzanregung der CdH-Banden in Äthylen- oder Propan-Cd-Dampfmischungen bei Anregung mit den beiden Resonanzlinien des Cd bei 3261 u. 2288 Å durchgeführt. Mit der Linie 3261 konnte keine Resonanzanregung in Äthylen gefunden werden. In Propan werden die CdH-Banden mit einiger Intensität emittiert. Das beweist, daß der Primärprozeß der photosensibilisierten Rkk. des Cd mit dem Paraffin nach der Gleichung Cd(5<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) + R H → CdH + R verläuft. Mit der Linie 2288 wurde keine Resonanzemission gefunden, doch sind die Resultate noch nicht überzeugend. Die experimentelle Meth. war im wesentlichen die gleiche wie bei BENDER (Physic. Rev. [2] 36. [1930.] 1543) u. OLSEN (C. 1938. II. 1898). (J. chem. Physics 12. 34—36. Jan. 1944. Ottawa, Canada, National Res. Labor.) 194.400

**Nathan Ginsburg, W. W. Robertson und F. A. Matsen, Das Absorptionsspektrum von Toluoldampf im nahen Ultraviolett.** Die experimentellen Unters. von SAVARD (Ann. Chimie 11. [1929.] 287) u. die theoret. von SPONER (J. chem. Physics 10. [1942.] 672) über das Absorptionsspekt. von Toluoldampf wurden erweitert. Es wurden 209 Banden beobachtet, deren Feinstruktur zum Teil aufgelöst werden konnte. Versuchsweise wurden der Analyse die Grundschwingungen 514, 620, 785, 1003, 1012, 1176 u. 1209 cm<sup>-1</sup> zugrunde gelegt, die vollständig mit den Angaben des RAMAN-Spekt. übereinstimmen. Die Frequenzen des angeregten Zustandes sind 456, 528, 751, 932, 964 u. 1186 cm<sup>-1</sup>; Differenzfrequenzen sind 59 u. 178 cm<sup>-1</sup>. Unter der Annahme von C<sub>2v</sub>-Symmetrie erscheinen alle Frequenzen unterhalb 1300 cm<sup>-1</sup> der Symmetrieklasse A<sub>1</sub> in 1→0-Übergängen u., mit einer Ausnahme, in 0→1-Übergängen. Ferner erscheint stark im Grund- u. im angeregten Zustand eine Schwingungsfrequenz der Symmetrieklasse B<sub>1</sub>, die sich von einer ε<sub>g</sub><sup>+</sup>-Schwingung im Bzl. herleitet. (J. chem. Physics 14. 511—17. Sept. 1946. Austin, Tex., Univ.) 194.400

**H. Sponer und Hildegard Stücklen**, *Absorption von Pyridindampf im nahen Ultraviolett*. Das Absorptionsspekt. von Pyridin im Gebiet zwischen 3000 u. 2500 Å wurde in der 1. Ordnung eines 3-m-Gitterspektrographen fotografiert. Das Bandensyst. stellt einen  $A_1-B_1$ -Elektronenübergang dar bei einer  $C_{2v}$ -Symmetrie von  $C_5H_5N$ . Es wurden verschied. Serien totalsymm. Schwingungen beobachtet. Die Bande 34769  $cm^{-1}$  wurde als O—O-Bande betrachtet. Neben Ringschwingungen des Kohlenstoffs wurden Wasserstoffschwingungen festgestellt u. diskutiert. (J. chem. Physics 14. 101—12. Febr. 1946. Durham, North Carolina, Duke Univ.; Virginia, Sweet Briar College.) 194.400

**Fred M. Über und Roger Winters**, *Ultraviolettabsorption einer Reihe von Chlorpyrimidinen im Dampfzustand und in Lösung*. Es wurden die ultravioletten Absorptionsspektren aufgenommen von *Pyrimidin* (I), *2,6-Dichlorpyrimidin* (II), *2,4,6-Trichlorpyrimidin* (III) u. *2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin* (IV), u. zwar im Dampfzustand u. in Lsg.; Lösungsm. war bei I W., bei II Methanol, bei III 4% ig. wss. Methanol u. bei IV ein Gemisch von  $\frac{1}{3}$  Methanol u.  $\frac{2}{3}$  Wasser. Im Dampfzustand erscheinen bei I fünf breite, getrennte Absorptionsbanden u. außerdem ca. 125 scharfe, linienähnliche Banden in dem Gebiet zwischen 2800 u. 3300 Å. Bei II tritt eine deutliche Änderung des Spektr. auf. Die scharfen Banden in dem langwelligen Gebiet verschwinden fast vollkommen, während die breiten Banden unter etwas Strukturverlust um ca. 150 Å nach längeren Wellen zu verschoben sind. Bei III sind die breiten Banden nochmals ca. 40 Å nach dem roten Ende zu verschoben, u. die Bandenbreite hat gegenüber den vorigen Spektren abgenommen. Bei IV tritt eine deutliche Änderung in dem Charakter des Spektr. auf; es konnten zahlreiche kleine u. scharfe Banden über einen weiten Wellenlängenbereich beobachtet werden; die den bisher beobachteten breiten Banden entsprechenden Banden gruppieren sich um 2730 Å, sind demnach um ca. 160 Å nach dem roten Ende zu verschoben. Bei den Spektren in Lsgg. wurde wieder mit zunehmender Cl-Substitution eine Verschiebung der Banden nach langen Wellen zu beobachtet. Der Molekularextinktionskoeff. der Lsg. nahm mit steigender Cl-Substitution zu. Aufnahmen von I u. IV in 0,0001 n HCl u. 0,00001 n KOH zeigten, daß der  $pH$ -Wert keinen Einfl. auf das Spektr. ausübt. Aufnahmen wurden noch gemacht an dem Additionsprod. von I u.  $HgCl_2$ . Die Absorptionsbanden sind gegenüber I um ca. 40 Å nach dem roten Ende zu verschoben, doch bleibt der allg. Charakter des Spektr. erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 63. 137—41. Jan. 1941. Columbia, Mo., Univ., Deptm. of Physics, Biophysical Labor.) 110.400

**Y. T. Yao**, *Absorptionsbanden im Spektrum von Butadien*. Das Absorptionsgebiet im Spektr. von *Butadien* bei  $3,2 \mu$  wurde mit einem Echelettgitter in Abschnitten von  $0,29 \text{ cm}^{-1}$  untersucht. In diesem Gebiet existieren wenigstens 2 Banden, eine bei  $3,2 \mu$  u. eine bei  $3,3 \mu$ . Rotationsstruktur ist angedeutet. — Die Banden bei  $9,86 \mu$  u.  $11,01 \mu$  wurden mit einem Gitter von 800 Strichen pro in. untersucht. Es wurde eine Rotationsaufspaltung von  $1,9 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. (Physic. Rev. [2] 68. 99. 1/15. 8. 1945. Kunming, China, National Univ. of Peking.) 194.400

**U. Kubli und E. Schmid**, *Fluoreszenzerscheinungen bei hydroxylierten, partiell hydrierten Pyridinderivaten*. Es wurde geprüft, inwieweit die am Dioxodiäthyltetrahydroxydipridin beobachteten Fluoreszenzerscheinungen durch verschied. Substituenten beeinflusst werden. Lsgg. der Substanzen wurden in Quarzreagensgläsern bei auffallendem UV-Licht beobachtet unter Einschaltung eines Nickeloxydglasfensters zwischen Lichtquelle u. Lösung. Die starke UV-Fluoreszenz des Persedons ermöglicht, die Resorptions- u. Ausscheidungsverhältnisse im Tierkörper zu prüfen. (Helv. chim. Acta 28. 213—220. 1/2. 1945. Basel, F. Hoffmann-La Roche u. Co. A. G.) 194.400

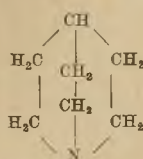
**A. Kitajgorodski**, *Die Kristallchemie von aromatischen Verbindungen. I. Die Packung von Molekülen in Kristallen von organischen Verbindungen*. Kristallgeometr. Betrachtungen. Besprochen werden die Form der Moleküle, die verschied. Packungen in einer Schicht u. die Packung der Schichten in dem Gitter. Auf Grund dieser Betrachtungen wird die folgende Regel der organ. Kristallchemie, d. h. die Regel der Packung von organ. Molekülen in Kristallen aufgestellt: Ein Kristall einer organ. Verb., dessen Mol. roh als dreiachsiges Ellipsoid angesehen werden kann, wird aufgebaut aus dichtest gepackten Schichten von Molekülen, die die Koordination 6 haben. Diese Schichten ihrerseits neigen zu einer Packung mit maximaler Dichte. Diese Regel gilt in der Hauptsache nur für arom. Verbindungen. Tabellar. wird die Verteilung der bisher gefundenen Struktur auf die Raumgruppen zusammengestellt. Diskutiert wird noch die Verteilung von zentrosymm. Molekülen in einem Kristall. Es wird gezeigt, daß solche Moleküle nur in den Raumgruppen  $C_{2h}^5$ ,  $C_{2h}^6$ ,  $V^{15}$  u. in speziellen Fällen auch in  $V^3$  u.  $V^4$  kristallisieren können. (Acta physicochim. URSS 21. 899—920. 1946. Moskau, Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 110.400

George L. Clark, Wilbur I. Kaye und Thomas D. Parks, *Röntgenographische Identifizierung und Kristallographie von Aldehyden und Ketonen in Form ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone*. Röntgenograph. u. kristallograph. wurde eine Reihe von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen von Aldehyden u. Ketonen untersucht. Vorausgeschickt sei, daß ein Teil der untersuchten Verbb. in zwei u. z. T. drei Modifikationen auftritt; es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Di- bzw. Trimorphie nicht durch irgendwelche Verunreinigungen bedingt sind. Untersucht wurden die folgenden 2,4-Dinitrophenylhydrazone: *Formaldehyd*, gelbe, nach (010) tafelförmige Kristalle aus Isobutylalkohol, F. 166°, D. 1,592, triklin mit  $a = 10,00$ ,  $b = 10,41$ ,  $c = 4,23$  Å,  $\alpha = 94^\circ$ ,  $\beta = 95^\circ$ ,  $\gamma = 87^\circ$ . Raumgruppe P1 mit 2 Molekülen in der Elementarzelle; *Acetaldehyd I*, gelbe, nach (001) tafelförmige Kristalle aus Propylalkohol, F. 166°, D. 1,541, tetragonal mit  $a = 7,15$ ,  $c = 18,69$  Å, Raumgruppe P4<sub>1</sub>/n mit 4 Molekülen in der Zelle; *Acetaldehyd II*, orangefarbene Nadeln aus Propylalkohol, F. 165°, D. 1,51, rhomb. mit  $a = 5,06$ ,  $b = 10,6$ ,  $c = 17,3$  Å, Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 mit 4 Molekülen in der Zelle; *Propionaldehyd I*, rote Nadeln aus Xylol, F. 150°, rhomb. mit  $a = 5,34$ ,  $b = 11,44$ ,  $c = 17,35$  Å, Raumgruppe C22<sub>1</sub>2 mit 4 Molekülen in der Zelle; *Propionaldehyd II*, orangefarbene Nadeln aus A., F. 148°; *n-Butyraldehyd I*, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 123°, D. 1,3, rhomb. mit  $a = 4,90$ ,  $b = 17,9$ ,  $c = 54,0$  Å; *n-Butyraldehyd II*, orangefarbene Nadeln aus Methanol, F. 122°, D. 1,3, rhomb. mit  $a = 7,0$ ,  $b = 25,0$ ,  $c = 25,8$  Å; *n-Butyraldehyd III*, bernsteinfarbene Tafeln aus Methanol, F. 122°, rhomb. mit  $a = 7,55$ ,  $b =$  —,  $c = 25,3$  Å; *Crotonaldehyd*, rote Nadeln aus Bzl., F. 190°, D. 1,43, rhomb. mit  $a = 4,63$ ,  $b = 13,05$ ,  $c = 18,30$  Å, Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 mit 4 Molekülen in der Zelle, *Furfuraldehyd I*, tiefrote Prismen aus Aceton, F. 223°, monoklin mit  $a = 7,63$ ,  $b = 13,23$ ,  $c = 13,07$  Å,  $\beta = 99^\circ$ , Raumgruppe P2<sub>1</sub>m mit 4 Molekülen in der Zelle. *Furfuraldehyd II*, hellrote Pyramiden aus Aceton, F. 218°, monoklin mit  $a =$  —,  $b =$  —,  $c = 28,3$  Å; *Furfuraldehyd III*, gelbe Nadeln aus Äthylendichlorid, F. 199°, monoklin mit  $a = 3,63$ ,  $b = 11,7$ ,  $c = 7,7$  Å,  $\beta = 95^\circ$ , Raumgruppe P2/m mit 1 Mol. in der Zelle; *Dimethylketon I*, gelbe Tafeln aus A., F. 126°, D. 1,42, triklin mit  $a = 7,12$ ,  $b = 8,04$ ,  $c = 9,91$  Å,  $\alpha = 66^\circ$ ,  $\beta = 86^\circ$ ,  $\gamma = 102^\circ$ , Raumgruppe P1 mit 2 Molekülen in der Zelle; *Dimethylketon II*, gelbe Nadeln aus Ae., F. 114°, D. 1,4, rhomb. mit  $a = 5,22$ ,  $b = 11,0$ ,  $c = 22,6$  Å, Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 mit 4 Molekülen in der Zelle. Von diesen Verbb. werden außerdem die Netzebenenabstände der intensivsten Interferenzen angegeben. Außerdem wurden noch die Netzebenenabstände der stärksten Linien von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen einiger Ketone tabellar. zusammengestellt. Aufgeführt werden die folgenden 2,4-Dinitrophenylhydrazone: *Äthylmethylketon*, orange; *n-Propylmethylketon*, gelborange; *n-Butylmethylketon*, orange; *n-Amylmethylketon*, gelborange; *Isobutylmethylketon*, rotorange; *Diäthylketon*, rotorange; *Dipropylketon*, gelb; *Diisopropylketon*, rotorange; *Diisobutylketon*, orange; *Pinacolon*, gelb; *Cyclopentanon*, orange; *Benzylmethylketon*, rot; *4-Chloracetophenon*, scharlach; *Benzophenon*, rotorange. Es wird noch kurz auf die quantitative Best. aus Pulveraufnahmen mit NaF als Vergleichssubstanz eingegangen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 310—13. Mai 1946. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.) 110.400

Werner Nowacki, *Die Kristallstruktur von Adamantan (symm. Tricyclodecan)*. Röntgenograph. u. opt. untersucht wurde synthet. Adamantan (I) (auch Diamantan genannt). Die Kristalle sind vollkommen isotrop, schmelzen bei 267,5—269° u. haben eine D. von 1,06—1,08. Diese synthet. Kristalle stimmten mit den natürlich vorkommenden in jeder Beziehung überein. Pulveraufnahmen mit Fe- u. Cu-Strahlung ergaben für die flächenzentriert kub. Zelle  $a = 9,426 \pm 0,008$  Å. In dieser Zelle sind 4 Mol. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> enthalten. Als Raumgruppe wird T<sub>d</sub><sup>2</sup> angenommen. Es liegen 16 C in  $x_1x_1x_1 \dots$ , 24 C in  $x_200 \dots$ , 16 H in  $x_3x_3x_3 \dots$  u. 48 H in  $x_4x_4x_4 \dots$ . Aus den beobachteten Intensitäten ergaben sich für die C-Atome die Parameter  $x_1 = 0,094 \pm 0,01_6$  u.  $x_2 = 2x_1$ . Die Struktur besteht aus einer kub.-dichtesten Packung der in erster Näherung kugelförmigen Molekeln; der Abstand C—C beträgt  $1,541 \pm 0,01_6$  Å. — Es wird hierauf die Struktur des I mit der des Hexamethylentetramin (II) verglichen. Während der Zusammenhalt des Kristallgitters bei I rein durch VAN DER WAALSsche Kräfte geschieht, welche additiv sind, besteht beim II, dessen Molekelkonst. hinsichtlich der (C + N)-Lagen mit der von I grundsätzlich ident. ist, außerdem die Möglichkeit des Wirkens von stärkeren Bindungen (Wasserstoff- oder Elektronenbindungen) von einer Molekel zu den benachbarten. Das Auftreten von zwischenmol. Bindungen bewirkt eine kub.-innenzentrierte u. nicht mehr flächenzentrierte Anordnung der Molekularschwerpunkte. Im II-Kristall beträgt der kürzeste Abstand zweier Molekülzentren 6,1 Å, bei I 6,7 Å, was ebenfalls als Ausdruck stärkerer Bindungskräfte in II gedeutet werden muß. Der kürzeste zwischenmol. C—C-Abstand beträgt bei I 4,15 Å parallel [110], bei II hingegen 3,7 Å parallel

[100]. (Helv. chim. Acta 28, 1233—42. 15/10. 1945. Bern, Univ., Mineralog.-petrograph. Inst.) 110.400

Werner Nowacki, *Krystallstrukturen organischer Verbindungen von hoher molekularer Eigensymmetrie*. II. *Chinuclidin*. (I. vgl. vorst. Ref.) *Chinuclidin* (I), C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N, weist ein



hochsymm. Mol. der maximalen Symmetrie C<sub>3v</sub>3m von kugelförmiger Gestalt auf. Die Vermutung, daß I eine hexagonal-dichteste Molekülpackung aufweist, konnte durch die Unters. nicht bestätigt werden. I ist bei Zimmertemp. isotrop, kub. mit einer Gitterkonstanten  $a = 8,977 \pm 0,009 \text{ \AA}$  mit 4 Mol. in der Elementarzelle. Die Translationsgruppe ist flächenzentr., d. h. die Molekülzentren bilden eine kub.-dichteste Packung u. weisen kub. Symmetrie auf. Um die trigonale Eigensymmetrie der Moll. mit der kub. Symmetrie ihrer Lagen in Einklang zu bringen, kann man entweder freie Rotation der Moll. um ihre Zentren oder aber eine statist.-ungeordnete Verteilung der Molekülachsen parallel den vier Raumdiagonalen des Elementarwürfels annehmen. Röntgenograph. ist ein Entscheid. zwischen diesen beiden Möglichkeiten nicht möglich. Das I-Mol., als Kugel aufgefaßt, hat einen Durchmesser von etwa 5,3 Å; der kürzeste Abstand zweier Molekülzentren beträgt 6,3 Å. Es ist demnach nur sehr wenig Platz zwischen den Moll. vorhanden, so daß die statist. Anordnung wahrscheinlicher ist. Die physikal. Eigg. von I stehen mit der Anschauung einer z. T. ungeordneten Struktur bei Vorhandensein kugelig. Moll. in vollkommener Übereinstimmung. I ist außerordentlich flüchtig; es weist stets nur abgerundete Flächen, Kanten u. Ecken auf u. ist sehr plastisch. (Helv. chim. Acta 29, 1798—1800. 2/12. 1946. Bern, Univ., Mineralog.-petrograph. Inst.) 110.400

H. Wild und E. Brandenberger, *Zur Krystallstruktur einiger Diphenyltrichloräthan-derivate*. Krystallograph. u. röntgenograph. wurden untersucht: *Diphenyltrichloräthan* (I), *p,p'*-*Diätyltrichloräthan* (II), *3,3'.4,4'*-*Tetramethyldiphenyltrichloräthan* (III), *2,2'.4,4'*-*Tetramethyldiphenyltrichloräthan* (IV), *2,2'.5,5'*-*Tetramethyldiphenyltrichloräthan* (V), *p,p'*-*Dianisyltrichloräthan* (VI), *p,p'*-*Dichlordiphenyltrichloräthan* (VII), *o,o'*-*Dichlordiphenyltrichloräthan* (VIII), *o,p'*-*Dichlordiphenyltrichloräthan* (IX), *p,p'*-*Dichlordiphenyldichloräthan* (X), *p,p'*-*Dibromdiphenyltrichloräthan* (XI) u. *p,p'*-*Dichlordiphenyldichloräthylen* (XII). Ergebnisse I: Pseudohexagonale Plättchen der rhomb. hemimorphen Krystallklasse; Achsenverhältnis  $a:b:c = 1,61_6:1:0,78_9$ , Opt. Orientierung:  $n_a \parallel c$ ,  $n_\beta \parallel b$ ,  $n_\gamma \parallel c$ . Elementarkörperdimensionen  $a = 16,56 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,34 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,04 \text{ \AA}$ ; wahrscheinliche Raumgruppe C<sub>2v</sub><sup>20</sup>-P b c. In der Zelle sind 4 Moll. enthalten. Durch eine PATERSON-Analyse wurde die Lage der Cl-Atome angenähert bestimmt. — II: Pseudohexagonale Blättchen oder Prismen; monoklin.-holoedr. mit dem Achsenverhältnis  $a:b:c = 1,91_4:1:0,79_3$ ,  $\beta = 80^\circ 13'$ ,  $n_\beta \parallel b$ . Die Elementarzelle hat die Dimensionen  $a = 19,55 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,10 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,02 \text{ \AA}$ ; wahrscheinlichste Raumgruppe C<sub>2v</sub><sup>2h</sup>-P 2<sub>1</sub>/c. Die Zelle enthält 4 Moll. — III: Monoklin.-holoedr. Prismen mit  $a:b:c = 1,89_9:1:1,52_9$ ,  $\beta = 55^\circ 04'$ ,  $n_\gamma \parallel b$ . Die Elementarzelle hat  $a = 20,93 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,55 \text{ \AA}$ ,  $c = 17,60 \text{ \AA}$ , Raumgruppe C<sub>2v</sub><sup>2h</sup>-P 2<sub>1</sub>/c. In der Zelle sind 8 Moll. enthalten. Die Lagen der Cl-Atome wurden durch eine PATERSON-Analyse angenähert festgelegt. — IV: Monoklin.-holoedr. Blättchen mit  $a:b:c = 2,05_3:1:1,19_5$ ,  $\beta = 112^\circ 46'$ ,  $n_a \parallel b$ . Dimensionen der Zelle  $a = 23,55 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,77 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,08 \text{ \AA}$ ; wahrscheinlichste Raumgruppe C<sub>2v</sub><sup>2h</sup>-P 2<sub>1</sub>/c. Die Zelle enthält 8 Moll. — V kryst. in zwei Modifikationen, einer monoklinen u. einer triklinen. Die trikl. Form kryst. in pseudorhomb. Blättchen mit  $a:b:c = 1,67_5:1:0,47_8$ ,  $\alpha = 84^\circ 10'$ ,  $\beta = 91^\circ 52'$ ,  $\gamma = 90^\circ 11'$ . Die monokline Form kryst. in Nadeln mit  $a:b:c = 1,96_6:1:0,83_9$ ,  $\beta = 115^\circ 15'$ . Die monokline Elementarzelle hat die Dimensionen  $a = 20,87 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,52 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,67 \text{ \AA}$ ; Raumgruppe C<sub>2v</sub><sup>2h</sup>-P 2<sub>1</sub>/a. Die Zelle enthält 4 Moll. — VI kryst. triklin.-holoedr. in Nadeln oder Tafeln mit  $a:b:c = 1,91_6:1:1,78_8$ ,  $\alpha = 84^\circ 38'$ ,  $\beta = 94^\circ 58'$ ,  $\gamma = 67^\circ 29'$ . Die Elementarzelle hat die Dimensionen  $a = 12,20 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,41 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,18 \text{ \AA}$ ; Raumgruppe C<sub>2v</sub><sup>2h</sup>-P  $\bar{1}$ . In der Zelle sind 2 Moll. enthalten. — VII ist infolge positiv ausgefallener piezoelektr. Verss. der Krystallklasse C<sub>2v</sub> zuzuordnen. Die Elementarkörperdimensionen ( $a = 19,14 \pm 0,08 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,96 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,85 \pm 0,4 \text{ \AA}$ ) stimmen mit denen von FANKUCHEN, SCHNEIDER u. SINGER (C. 1947, 335) überein. — VIII: Dünne Blättchen, monoklin.-holoedr. mit  $a:b:c = 3,84_4:1:2,23_6$ ,  $\beta = 78^\circ 46'$ ,  $n_\gamma \parallel b$ . Die Elementarzelle hat die Dimensionen  $a = 27,74 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,07 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,78 \text{ \AA}$ ; wahrscheinlichste Raumgruppe C<sub>2v</sub><sup>2h</sup>-P 2<sub>1</sub>/c. Die Zelle enthält 8 Moll. — IX kryst. triklin.-holoedr. in tafelförmigen Krystallen mit  $a:b:c = 0,88_2:1:1,31_4$ ,  $\alpha = 104^\circ 18'$ ,  $\beta = 95^\circ 48'$ ,  $\gamma = 99^\circ 45'$ . Die Elementarzelle hat die Dimensionen  $a = 25,8 \text{ \AA}$ ,  $b = 15,2 \text{ \AA}$ ,  $c = 19,55 \text{ \AA}$ ; Raumgruppe C<sub>2v</sub><sup>2h</sup>-P  $\bar{1}$ . Die Zelle enthält 20 Mol. — X kryst. monoklin.-holoedr. in tafeln Krystallen mit dem Achsenverhältnis  $a:b:c = 2,59_8:1:1,23_3$ ,  $\beta = 105^\circ 13'$ ,  $n_\gamma \parallel b$ .

Die Elementarzelle hat die Dimensionen  $a = 19,92 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,78 \text{ \AA}$ ,  $c = 18,86 \text{ \AA}$ ; wahrscheinlichste Raumgruppe  $C_{2h}^6 \cdot P 2_1/c$ . Die Zelle enthält 8 Moll. — XI kryst. in pseudo-hexagonalen Nadeln der rhomb.-hemimorphen Kristallklasse mit  $a : b : c = 1,95_{36} : 1 : 0,79_{60}$ ,  $n_x \parallel b$ ,  $n_\beta \parallel c$ ,  $n_y \parallel a$ . Sämtliche Kristalle sind nach [001] verzwilligt u. täuschen somit rhomb. Holoedrie vor. Die Elementarzelle hat die Abmessungen  $a = 19,60 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,99 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,92 \text{ \AA}$ ; Raumgruppe  $C_{2h}^6 \cdot P b c$ . Die Zelle enthält 4 Mol. — XII: Nadeln, monokline Holoedrie mit  $a : b : c = 0,26_0 : 1 : 0,25_4$ ,  $\beta = 114^\circ 38'$ ,  $n_y \parallel b$ . Die Elementarzelle hat die Dimensionen  $a = 9,27 \text{ \AA}$ ,  $b = 37,08 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,32 \text{ \AA}$ ; wahrscheinlichste Raumgruppe  $C_{2h}^6 \cdot P 2_1/c$ . In der Zelle sind 8 Moll. enthalten. (Helv. chim. Acta 29. 1024—40. 1/8. 1946. Basel, I. R. Geigy A. G., Wissenschaftliche Laborr. u. Zürich, E. M. P. A., Labor. f. techn. Röntgenographie u. Feinstrukturunters. u. Mineralog. Inst. der T. H.) 110.400

William N. Lipscomb und Verner Schomaker, *Elektronenbeugungsuntersuchung des dimeren Dimethylketens*. Dimethylketen wurde aus  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid dargestellt in Äthylacetatlg. polymerisiert. Das dimere Ketens schm. bei  $113-114^\circ \text{ u.}$  hat bei  $52^\circ$  einen Dampfdruck von 6 mm u. bei  $87^\circ$  einen von 38 mm in Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Vorausgeschickt sei, daß durch die Elektronenbeugungsunters. bestätigt werden konnte, daß es sich bei dem dimeren Ketens um *2.2.4.4-Tetramethyldutadien-1.3* handelt. Die beste Übereinstimmung zwischen beobachteten u. berechneten Intensitäten ergab sich unter der Annahme eines symm. Modells mit den folgenden Abständen:  $C-C(\text{Ring}) = 1,56 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $C-CH_3 = 1,54 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $C=O = 1,22 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ,  $\rightarrow C-CO-C = 93^\circ \pm 6^\circ$  u.  $\rightarrow CH_3-C-CH_3 = 111^\circ \pm 6^\circ$ . Der bei den Unters. beobachtete große Temperaturfaktor wird den über  $3 \text{ \AA}$  großen interatomaren Abständen zugeschrieben. Diskutiert wird in diesem Zusammenhang die Beziehung dieses Temperaturfaktors zu der ungewöhnlich großen Atompolarisation. (J. chem. Physics 14. 475—79. Aug. 1946. Pasadena, Cal., Inst. of Technology, Deptm. of Chem.) 110.400

M. J. Djatkina und Ja. K. Ssyркин, *Reduktionspotentiale von Chinonen und Resonanzenergie*. Ausgehend sowohl von der nicht voll befriedigenden Annahme lokalisierter  $C=O$ -Doppelbindungen, als auch unter Berücksichtigung des Ortswechsels der  $C=C$ -u.  $C=O$ -Bindungen setzen Vff. unter Mitberücksichtigung calor. Daten die Reduktionsenergie (Potentiale) einer größeren Zahl von Chinonen im Vgl. zu teils bekannten, teils (für Chinodimethane u. KW-stoffe) analogiemäßig errechneten Werten der Resonanzenergie. Es wird auf die starke Verschiedenheit der Reduktionspotentiale innerhalb der Gruppe der Chinone hingewiesen; die Extremwerte liegen bei 0,95 V für *Diphenylchinon* und 0,15 V für *9.10-Anthracinon*. Die Zahlen lassen innerhalb jeder Gruppe eine deutliche Parallelität zwischen der Differenz der Resonanzenergie u. dem Reduktionspotential erkennen. Daß die Differenz bei den o-Chinonen niedriger, die Potentiale höher liegen als bei den entsprechenden p-Chinonen, erklären Vff. aus den verschied. Resonanzbedingungen (Einzelheiten im Original.) Für eine Reihe weiterer, bisher noch nicht gemessener Chinone werden aus den erkannten Gesetzmäßigkeiten die Reduktionspotentiale vorausgesagt. Vff. berechnen ferner für *Benzochinon* die Energie der  $CO$ -Bindung aus der Bildungswärme nach dem Additivitätsprinzip, wobei ein Wert von 154,6—155,4 kcal erhalten wird. Ein Vgl. dieser Zahl mit den Energiewerten der  $CO$ -Bindung in Ketonen u. Aldehyden läßt eindeutig auf das Vorhandensein einer Resonanzenergie der  $\alpha$ -Bindungen im p-Benzochinon schließen, deren Betrag allerdings niedriger als bei Bzl. liegt. In entsprechender Weise folgt aus der Bildungswärme des *9.10-Anthracinons* die Existenz einer Resonanzenergie, welche diejenige zweier Benzolkerne übersteigt. — In einer weiteren Tabelle sind die Totalenergie u. die berechneten Resonanzenergien von 21 Chinodimethanabkömmlingen des *Naphthalins*, *Anthracens*, *Phenanthrens*, *Naphthacens*, *Pentacens*, *Diphenyls* u. *Stilbens*, abschließend die Energiewerte einer Anzahl von „meta“-Chinodimethanderivv. des *Naphthalins* zusammengestellt. (Acta physicochim. URSS 21. 921—42. 1946. Moskau, Physikal.-chem. Karpow-Inst.) 123.400

H. Keller, M. Hochweber und H. v. Halban, *Polarographische und spektrographische Untersuchungen an organischen Halogenverbindungen*. Es wurden einige Verb. aus dem Gebiet der Halogendiphenyläthane polarograph. untersucht, u. zwar solche, die arom. u. aliph. u. nur arom. u. nur aliph. gebundenes Halogen enthalten. Nur aliph. gebundenes Halogen ist polarograph. wirksam. Bei diesen Verb. wird nur Halogen abgespalten aus der Atomgruppe  $\equiv C-CCl_2$  bzw.  $= C-CCl_2$ . Auch cycl. gebundenes Halogen (Hexachlorcyclohexan) kann polarograph. erfaßbar sein. Die Halbstufenpotentiale liegen bei fast allen untersuchten Verb. im Spannungsbereich  $-0,82$  bis  $-0,93$  Volt. Die Reduzierbarkeit nimmt innerhalb der Halogenreihe zu. Durch induktive Effekte hervorgerufene Verschiebungen der Abscheidungs- u. Reduktionspotentiale sind relativ klein; ausgeprägter

kommen diese Effekte in den Absorptionsspektren zum Ausdruck. In techn. Prodd. ist eine polarograph. Gehaltsbest. an Aktivsubstanz äußerst lohnend. Mit steigendem negativem Abscheidungspotential verschiebt sich das Absorptionsspekt. ins Ultraviolett. Die durch induktive Effekte hervorgerufene Verschiebung der Abscheidungspotentiale nach positiven Werten geht mit einer Verschiebung der Spektren nach längeren Wellen parallel. Die einzelnen Verb. unterscheiden sich mehr oder minder stark durch die spektralen Übergangswahrscheinlichkeiten. (Helv. chim. Acta 29. 761—69. 15/6. 1946. Zürich, Univ., Physikal.-chem. Inst.) 194.400

John G. Aston und George Szasz, *Thermodynamische Eigenschaften von gasförmigem 1.3-Butadien und den normalen Butenen oberhalb 25° C. Gleichgewichte in dem System 1.3-Butadien, n-Butene und n-Butan*. Unter Benutzung von spektroskop. u. Molekular-daten sowie von auf calorimetr. bestimmten Werten der Entropien, gasförmigen spezif. Wärmen u. Bildungswärmen wurden Tabellen für die thermodynam. Funktionen  $C_p^\circ$ ,  $H^\circ$ ,  $S^\circ$  u.  $F^\circ$  für 1.3-Butadien u. die n-Butene für Temp. von 298,16—1500° K angegeben, u. zwar für die Substanzen in ihren idealen Gaszuständen bei 1 at Druck. Auf der Grundlage dieser Daten wurden die Gleichgewichtskonstanten für die Isomerisierung von 1-Buten (Gas) zu 2-Buten (Gas), ferner für die Dehydrierung von n-Butan (Gas) zu den n-Butenen (Gas) u. 1.3-Butadien (Gas) sowie für die Dehydrierung der n-Butene (Gas) zu 1.3-Butadien (Gas) bestimmt. Aus den calorimetr. Daten für 1.3-Butadien muß auf die Existenz zweier geomet. (cis-trans) isomerer Formen in merklicher Konz. bei Raumtemp. geschlossen werden. Die beiden Formen unterscheiden sich in ihrer Energie durch 2,3 kcal/Mol<sup>-1</sup> u. sind durch eine C—C-Rotationsschranke getrennt 2,6 kcal/Mol<sup>-1</sup> oberhalb des niedrigsten Energieniveaus der cis-Form. (J. chem. Physics 14. 67—79. Febr. 1946. Pennsylvania State College, Pennsylvania, u. Washington, National Bureau of Standards.) 110.400

### D<sub>3</sub>. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

J. L. Riebsomer, *Die Reaktion von Stickstofftetroxyd mit organischen Verbindungen*. Übersicht mit 260 Literaturzitaten. (Chem. Reviews 36. 157—234. April 1945. Greencastle, Indiana, De Pauw Univ.) 101.411

William H. Stein, Stanford Moore und Max Bergmann, *Chemische Reaktionen von Senfgas und verwandten Verbindungen. I. Die Umwandlungen von Senfgas in Wasser. Bildung und Eigenschaften von aus Senfgas entstehenden Sulfonylsalzen*. Bei der Hydrolyse von Di-(β-chloräthyl)-sulfid erhält man nicht nur β-Chloräthyl-β-oxyäthylsulfid u. Di-(β-oxyäthyl)-sulfid, sondern durch wechselseitige Umsetzung auch folgende drei Sulfonylsalze: β-Chloräthyl-β'-(bis-(β-oxyäthyl)-sulfonium)-äthylsulfidchlorid der Formel Cl·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·S·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·SCI(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·OH)<sub>2</sub>, unbeständiges Öl (Pikrylsulfonat, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>·O<sub>2</sub>ClS<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S, dicke Krystalle aus Aceton + A., F. 91—92°; reagiert mit Thiosulfat unter Freiwerden der Säure). — β-Oxyäthyl-β'-(bis-(β-oxyäthyl)-sulfonium)-äthylsulfidchlorid der Formel HO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·S·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·SCI(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·OH)<sub>2</sub>, Öl (Pikrylsulfonat, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S, Krystalle aus Aceton + Ae., F. 76—78°). — Bis-β-[bis-(β-oxyäthyl)-sulfonium-äthyl]-sulfidichlorid der Formel S[CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·SCI(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, Krystalle aus A., F. 103°; zers. sich beim Erhitzen der wss. Lsg. auf 100°; reagiert mit NaHCO<sub>3</sub> bzw. Thiosulfat unter Freiwerden der Säure (Chloroplatinat, C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>·PtCl<sub>6</sub>, Nadeln, F. 138°; Dipikrylsulfonat, C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>·2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S, Krystalle aus Aceton + A., F. 188 bis 139°). — Das Dichlorid gibt mit Cystein Bis-(β-cysteinyläthyl)-sulfid der Formel S[CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·S·CH<sub>2</sub>·CH(NH)<sub>2</sub>·COOH]<sub>2</sub>, Krystalle, F. nicht angegeben, lösl. in Säuren u. Alkalien, unlösl. in Wasser. (J. org. Chemistry 11. 664—74. Nov. 1946. New York, N. Y., Labor. of the Rockefeller Inst. for Medical Research.) 132.510

Stanford Moore, William H. Stein und Joseph S. Fruton, *Chemische Reaktionen von Senfgas und verwandten Verbindungen. II. Die Reaktion von Senfgas mit Carboxylgruppen und mit den Aminogruppen von Aminosäuren und Peptiden*. (I. vgl. vorst. Ref.) Schüttelt man Senfgas 24 Stdn. bei 20—25° mit wss. Lsgg. der Salze von Essigsäure, Stearinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Diäthylbarbitursäure, Hippursäure oder Salicylsäure, so erhält man die entsprechenden Thiodiglykolester, z. B. Diacetylthiodiglykol, Öl; Diveronalthiodiglykol, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S, Krystalle aus A., F. 148—149°; Dihippurylthiodiglykol, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, Krystalle aus A., F. 119° u. Disalicyllylthiodiglykol, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>S, Krystalle aus A., F. 74—75°. — Auch mit Aminosäuren, deren Aminogruppe blockiert ist, wie Acetyldehydrophenylalanin oder Acetyldehydrophenylalanyldehydrophenylalanin, entstehen Ester der genannten Art. Findet dagegen die Einw. von Senfgas auf Aminosäuren oder Peptide, wie Glycin, Alanin, Lysin, Glycylglycin oder Benzoyllysinamid, in Ggw. von NaHCO<sub>3</sub> statt, so wird die Aminogruppe angegriffen. — Mit heterocycl. Aminen, wie



Pyridin, Nicotinamid oder Nicotinsäure, liefert Senfgas die entsprechenden Anlagerungsverbb., z. B. *Bis*-( $\beta$ -pyridiniumäthyl)-sulfidchlorid,  $C_{14}H_{18}N_2Cl_2S$ , hygroskop. Krystalle aus A. + Ae., F. nicht angegeben (Dipikrylsulfonat,  $C_{14}H_{18}N_2S \cdot 2 C_6H_5O_9N_3S$ , Krystalle aus Methylcellulose, F. 216—218°) u. *Bis*-( $\beta$ -(3-carbamidopyridinium)-äthyl)-sulfidchlorid,  $C_{16}H_{20}O_2N_4Cl_2S$ , Krystalle aus Methanol, F. des Hydrats 151—153°. (J. org. Chemistry 11, 675—80. Nov. 1946. New York, N. Y., Labor. of the Rockefeller Inst. for Medical Research.) 132.510

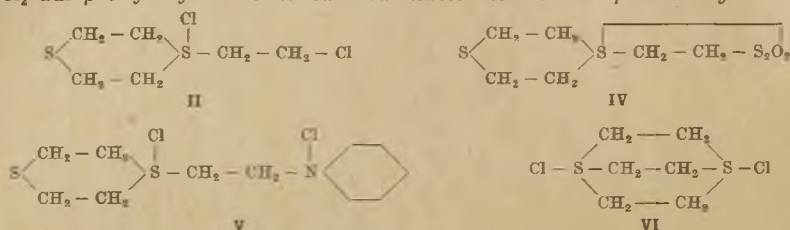
William H. Stein und Stanford Moore, *Chemische Reaktionen von Senfgas und verwandten Verbindungen. III. Die Reaktion von Senfgas mit Methionin.* (II. vgl. vorst. Ref.) Durch 18std. Schütteln von Senfgas mit Methionin bei Zimmertemp. in saurer Lsg. erhält man ein Sulfoniumsalz der Formel  $S[CH_2 \cdot CH_2 \cdot SCl(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH]_2$ , Öl (Tetraazobenzolsulfonat,  $C_{62}H_{68}O_{16}N_{10}S_7$ ). Dieses zers. sich bei 2std. Erhitzen auf 100° in  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -aminobuttersäure,  $C_4H_9O_3N$ , Krystalle aus wss. A., F. 186—187° Zers. ( $p$ -Oxyazobenzol- $p$ -sulfonat,  $C_4H_9O_3N \cdot C_{12}H_{10}O_4N_2S \cdot H_2O$ ), u. *Bis*-( $\beta$ -methylthioäthyl)-sulfid der Formel  $S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_3)_2$ , durchdringend riechendes Öl,  $Kp_{0.2}$  93—94°. Letzteres liefert bei der Oxydation mit  $HNO_3$  ein Trisulfoxyd der Formel  $SO(CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_3)_2$ , Krystalle aus A., F. 165—169° Zers. — Bei der Einw. von Senfgas auf Carbobenzoxymethioninamid entsteht ebenfalls ein Sulfoniumsalz, das sich beim Erhitzen unter Bldg. eines Trisulfids zersetzt. Doch konnten die Verb. nicht isoliert werden. (J. org. Chemistry 11, 681—85. Nov. 1946. New York, N. Y., Labor. of the Rockefeller Inst. for Medical Research.) 132.510

William H. Stein und Joseph S. Fruton, *Chemische Reaktionen von Senfgas und verwandten Verbindungen. IV. Chemische Reaktionen von  $\beta$ -Chloräthyl- $\beta'$ -oxyäthylsulfid.* (III. vgl. vorst. Ref.) In chem. Hinsicht verhält sich  $\beta$ -Chloräthyl- $\beta'$ -oxyäthylsulfid ähnlich wie Senfgas. Es reagiert mit  $NaHCO_3$  u. Thiosulfat sowie mit der Aminogruppe von Glycin, *l*-Alanin, *l*-Histidin, *l*-Arginin, *l*-Lysin, *l*-Tyrosinamid, *l*-Leucinamid, Glycylglycin u. *dl*-Methionin, bildet Sulfoniumsalze bei der Hydrolyse u. liefert Pyridiniumsalze mit Pyridin u. Nicotinsäureamid. Bei der Umsetzung mit Na-Acetat u. Na-Hippurat entstehen Halbest. des Thiodiglykols. (J. org. Chemistry 11, 686—91. Nov. 1946. New York, N. Y., Labor. of the Rockefeller Inst. for Medical Research.) 132.510

William H. Stein, Joseph S. Fruton und Max Bergmann, *Chemische Reaktionen von Senfgas und verwandten Verbindungen. V. Die chemischen Reaktionen von 1,2-Bis-( $\beta$ -chloräthylthio)-äthan.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Bei der Hydrolyse von 1,2-Bis-( $\beta$ -chloräthylthio)-äthan (I) (F. 54°) entsteht u. a. 1,2-Bis-( $\beta$ -oxyäthylthio)-äthan der Formel  $(-CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ , Krystalle aus Ae. + PAe., F. 59—62°. — Ein anderes Prod. der Hydrolyse von I ist 1,2-Bis-[2-(2-oxyäthylthio)-äthylthio]-äthan der Formel  $(-CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ , mkr. Nadeln aus wss. A., F. 102—104° (Diacetat,  $C_{14}H_{26}O_4S_4$ , F. 81—83°; Dibenzoat,  $C_{22}H_{30}O_4S_4$ , F. 59—63°). Stellt man das gleiche Prod. aus 1 Mol I u. 2 Mol  $\beta$ -Mercaptoäthanol her, so liegt der F. bei 108—111°, der des Diacetats bei 85—87° u. der des Dibenzoats bei 60—63°. Die Misch.-FF. zeigen keine Depression. — Durch Umsetzung von I mit Thiodiglykol erhält man ein Sulfoniumsalz der Formel  $(-CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SCl(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2)_2$ , Sirup (Dipikrylsulfonat,  $C_{14}H_{32}O_4S_4 \cdot 2C_6H_5O_9N_3S$ , F. 125—127°), aus dem mit  $NaHCO_3$  bzw. Thiosulfat die Säure freigemacht wird. — Ferner reagiert I mit den Carboxylgruppen von Essigsäure u. Carbobenzoxylglutaminsäure sowie mit den Aminogruppen von Glycin, Alanin, Histidin, Arginin, Lysin, Glutaminsäure, Serin, Glycylglycin, Phenylalanin u. Methionin. Mit Pyridin, Nicotinsäure u. Nicotinamid bildet es Pyridiniumsalze. — Aus I u. Thiosulfat entsteht das „Bunte-salz“ der Formel  $C_6H_5O_6S_6Na_2$ , u. aus I u. Cystein 1,2-Bis-( $\beta$ -cysteinyläthylthio)-äthan der Formel  $(-CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH)_2$ , Krystalle, F. nicht angegeben. (J. org. Chemistry 11, 692—703. Nov. 1946. New York, N. Y., Labor. of the Rockefeller Inst. for Medical Research.) 132.510

Mark A. Stahmann, Joseph S. Fruton und Max Bergmann, *Chemische Reaktionen von Senfgas und verwandten Verbindungen. VI. Die Chemie von Sulfoniumsalzen aus Senfgas.* (V. vgl. vorst. Ref.) Beim Behandeln von Tris-( $\beta$ -oxyäthyl)-sulfoniumchlorid mit  $SOCl_2$  entsteht Tris-( $\beta$ -chloräthyl)-sulfoniumchlorid (I) der Formel  $Cl \cdot S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl)_3$ , Krystalle aus A. + Ae., F. 108—109° (Pikrylsulfonat,  $C_6H_{12}Cl_3S \cdot C_6H_5O_9N_3S$ , F. 154°). Dieses geht bei Zusatz von  $NaOH$  in Bis-( $\beta$ -chloräthyl)-vinylsulfoniumchlorid der Formel  $CH_2 \cdot CH \cdot SCl(CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl)_2$  (Pikrylsulfonat,  $C_6H_{11}Cl_2S \cdot C_6H_5O_9N_3S$ , F. 134°) u. dann über das Divinyl- $\beta$ -chloräthylsulfoniumchlorid in Trivinylsulfoniumchlorid der Formel  $Cl \cdot S(CH \cdot CH_2)_3$  (Pikrylsulfonat,  $C_6H_9S \cdot C_6H_5O_9N_3S$ , F. 157°) über. — Aus I u. Cystein wird Bis-( $\beta$ -cysteinyläthyl)-sulfid der Formel  $S[CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH]_2$ , aus

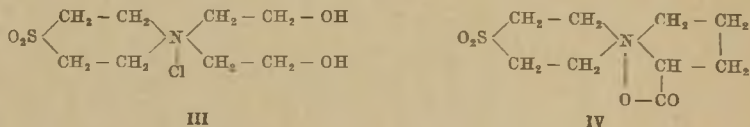
I u. Pyridin wird *Bis-(β-pyridiniumäthyl)-sulfidichlorid* der Formel  $S[CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(Cl)C_5H_5]_2$  (Dipikrylsulfonat,  $C_{14}H_{18}N_2S \cdot 2C_6H_5O_9N_3S$ , F. 216—218°) u. aus I u. alkohol. NaOH wird *Tris-(β-äthoxyäthyl)-sulfoniumchlorid* der Formel  $Cl \cdot S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5)_3$  (Pikrylsulfonat,  $C_{12}H_{27}O_3S \cdot C_6H_5O_9N_3S$ , F. 62—64°) hergestellt. — Bei der Einw. von  $SOCl_2$  auf  $\beta$ -Oxyäthyl-1.4-dithiansulfoniumchlorid erhält man  $\beta$ -Chloräthyl-1.4-dithian-



*sulfoniumchlorid* der Formel II,  $C_6H_{12}Cl_2S_2$ , Krystalle aus A. + Ae., F. 144°, u. daraus durch Zusatz von NaOH *Vinyl-1.4-dithiansulfoniumchlorid* (III),  $C_6H_{11}ClS_2$ , Krystalle (Pikrylsulfonat,  $C_6H_{11}S_2 \cdot C_6H_5O_9N_3S$ , F. 154—155°). Aus II oder III u. Thiosulfat entsteht das *innere Salz des β-Thiosulfatoäthyl-1.4-dithiansulfoniums* der Formel IV,  $C_6H_{12}O_3S_4$ , F. 151—153° Zersetzung. Pyridin setzt sich mit II oder III zu  $\beta$ -Pyridinium-äthyl-1.4-dithiansulfoniumdichlorid der Formel V,  $C_{11}H_{17}NCl_2S_2$ , Krystalle aus A. + Ae., F. 150—152°, um. — Läßt man HCl auf Thiodiglykol in Ggw. von  $ZnCl_2$  einwirken, so bildet sich *S.S'-Endoäthylen-1.4-dithiandisulfoniumdichlorid* der Formel VI,  $C_6H_{12}Cl_2S_2$  (Doppelsalz mit  $ZnCl_2$ , wird durch  $Ag_2CO_3$  in III übergeführt; Dipikrylsulfonat,  $C_6H_{12}S_2 \cdot 2C_6H_5O_9N_3S$ , gelbe Blättchen). — Im allg. sind die  $\beta$ -Chloräthyl- oder Vinylverb. giftiger als die entsprechenden  $\beta$ -Oxyäthylverbindungen. (J. org. Chemistry 11. 704—18. Nov. 1946. New York, N. Y., Labor. of the Rockefeller Inst. for Medical Research.)

132.510

Mark A. Stahmann, Calvin Golumbic, William H. Stein und Joseph S. Fruton, *Chemische Reaktionen von Senfgas und verwandten Verbindungen*. VII. Die Chemie von Bis-( $\beta$ -chloräthyl)-sulfon, Divinylsulfon und Divinylsulfoxyd. (VI. vgl. vorst. Ref.) Bis-( $\beta$ -chloräthyl)-sulfon spaltet in wss. Lsg. HCl ab u. geht in *Divinylsulfon* (I) über. Dieses reagiert mit Thiosulfat unter Bldg. des „*Buntesalzes*“ der Formel  $O_2S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot S_2O_3Na)_2$  sowie mit den SH-Gruppen von Thiophenol,  $\beta$ -Mercaptoäthanol u. Cystein. Mit Pyridinhydrochlorid setzt sich I um zu *Bis-(β-pyridiniumäthyl)-sulfondichlorid* (II) der Formel  $O_2S[CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(Cl)C_5H_5]_2$ , Monohydrat, F. 235° Zers. (Dipikrylsulfonat,  $C_{14}H_{18}O_2N_2S \cdot 2C_6H_5O_9N_3S$ , F. 208—210°) sowie zu  $\beta$ -Pyridiniumäthyl- $\beta'$ -oxyäthylsulfondichlorid (Dipikrylsulfonat,  $C_6H_{14}O_3NS \cdot C_6H_5O_9N_3S$ , F. 189—190°). Auch durch Oxydation von Bis-( $\beta$ -pyridiniumäthyl)-sulfidichlorid entsteht II. Es liefert mit Cystein *Bis-(β-cysteinyläthyl)-sulfon* der Formel  $O_2S[CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH]_2$ , Krystalle, F. nicht angegeben. — Aus I u. Bruceinhydrochlorid wird eine *Verb.* der Formel  $O_2S[CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_2(Cl)C_{22}H_{26}O_4]_2$ , Tetrahydrat, F. 173—175°, u. aus I u. Strychninhydrochlorid eine *Verb.* der Formel  $CH_2 \cdot CH \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_2(Cl)C_{21}H_{22}O_2$ , Krystalle, erhalten. — Aus I u. Diäthanolaminhydrochlorid entsteht *Bis-(β-oxyäthyl)-1.4-thiazaniumdioxydichlorid* der Formel III,  $C_8H_{18}O_4NCIS$ , F. 200°, das bei der Behandlung mit  $SOCl_2$  in  $\beta$ -[Bis-( $\beta$ -chlor-



*äthyl)-aminol]-äthylvinylsulfonhydrochlorid* der Formel  $CH_2 \cdot CH \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH(Cl) \cdot (CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl)_2$ , Krystalle, übergeht. Aus I u. Prolin entsteht eine *Verb.* der Formel IV,  $C_9H_{15}O_4NS$ , Krystalle. — Divinylsulfoxyd reagiert ebenfalls mit Thiosulfat,  $\beta$ -Mercaptoäthanol, Alanin u. Pyridin. Mit Cystein wurde *Bis-(β-cysteinyläthyl)-sulfoxyd* der Formel  $OS[CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH]_2$ , Krystalle, dargestellt. (J. org. Chemistry 11. 719—35. Nov. 1946. New York, N. Y., Labor of the Rockefeller Inst. for Medical Research.)

132.510

T. A. Geissman, Maurice J. Schlatter und Irving D. Webb, *Die Herstellung von 1.3-Diamino-2-methylaminopropan und 1.3-Diamino-2-aminomethylpropan*. Die erste der beiden Verb. wird aus Diacetyldiaminoaceton durch Behandeln mit Nitromethan u. H<sub>2</sub>

die andere aus Methantriessigsäure durch Abbau nach CURTIUS oder nach SCHMIDT-VON BRAUN hergestellt.

**Versuche:** *Tribenzoyl-2-methylamino-1,3-diaminopropan*, C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, durch Behandeln von Diacetyl-diaminoacetone (F. 195—198°) mit Nitromethan u. H<sub>2</sub> in Ggw. von Pt-Oxyd u. Benzoylierung des Reduktionsprod., Prismen aus wss. A., F. 156—156,5°. — *1,3-Diamino-2-methylaminopropantrihydrochlorid*, C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>·3HCl, durch Verseifung des vorigen mit konz. HCl, kristallines Pulver, F. 178°. — *Methantriacyltrihydrazid*, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>, durch 16std. Kochen von Methantriessigsäuremethylester (erhältlich aus Glutaconsäuredimethylester u. Cyanessigestern) mit Hydrazinhydrat, Nadeln, F. 246° Zers. (Trihydrochlorid, F. 204° Zers.). — *1,3-Diamino-2-aminomethylpropantrihydrochlorid*, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>·3HCl, durch Behandeln des Trihydrochlorids des vorigen mit NaNO<sub>2</sub>, Kochen des Säureazids mit A. u. Hydrolyse des entstandenen Urethans mit HCl, Nadeln, F. über 300° (Tripikrattrihydrat, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>21</sub>N<sub>12</sub>·3H<sub>2</sub>O, orangegelbe Nadeln, F. 150°; Tribenzoylverb., C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln, F. 222—222,5°). (J. org. Chemistry 11, 736—40. Nov. 1946. Los Angeles, Calif., Univ. of California.) 182.526

**Avery A. Morton**, *Das chemische Verhalten der Organoalkaliverbindungen*. Übersicht mit 138 Zitaten. (Chem. Reviews 35, 1—50. Aug. 1944. Cambridge 39, Mass., Massachusetts Inst. of Techn.) 101.579

**Norman Rabjohn und Edgar R. Rogier**, *Die Dampfphasenchlorierung von aliphatischen Ketonen*. Die Chlorierung von Ketonen verläuft in der Dampfphase teils ebenso, teils anders als in der fl. Phase. Beim Pinakolin wird in erster Linie ein prim. α-H-Atom u. nur in geringem Umfange ein prim. β-H-Atom durch Cl ersetzt. Beim Methyläthylketon erfolgt die Substitution vorwiegend an einem sek. α-C-Atom u. dann erst an einem prim. α-C-Atom. Beim Methylisopropylketon wird das tert. α-C-Atom bevorzugt; an zweiter Stelle rangiert das prim. α-C-Atom. Beim Acetophenon findet die Chlorierung nur am aliph. C-Atom statt.

**Versuche:** Chlorierungsprodd. des Pinakolins: 85% *1-Chlor-3,3-dimethyl-2-butanon*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OCl, zu Tränen reizende Fl., die beim Aufbewahren rot wird, Kp.<sub>15</sub> 75—76°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4422 (2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, orangegelbe Prismen aus A., F. 143—144°), wird oxydiert zu Pivalinsäure; 8% *1,1-Dichlor-3,3-dimethyl-2-butanon*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>OCl<sub>2</sub>, Nadeln aus verd. A., F. 50—51° (2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, orangefarbige Nadeln aus A., F. 185—186° Zers.), wird oxydiert zu Pivalinsäure; 7% *1,4-Dichlor-3,3-dimethyl-2-butanon*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>OCl<sub>2</sub>, zu Tränen reizende Fl., die beim Aufbewahren schwarz wird, Kp.<sub>15</sub> 111—112°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4758 (2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Krystalle aus A., F. 118—119°), wird oxydiert zu β-Chlorpivalinsäure. — Chlorierungsprodd. des Methyläthylketons: 62% *3-Chlor-2-butanon*, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>OCl, zu Tränen reizende Fl., die beim Aufbewahren gelb wird, Kp. 112—113°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4171 (Semicarbazon, F. 138—139°); 21% *1-Chlor-2-butanon*, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>OCl, zu Tränen reizende Fl., die beim Aufbewahren rosa wird, Kp. 137—138°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4372 (Phthalimidomethyläthylketon, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, weiße Nadeln aus W., F. 107—108°); 17% *1,3-Dichlor-2-butanon*, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>OCl<sub>2</sub>, heftig zu Tränen reizende Fl., die beim Aufbewahren violett u. dann schwarz wird, Kp. 166—167°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4650, wird oxydiert zu α-Chlorpropionsäure, Kp. 184—185°. — Chlorierungsprodd. des Methylisopropylketons: 58% *3-Chlor-3-methyl-2-butanon*, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>OCl, zu Tränen reizende Fl., Kp. 145—146°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4390 (2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl, orangefarbige Nadeln aus A., F. 115—116°), wird oxydiert zu α-Oxybuttersäure; 27% *1,3-Dichlor-3-methyl-2-butanon*, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>OCl<sub>2</sub>, zu Tränen reizende Fl., Kp. 164 bis 165°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4600; 15% einer Dichlorverbindung. — Chlorierungsprodd. des Acetophenons: Gemisch von *Phenacylchlorid*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>OCl, Prismen aus PAe., F. 55—56°, u. *Dichloracetylbenzol*. (J. org. Chemistry 11, 781—87. Nov. 1946. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) 182.600

**B. F. Daubert, H. H. Fricke und H. E. Longenecker**, *Ungesättigte synthetische Glyceride*. I. *Unsymmetrische, zweifach gesättigte Monooleotriglyceride*. Zur Darst. zweifach gesätt. *Monooleotriglyceride* diente als Ausgangsprod. *1-Monoolein* (I), das durch Einw. von Oleylchlorid auf Acetonglycerin erhalten wurde. Aus I wurden mittels der entsprechenden Fettsäurechloride die *1-Oleo-2,3-diacyline* der *Stearin-, Palmitin-, Myristin-, Laurin-* u. *Caprinsäure* synthetisiert. Durch Hydrierung dieser Triglyceride entstanden *1-Stearyl-2,3-diacyline*.

**Versuche:** *Ölsäure*, nach der Meth. von WHEELER u. RIEMENSCHNEIDER (C. 1940. I. 1928) sowie BROWN u. SHINOWARA (C 1937. I. 4775) erhalten, F. 13,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,45625; JZ. u. Rhodan-Z. 89,8. — *Oleylchlorid*, C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>OCl, nach ADAMS u. UHLICH (J. Amer. chem. Soc. 42, [1920.] 599) aus Ölsäure u. Oxalylchlorid (2 Stdn.) u. allmähliches

Erhitzen, Kp.<sub>2</sub> 163°; Ausbeute 90%. — *1-Monoolein* (I), durch langsame Zugabe des vorst. zu Acetonglycerin in trockenem Chinolin + Chlf., Hydrolyse des erhaltenen *Oleyl-acetonglycerins* mit HCl in der Kälte (30 Min.), nach Vakuumdest. fraktionierte Krystallisation aus Ae + PAe., F. 35,5°, n<sub>D</sub><sup>40</sup> = 1,46262; JZ. 71,2; Ausbeute 94%. — Die zur Synth. der Triglyceride erforderlichen Fettsäurechloride wurden aus den sorgfältig gereinigten Fettsäuren nach der Meth. von MAC MASTERS u. AHMANN (J. Amer. chem. Soc. 50, [1928.] 147) hergestellt. — *1-Oleyl-2.3-palmitin*, aus I in trockenem Chlf. + Chinolin u. Palmitinsäurechlorid, nach 3tägigem Stehen bei 45° Vakuumdest., kryst. aus Ae. + A. (1:1) u. Ae., F. 34,5°, n<sub>D</sub><sup>40</sup> = 1,45562, JZ. 30,5; Ausbeute wie auch die der folgenden Oleylderiv. 90—95%. — *1-Oleyl-2.3-distearin*, analog, F. 38,5, n<sub>D</sub><sup>40</sup> = 1,45700, JZ. 28,4. — *1-Oleyl-2.3-dimyristin*, F. 25,0°, n<sub>D</sub><sup>40</sup> = 1,45458, JZ. 32,7. — *1-Oleyl-2.3-dilaurin*, C<sub>45</sub>H<sub>84</sub>O<sub>6</sub>, F. 20,0, n<sub>D</sub><sup>40</sup> = 1,45322, JZ. 35,1. — *1-Oleyl-2.3-dicaprin*, F. 3—4°, n<sub>D</sub><sup>40</sup> = 1,45185, JZ. 38,1. — Die vorst. Triglyceride wurden in absol. A. mit Pd-Katalysator hydriert. *1-Stearyl-2.3-dipalmitin*, F. 63,0°; *1-Stearyl-2.3-dimyristin*, F. 57,0°; *1-Stearyl-2.3-dilaurin*, F. 45,2°; *1-Stearyl-2.3-dicaprin*, F. 44,0°. (J. Amer. chem. Soc. 65, 2142—44. Nov. 1943. Pittsburgh, Pa., Univ.) 180.650

**B. F. Daubert, C. J. Spiegl und H. E. Longenecker**, *Ungesättigte synthetische Glyceride*. II. Mitt. *Unsymmetrische, einfach gesättigte Dioleotriglyceride*. (I. vgl. vorst. Ref.). Aus den entsprechenden gesätt. Monoglyceriden wurden durch Einw. von Oleylchlorid 1-Caproyl-, 1-Capryl-, 1-Lauryl-, 1-Myristyl- u. 1-Stearyl-2.3-diolein hergestellt, dazu 1-Palmityl-2.3-diolein u. 1-Stearyl-3-oleylglycerin. Die FF. der beschriebenen Dioleotriglyceride wachsen mit zunehmender Länge des gesätt. Fettsäurerestes. Die durchschnittliche Änderung des Brechungsindex mit der Temp. (dn/dt) für die Dioleotriglyceride beträgt 0,00037. Bei der Hydrierung der Dioleotriglyceride entstanden 1-Acyl-2.3-distearine.

Versuche: *1-Monocaprylin*, aus Caprylsäure u. Acetonglycerin durch Einleiten von HCl u. anschließende Hydrolyse mittels einer mit CaCl<sub>2</sub> gesätt. HCl-Lsg., Ausbeute 74%. In derselben Weise wurden 1-Monocaprin, 1-Monolaurin, 1-Monomyristin, 1-Monopalmitin u. 1-Monostearin hergestellt. — *1-Monocaproin*, aus Acetonglycerin u. Caproylchlorid in Ggw. von Chinolin; F. 19,4°. — *1-Capryl-2.3-diolein*, aus 1-Monocaprin in einem Gemisch aus Chlf. u. Chinolin durch Einw. von Oleylchlorid, aus Ae. Krystalle vom F. —0,5 bis 0,5°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,45941, JZ. 65,6°. — In ähnlicher Weise wurden die folgenden Verb. hergestellt.: *1-Caproyl-2.3-diolein*, F. —11,0 bis —10,0°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,46114, JZ. 70,9. — *1-Capryl-2.3-diolein*, F. —6,6 bis —5,6°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,45998, JZ. 68,0. — *1-Lauryl-2.3-diolein*, F. 5,5—6,5°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,45932, JZ. 63,5. — *1-Myristyl-2.3-diolein*, F. 12,5—13,5°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,45995, JZ. 60,8. — *1-Palmityl-2.3-diolein*, F. 18,0—19,0°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,46060, JZ. 58,8. — *1-Stearyl-2.3-diolein*, F. 22,5—23,5°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,46190, JZ. 57,4. — Durch katalyt. Hydrierung mit Pd-Schwarz in alkohol. Lsg. wurden die vorst. beschriebenen Triglyceride in gesätt. Triglyceride übergeführt. — *1-Caproyl-2.3-distearin*, F. 44,0°. — *1-Capryl-2.3-distearin*, F. 47,5°. — *1-Capryl-2.3-distearin*, F. 47,8°. — *1-Lauryl-2.3-distearin*, F. 49,7°. — *1-Myristyl-2.3-distearin*, F. 58,2°. — *1-Palmityl-2.3-distearin*, F. 62,3°. (J. Amer. chem. Soc. 65, 2144—45. Nov. 1943.) 180.650

**Roland Kapp und Alexander Knoll**, *Synthese der 16, 17- und 17, 18-Octadecensäuren*. Durch Umsetzung von 10.11-Undecenoylchlorid mit Na-Acetylsuberinsäurediäthylester wurde der  $\alpha$ -Acetyl- $\alpha$ -10.11-undecenoylsuberinsäureester erhalten, aus dem durch stufenweise Hydrolyse die 8-Keto-17.18-octadecensäure hervorging. Die letztere Säure ließ sich nach WOLFF-KISHNER zur 17.18-Octadecensäure reduzieren. In derselben Weise entstand ausgehend von 9.10-Undecenoylchlorid die 16.17-Octadecensäure. Die Stellung der Doppelbindung in den beiden ungesätt. Säuren wurde durch Oxydation derselben zu den entsprechenden Dicarbonsäuren — 1.14-Tetradeca- bzw. 1.15-Pentadecamethylen-dicarbonensäure — bewiesen. Bei der katalyt. Hydrierung ergaben beide ungesätt. Säuren Stearinsäure.

Versuche (Alle FF. korr.): *10.11-Undecenoylchlorid*, aus Undecensäure (F. 24,5—25°) mit SOCl<sub>2</sub>; Ausbeute 76%; Kp.<sub>13</sub> 127,5—128°. — *8-Keto-17.18-octadecensäure*, C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>, aus der vorigen Verb. durch Umsetzen mit der in Ae. dargestellten Na-Verb. des  $\alpha$ -Acetylsuberinsäurediäthylesters u. aufeinanderfolgende Behandlung des gebildeten Kondensationsprod. mit sd. 4% ig. KOH, sd. 5% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. sd. 5% ig. NaOH; Ausbeute 28%. Aus PAe. feine Platten vom F. 72,2—73°. *Semicarbazon*, C<sub>19</sub>H<sub>35</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus A. Krystalle vom F. 102,5—103°. — *17.18-Octadecensäure*, C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, aus der Ketosäure durch Erhitzen mit Na-Äthylat u. Hydrazinhydrochlorid auf 185—200° im Bombenrohr; Ausbeute 65%. Aus wss. Methanol feine Platten vom F. 55—55,5°. — *9.10-Undecenoylchlorid*, aus der zugehörigen Säure mit SOCl<sub>2</sub>; Ausbeute 80%. Kp.<sub>4</sub> 112—113°. — *8-Keto-16.17-*

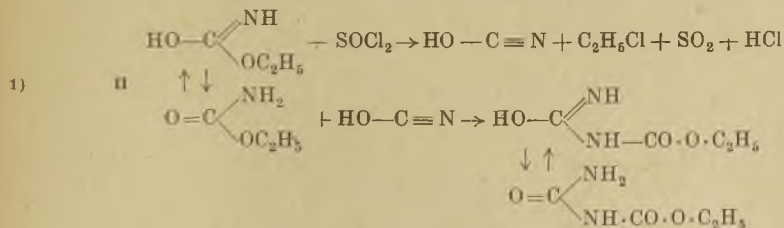
octadecensäure, C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, aus der vorigen Verb. u. dem Na-Deriv. des α-Acetylsuberin-säurediäthylesters wie die 8-Keto-17.18-octadecensäure; Ausbeute 23%. Aus Pae. Krystalle vom F. 78,4—78,0°. *Semicarbazon*, C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus A. Krystalle vom F. 112,8 bis 113,5°. — 16.17-Octadecensäure, C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, aus der Ketosäure durch Red. mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. Hydrazin; aus Methanol Krystalle vom F. 62,8—63,5°. — 1.14-Tetradecamethylen-dicarbonssäure, C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, aus der vorigen Säure durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in sd. Aceton; aus Äthylchlorid u. Eisessig Krystalle vom F. 123,6—124,0°. — 1.15-Pentadecamethylen-dicarbonssäure, C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, aus 17.18-Octadecensäure wie die vorst. Dicarbonssäure; aus Eisessig Krystalle vom F. 117,0—117,4°. — 16.17- u. 17.18-Octadecensäure ergaben bei der katalyt. Hydrierung mit ADAMS' Pt-Katalysator *Stearinsäure* vom F. 69,5—70,2° (aus Eisessig). (J. Amer. chem. Soc. 65. 2062—64. Nov. 1943. Harrison, N. J., Columbia Univ.)

180.664

H. Lehr, H. J. Micheels und H. Erlenmeyer, *Strukturchemische Untersuchungen XIV. Zur Kenntnis der Dithioamide der Azelain- und Sebacinssäure*. (13. vgl. C. 1945. I. 650; vgl. auch ERLENMEYER u. BISCHOFF, C. 1944. II. 206). Die Dithioamide der Azelain- u. Sebacinssäure bzw. deren Nitrile werden aus den entsprechenden Diamiden durch Entwässerung mit PCl<sub>5</sub> (nach SOLONINA, C. 1897. II. 848) gewonnen. Kondensation dieser Dithioamide mit Chloracetone oder ω-Bromacetophenon führt zu den entsprechenden Thiazolverbindungen. — *Azelainsäuredithioamid*, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub>.CS.(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.CS.NH<sub>2</sub> (I), Azelainsäuredinitril lösen in A. unter Zusatz von etwas Na, Lsg. bei -10° mit H<sub>2</sub>S sättigen, dann 30 Stdn. auf 70° im verschlossenen Gefäß, aus W. Schuppen, F. 142°; gibt mit überschüssigem Chloracetone u. Behandeln mit Pikrinsäure das *Dipikrat des α.ω-Bis-[4-methylthiazolyl-(2)]-heptans*, C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, gelbe Krystalle, F. 126—127°. Analog aus I mit alkohol. Lsg. von ω-Bromacetophenon, 2 Stdn. auf W.-Bad: α.ω-Bis-[4-phenylthiazolyl-(2)]-heptan, C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 78°, farblose Blättchen aus Alkohol. — *Sebacinäuredithioamid*, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus W. Schuppen, F. 153°. — α.ω-Bis-[4-methylthiazolyl-(2)]-octan, viscose Substanz; *Dipikrat*, C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, Krystalle aus A., F. 152 bis 153°. — *Hydrobromid des α.ω-Bis-[4-phenylthiazolyl-(2)]-octans*, unbeständige Krystalle aus A., die sich bei 220° zers. *Freie Base*, C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Blättchen aus verd. A., F. 70°. (Helv. chim. Acta 28. 165—67. 1/2. 1945. Basel, Anstalt f. Anorgan. Chemie.) 226.700

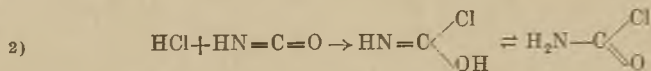
H. Lehr, W. Guex und H. Erlenmeyer, *Zur Kenntnis der Dithioamide der Bernstein- und Glutarsäure*. (Vgl. vorst. Ref.) *Bernsteinsäuredithioamid* (I), durch Einleiten von H<sub>2</sub>S unter Kühlung in eine Lsg. von Äthylencyanid in mit NH<sub>3</sub> gesätt. Methanol, aus A. Prismen, Zers. bei 140°. Zers. sich beim Erwärmen mit W. spontan, langsamer in 96% ig. Äthylalkohol. — α.ω-Di-(4-methylthiazolyl-2)-äthan, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus I durch Erwärmen mit überschüssigem Chloracetone, aus verd. A., F. 68 bis 69°. — α.ω-Di-(4-phenylthiazolyl-2)-äthan, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus I durch Erwärmen mit ω-Bromacetophenon in A., F. 120°. — *Glutarsäuredithioamid*, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (II), durch Einleiten von H<sub>2</sub>S bei -15° in eine Lsg. von Trimethylencyanid in mit NH<sub>3</sub> gesätt. A., aus W. Nadeln, F. 120—121° Zers. — α.ω-Di-(4-methylthiazolyl-2)-propan, aus II mit Chloracetone, *Pikrat*, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, gelbe Krystalle, F. 200° Zers. — α.ω-Di-(4-phenylthiazolyl-2)-propan, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus II u. ω-Bromacetophenon, aus A. Nadeln, F. 91—92°. (Helv. chim. Acta 28. 1281—82. 15/10. 1945. Basel, Univ.) 218.695

A. E. A. Werner und J. Gray, *Der Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Allophanaten aus Carbamaten*. Nach kurzem geschichtlichen Rückblick über die Herstellungsweise des *Äthylallophanats* (I) aus *Urethan* (II) u. SOCl<sub>2</sub> u. nach dem Vers., den Reaktionsmechanismus zu klären, kommen Vff. zu dem Schluß, daß es sich bei der Bildung von I aus II u. SOCl<sub>2</sub> um eine Anlagerung von *Cyansäure*, die sich in „aktiver“ Form in der ersten Stufe der Rk. aus einem Teil von II bilden soll, an unverändertes II handelt:

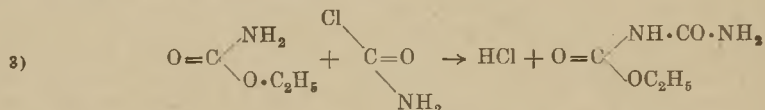


Da jedoch Rkk. der *Cyansäure* mit der Carbonamidgruppe experimentell nicht bekannt sind, führten Vff. eine Reihe von Verss. durch, bei denen sie *Cyansäure* auf unterschiedl.

Wegen erzeugten u. bei denen sie die *Cyansäure* unmittelbar unter verschied. Bedingungen mit II in Rk. brachten. Bldg. von I sollte dann die vollzogene Anlagerung von *Cyansäure* an II beweisen. Beim Einleiten von Cyansäuregas in geschmolzenes II in neutralem Medium wurde Bldg. von I nicht beobachtet, die Ausgangsstoffe dagegen zurück-erhalten. Mehrtägiges Stehen einer äther. Lsg. von *Cyansäure* u. II war erfolglos, ebenso führte Umsetzung in Eisessig nicht zu I. Erhitzen von II mit *Harnstoff* auf 145—170° führte nur zu unverändertem II, ferner zu *Biuret* u. *Cyansäure*, was insofern bemerkens-wert ist, als Vff. aus denselben Stoffen bei Zusatz von SOCl<sub>2</sub> stets gute Ausbeuten von I erhielten. Es wurde aber gefunden, daß I sehr leicht aus II u. *Cyansäure* bei Ggw. von Chlorwasserstoffgas gebildet wurde, wobei steigende Temp. eine Verringerung der Aus-beute zur Folge hat, da bei hoher Temp. II von HCl zers. wird zu CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl u. NH<sub>4</sub>Cl. Da bei den Zersetzungsprodd. von II in diesem Falle keine *Cyansäure* auftritt, kann die Bldg. von I nur durch die Anlagerung der von außen in das Reaktionsgemisch einge-führten *Cyansäure* an die Carbonamidgruppe von II erfolgt sein. Die Rk. erfolgte so, daß II in wasserfreiem, mit HCl-Gas gesätt. Ae. mit verschied. Cyanaten zusammen-gegeben wurde, wobei nach einigen Stdn. Stehen bei Zimmertemp. I in 70%ig. Ausbeute ausfiel. Wasserfreies Bzl. u. Dioxan sind als Lösungsm. auch geeignet. Die Rk. läßt sich gut zur Herst. weiterer Allophanate aus entsprechenden anderen Ausgangsstoffen verwenden. Vff. nehmen an, daß *Cyansäure* u. HCl zusammentreten zu *Carbamylchlorid*:



Dieses reagiert wie ein richtiges Säurechlorid u. setzt sich sofort mit II um unter Bldg. von I, wobei HCl zurückgebildet wird:



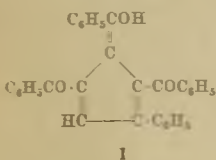
(vgl. auch GATTERMANN, Liebigs Ann. Chem. 244. [1888.] 29). Auch die Darst. von I aus II mit Thionylchlorid nach Gleichung 1 verläuft vermutlich nach Gleichung 3, wenn man bedenkt, daß die bei der Rk. freiwerdende HCl mit der ebenfalls in Freiheit gesetz-ten *Cyansäure* nach Gleichung 2 zu *Carbamylchlorid* zusammentreten kann.

Versuche: Rk. zwischen Cyansäuregas u. II. 1.) in geschmolzenem Zustand: 1,5 g *Cyansäure* (bei 110° getrocknet) u. im elektr. Schmelzofen auf Rotglut erhitzt. Der Cyansäuredampf wurde bei 55° in 5 g II eingeleitet. Nach beendeter Rk. wurde mit Ae. extrahiert. Es hinterblieb Cyanursäure. Das gleiche Ergebnis wurde bei 80° u. bei 140° erhalten. 2.) in äther. Lsg. zu je 0,6 g *Cyansäure* in Ae. wurden 1 g, 2 g, 3 g u. 5 g II hin-zugefügt. Nach einigen Tagen schied sich ein weißer Nd. ab, der sich als *Cyansäure* erwies. — Rk. zwischen *Cyansäure* u. II in Eisessig: 8,9 g II in 30 cm<sup>3</sup> Eisessig u. 8,1 g KOCN wurde 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt; es wurden nur Polymerisate von *Cyansäure* erhalten. — Rk. zwischen äquimol. Mengen *Harnstoff* u. II (im Ölbad, wobei bei 160—170° Rk. einsetzte, NH<sub>3</sub> entweicht u. A. abdest.) ergab eine weiße M., die aus II, *Biuret* u. *Cyanursäure* besteht. — Rk. zwischen *Cyansäure* u. II bei Ggw. von HCl. 1.) in geschmolzenem Zustand: 10,6 g trockenes, feingepulvertes NaOCN in 15 g geschmol-zenem II suspendiert u. bei 80° 30 Min. lang trockenes HCl-Gas eingeleitet. Nach Ex-traktion von unverändertem II (10,9 g) wurde der Rückstand mit W. gewaschen u. filtriert, wobei aus dem Filtrat 5,28 g NaOCN zurückgehalten werden konnten. Die zu-rückbleibende M. wurde nun in heißem W. gelöst u. in der Hitze mit nNaOH titriert, um eventuell vorhandene *Cyanursäure* aufzulösen. Beim Abkühlen schied sich I (8,9 g), F. 193°, ab. — 2.) in Ae. oder Dioxan, 8,9 g II in 50 cm<sup>3</sup> wasserfreiem Ae. mit HCl-Gas gesätt. (HCl = ca. 3n) u. 6,5 g trockenes, feingepulvertes NaOCN in kleinen Portionen hinzugefügt. Nach Stehen über Nacht, Ae. abgegossen u. Rückstand auf der Filtrier-pumpe getrocknet; nach Ausziehen mit 50 cm<sup>3</sup> kaltem W. hinterbleiben 7,9 g I, F 193°. Aus 4,5 g II in trockenem mit HCl-Gas gesätt. Dioxan mit 7,5 g Silbercyanat 3,7 g I, F. 193°. — Zers. von II durch HCl: In 5 g geschmolzenes II wurde 30 Min. lang HCl-Gas eingeleitet u. die Zers. bei 50°, 80° u. 140° gemessen an der Menge des dabei entstehenden, in Ae. unlösl. NH<sub>4</sub>Cl. Bei 140° waren 63% von II zersetzt. Ammoniumcyanat u. *Cyanur-säure* fanden sich unter den Zersetzungsprodd. nicht. — Darst. von *Allophanaten* aus den entsprechenden Carbamaten. Es werden jeweils äquimol. Mengen von Na-Cyanat u. des Carbamats in Ae. oder Dioxan, welches mit HCl-Gas gesätt. ist, gelöst. Unveränd-ertes Carbamat wird durch A. entfernt und das entsprechende *Allophanat* aus W. oder A.

krystallisiert. *Methylallophanat*, F. 210°; *n-Propylallophanat*, F. 175°; *Isopropylallophanat*, F. 179°; *n-Butylallophanat*, F. 149°; *Isoamylallophanat*, F. 160°. (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. [N. S.]. 24. 77—84. Juni 1946.) 127.1058

Philip J. Wilson jr. und Joseph H. Wells, *Die Chemie und Verwendung von Cyclopentadien*. Übersicht über *Cyclopentadien* u. *Dicyclopentadien*. 247 Zitate. (Chem. Reviews 34. 1—50. Febr. 1944. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.) 101.1112

Reynold C. Fuson, Charles L. Fleming, Peter F. Warfield und Donald E. Wolf, *Eine Fulvensynthese*. Es ergab sich, daß *trans-1.2-Dibenzoyläthylen* bei Ggw. von NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> Selbstkondensation eingeht unter Bldg. von *1.4-Dibenzoyl-2.6-diphenyl-6-oxylfulven* (I), welche Verb. gleichzeitig von GARDNER u. RYDON (J. chem. Soc. [London] 1938. 42; C. 1938. II. 1941) nach dieser Meth. erhalten u. als die tautomere Form *1.4.5-Tribenzoyl-2-phenylcyclopentadien* beschrieben wurde. Bei Weiterverfolgung dieser Arbeiten zeigte sich, daß sich andere *1.2-Diaroyläthylen* in gleicher Weise verhalten, wenn sie mit der äquimol. Menge NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> behandelt werden. Diese neuen Fulvene sind beständig gegen Alkalien, von Säuren werden sie zers., von Luftsauerstoff u. Brom angegriffen. — Der Reaktionsmechanismus ihrer Bldg. wird erörtert. — I, C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, aus *trans-1.2-Dibenzoyläthylen*, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 164—165°, korr. (alle FF. sind korr.); wird mit geringerer Ausbeute auch aus *1.2-Dibenzoyläthan* gebildet. — *1.4-Di-p-toluy-2.6-di-p-tolyl-6-oxylfulven*,



C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, aus *trans-Di-p-toluyläthylen* oder *Di-p-toluyläthan*, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 172—172,5°. — *1.4-Bis-(p-chlorbenzoyl)-2.6-bis-(p-chlorphenyl)-6-oxylfulven*, C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>, aus *cis-u. trans-Bis-(p-chlorbenzoyl)-äthylen* oder *Bis-(p-chlorbenzoyläthan*, orange gefärbte Nadeln aus Aceton + A., F. 219—219,5°. — *trans-1.2-Dimesityläthylen* gibt mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> eine Verb. C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, vielleicht ein Gemisch der Enolformen von *1.4-Dimesitylbutantrion-1.2.4*, gelbe Platten aus A., F. 111,5—112°. — I wurde auch aus *1-Phenyl-2.3.4-tribenzoylcyclopentanol-1* wie aus *1-Phenyl-2.3.4-tribenzoylcyclopent-1* mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Lsg. in Bzl. erhalten. — *trans-Cyclopentandicarbonsäure-1.2-dichlorid* (II), aus der Säure mit SOCl<sub>2</sub>, Kp. 97°, liefert mit Mesitylen + AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> (3 Stdn.) *trans-1.2-Dimesitylcyclopent-1*, C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, Krystalle aus A., F. 92—93°; gibt bei 10-tägigem Aufbewahren mit NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Lsg. in trockenem Bzl. eine Bromwasser entfärbende Verb. C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, orangebraune Platten, F. 250—251° Zers. — *trans-1.2-Dibenzoylcyclopent-1*, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus II u. Bzl. + AlCl<sub>3</sub> (2 Stdn. Kochen), Prismen aus A., F. 91—91,5°. (J. org. Chemistry 10. 121—27. März 1945. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) 372.1112

A. Maeder, *Zur Kenntnis der Cyclopentan-1.3-dione*. I. Mitt. Vf. hat die  $\beta,\delta$ -Diphenyl-lävulinsäure (I) u. verschied. ihrer Derivv. dargestellt u. von I ausgehend *2.4-Diphenylcyclopentandion-1.3* synthetisiert. I wurde auf folgendem Wege erhalten: Durch Kondensation von  $\omega$ -Bromdibenzylketon mit Na-Malonester entsteht der  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\beta,\gamma$ -diphenyl-lävulinsäureester (II). Die freie Säure (III) geht beim Erhitzen unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung in I über, daneben bildet sich etwas  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -benzyl- $\Delta$ -crotonlacton. II reagiert nicht mit den üblichen Ketonreagenzien. Auch bei I reagiert die Ketogruppe nur träge, prim. entstehende Phenylhydrazone gehen bei den Versuchsbedingungen zum Teil, leicht mit Acetanhydrid, in Pyridazinderivv. über. Das aus I u. überschüssigem Hydrazinhydrat entstehende *3-Benzyl-4-phenylpyridazinon* bildet beim Erhitzen mit gepulvertem KOH in guter Ausbeute  $\beta,\delta$ -Diphenyl-lävulinsäure. *2.4-Diphenylcyclopentandion-1.3* konnte Vf. schließlich durch Rk. des Methylesters von I mit NaOCH<sub>3</sub> in Methanol erhalten.

Versuche:  $\alpha$ -Bromdibenzylketon, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>OBr, aus Dibenzylketon in CCl<sub>4</sub> u. Br-Dampf, Nadeln aus verd. A., F. 48—49°. —  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\beta,\delta$ -diphenyl-lävulinsäure-äthylester, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub> (II), aus Na-Malonester u. Bromdibenzylketon in absol. A. unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad, Krystalle aus Methanol, F. 65,5—66,5°;  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\beta,\delta$ -diphenyl-lävulinsäure, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (III), F. 147—148° unter CO<sub>2</sub>-Entw., leicht lösl. in Ae., A., Aceton, Essigester, wenig in warmem Chlf., Bzl., heißem W., sehr schwer lösl. in CCl<sub>4</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>. —  $\beta,\delta$ -Diphenyl-lävulinsäure, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, durch Erhitzen von III auf 180°, Reinigung am besten über das in warmem W. gut lösl. Na-Salz, Nadeln, F. 98 bis 99°, leicht lösl. in A., Aceton, Chlf., warmem CCl<sub>4</sub>, wenig in kaltem CCl<sub>4</sub>, Bzl., Cyclohexan, sehr schwer in W.; Cu-Verb. grünstichig hellblaues Pulver, F. 187—188° Zers.; Methyl-ester, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, aus A., Nadeln, F. 52°; p-Nitrophenylhydrazon, C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus A., F. 177°; Phenylhydrazon (IV), C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Bzl., F. 142,5° mit 1 Mol Krystallbz.: Oxim, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N (V), aus A., Prismen, F. 133—134°. — *1.4-Diphenyl-3-benzylpyridazi-*

non-6, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>, aus IV beim Erhitzen mit Acetanhydrid, schwach gelbes Krystallpulver aus Methanol, F. 174°. — 3-Benzyl-4-phenyl-4,5-dihydroorthoxazinon-6, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus V u. Acetanhydrid, gelbe Nadeln aus A., F. 174—175°. — 3-Benzyl-4-phenylpyridazinon-6 (VI), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, aus III u. überschüssigem Hydrazinhydrat, aus A., F. 115—116°. — β,δ-Diphenylvaleriansäure, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus VI u. pulverisiertem KOH bei 170°, aus Methanol, F. 109°, leichtlös. in A., Ac., Aceton, Bzl. u. CCl<sub>4</sub>, unlös. in PaE. u. Wasser. Daneben entsteht bei der Rk. wenig 3-Benzyl-4-phenylpyridazon-6, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, aus CCl<sub>4</sub>, F. 142°. — β,δ-Diphenylvaleriansäuremethylester, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>13</sub> 203—204°. — 2,4-Diphenylcyclopentandion-1,3, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus dem Methylester von III u. NaOCH<sub>3</sub> in Methanol, F. 204—205°. (Hely. chim. Acta 29. 120—30. 1/2. 1946. Basel, Univ.) 218.1124

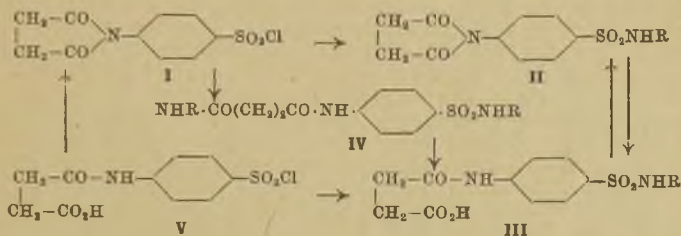
A. E. Senear, M. M. Rapport, J. F. Mead, J. T. Maynard und J. B. Koepfli, Die Herstellung von wirksamen Mitteln gegen Malaria. Einige substituierte N-Phenylsulfonamide. (Vgl. C. 1948. I. 81.) Durch mehrstd. Erwärmen von Acetylsulfanylchlorid (I) bzw. p-Nitrobenzolsulfonylchlorid (II) oder p-Cyanbenzolsulfonylchlorid mit durch Nitro-, Brom-, oder Cyangruppen substituierten Anilinen in Ggw. von Pyridin auf dem Wasserbad u. anschließende Verseifung der Acetylverbb. mit alkoh. HCl bzw. Red. der Nitro- oder Cyanverbb. werden die entsprechend substituierten N-Phenylsulfonamide erhalten. Einige der zur Umsetzung benötigten Aniline mußten erst gesondert hergestellt werden. Über die Wirksamkeit der Verbb. gegen Malaria sind keine Angaben gemacht.

Versuche (Alle FF. sind kor.): N<sup>4</sup>-Acetyl-N<sup>1</sup>-(3,5-dinitrophenyl)-sulfanilamid, aus Acetylsulfanylchlorid (I) u. 3,5-Dinitroanilin, F. 280—281° Zersetzung. — N<sup>1</sup>-(3,5-Dinitrophenyl)-sulfanilamid, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S, aus dem vorigen, Krystalle aus A., F. 214 bis 215°. — N<sup>4</sup>-Acetyl-N<sup>1</sup>-(3,5-dibromphenyl)-sulfanilamid, aus I u. 3,5-Dibromanilin (F. 47,5 bis 50,5°), F. 242—244°. — N<sup>1</sup>-(3,5-Dibromphenyl)-sulfanilamid, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>S, aus dem vorigen, Krystalle aus A., F. 154—155°. — 2,6-Dibrom-4-aminoacetanilid, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, durch Acetylieren von 2,6-Dibrom-4-nitroanilin u. anschließende katalyt. Red. (RANEY-Ni), Krystalle aus A., F. 246,5—248,5°. — N<sup>4</sup>-Acetyl-N<sup>1</sup>-(3,5-dibrom-4-acetaminophenyl)-sulfanilamid, aus I u. dem vorigen, Krystalle aus wss. A., F. 236—238°. — N<sup>1</sup>-(3,5-Dibrom-4-acetaminophenyl)-sulfanilamid, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>S, aus dem vorigen, F. 210—213°. — N<sup>4</sup>-Acetyl-N<sup>1</sup>-(3,5-dibrom-4-aminophenyl)-sulfanilamid, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>S, aus I u. 2,6-Dibrom-p-phenylendiamin, Krystalle aus wss. A., F. 232—233,5°. — N<sup>1</sup>-(3,5-Dibrom-4-aminophenyl)-sulfanilamid, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>S, aus dem vorigen, Krystalle aus wss. A., F. 176—177°. — N<sup>1</sup>-Methyl-2,6-dibrom-p-phenylendiamin, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, durch Red. von N-Methyl-2,6-dibrom-4-nitroanilin (gelb, F. 111—113°), Krystalle aus Bzl., F. 103—104°. — N<sup>4</sup>-Acetyl-N<sup>1</sup>-(3,5-dibrom-4-methylaminophenyl)-sulfanilamid, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>S, aus I u. dem vorigen, Krystalle aus wss. A., F. 220—221,5°. — N<sup>1</sup>-(3,5-Dibrom-4-methylaminophenyl)-sulfanilamid, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>S, aus dem vorigen, Krystalle aus Chlf.-Lsg., F. 147—148,5°. — 3,5-Dibrom-4-jodnitrobenzol, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub>J, aus 2,6-Dibrom-4-nitroanilin, Krystalle aus A.-Cellosolve, F. 150,5—152,5°. — 3,5-Dibrom-4-dimethylaminonitrobenzol, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, durch 7std. Erhitzen des vorigen mit Dimethylamin im geschlossenen Rohr auf 120—130° in Ggw. von Butanol, goldgelbe Platten aus A., F. 102 bis 103,5°. — 3,5-Dibrom-4-dimethylaminoanilin, durch katalyt. Red. des vorigen, unbeständig. — N<sup>4</sup>-Acetyl-N<sup>1</sup>-(3,5-dibrom-4-dimethylaminophenyl)-sulfanilamid, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>S, aus I u. dem vorigen, Krystalle aus wss. A., F. 252—253°. — N<sup>1</sup>-(3,5-Dibrom-4-dimethylaminophenyl)-sulfanilamid, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>S, aus dem vorigen, Platten aus wss. A., F. 194,5—196°. — p-Nitrobenzolsulfonyl-m-cyananilid, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, aus p-Nitrobenzolsulfonylchlorid (II) u. m-Cyanoanilin, Prismen aus Essigsäure, F. 198,5—199,5°. — N<sup>1</sup>-(3-Cyanphenyl)-sulfanilamid, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, durch 6std. Red. des vorigen mit Fe u. alkohol. HCl, Krystalle aus 30%ig. A., F. 191—192°. — 3,5-Dicyanamin, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, durch Red. von 3,5-Dicyannitrobenzol (gelbe Prismen, F. 203,5—205,5°) mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl, Nadeln aus 30%ig. A., F. 192—193°. — p-Nitrobenzolsulfonyl-3,5-dicyanaminid, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S, aus II u. dem vorigen, Krystalle aus A., F. über 300°. — N<sup>1</sup>-(3,5-Dicyanphenyl)-sulfanilamid, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S, durch Red. des vorigen mit Fe u. HCl, grünlichgelbe Prismen aus wss. A., F. 227,5—228,5°. — 4-Cyan-3'-5'-dibrombenzolsulfonamid, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S, aus p-Cyanbenzolsulfonylchlorid u. 3,5-Dibromanilin, Platten u. Prismen, F. 196,5—197,5°. — 4-Aminomethyl-3'-5'-dibrombenzolsulfonamid, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S, durch katalyt. Red. des vorigen (Pt-Oxyd), Prismen aus A., F. 214,5—215,5° (Hydrochlorid, Prismen aus W., F. 273—274°). (J. org. Chemistry 11. 378—83. Juli 1946. Pasadena, Calif., Gates and Crellin Labor. of Chemistry, California Inst. of Technology.) 132.1230

C. W. Picard, E. Reid und D. E. Seymour, Die Darstellung von N<sup>4</sup>-Carboxyacylsulfonamiden. 1. Mitt. Reaktionen des Succinimidobenzolsulfchlorids und des Succinylsulfanylchlorids. Succinimidobenzolsulfchlorid (I) lieferte mit verschied. Aminen u. Ammoniak



in guter Ausbeute *p*-Succinimidobenzolsulfonamide (II), wenn zur Bindung des entstehenden HCl entweder Pyridin oder ein zweites Mol. Amin zugegen war. Bei der Hydrolyse dieser Verb. wurde ohne Schwierigkeiten der Inidring geöffnet u. die entsprechenden *N*<sup>4</sup>-Succinylsulfanilamide (III) gebildet. Mit überschüssigem Ammoniak oder Methylamin entstanden aus I Diamide (IV). Während das eine dieser Diamide (R=H) bei der Hydrolyse mit verd. NaOH das entsprechende III ergab, wurde das von Methylamin abgeleitete IV (R = CH<sub>3</sub>) weiter bis zum *N*<sup>1</sup>-Methylsulfanilamid gespalten. Die Darst. von Succinylsulfanilylchlorid (V) gelang in 20%ig. Ausbeute durch Sulfochlorierung von Succinilanilsäure. Bei der Behandlung mit Acetylchlorid ging V in I über, mit Aminen u. Ammoniak ergab es III. Die Kondensation mit Aminoderivv. von *N*-Heterocyclen verlief jedoch nicht glatt, so daß noch keine brauchbaren Bedingungen für diese Umsetzungen angegeben werden können.



Versuche (alle FF. unkorrt.): *p*-Succinimidobenzoylchlorid (I), C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NCIS, dargestellt nach ADAMS, LONG u. JEANS (C. 1939. II. 3811) wurde durch Lösen des feuchten Prod. in Aceton u. Wiederausfällen mit W. (unter Kühlen) gereinigt, Nadeln, F. 197,5—198,5°; Ausbeute 48%. — *N*-(*p*-Sulfamylphenyl)-succinamid (VI), C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, (IV, R = H), aus W. Nadeln, F. 237—237,5°. — *N*-(*p*-Methylsulfamylphenyl)-*N*<sup>1</sup>-methylsuccinamid, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (IV, R = CH<sub>3</sub>), aus W. Nadeln, F. 204—205°; Hydrolyse mit sd. 0,25 n KOH zu *N*<sup>1</sup>-Methylsulfanilamid. — *p*-Succinimidobenzoylsulfamid (VII), C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (II, R = H), durch 15 Min. langes Schütteln von I in Aceton u. Pyridin (15:1) mit der äquimol. Menge konz. NH<sub>3</sub> (D. 0,88), aus W. Nadeln, F. 290—290,5°. — *N*-(*p*-Methylsulfamylphenyl)-succinimid (VIII), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (II, R = CH<sub>3</sub>), durch 15 Min. langes Schütteln u. 15 Min. langes Sieden von I in Aceton mit 2 Moll. Methylamin, aus wss. A. Nadeln, F. 199—199,5°. — *p*-Succinimidobenzoylsulfanilid (IX), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (II, R = Phenyl), durch 1 std. Erhitzen von I mit der äquimol. Menge Anilin in Pyridin auf 100°, Eingießen in W. u. Umkrystallisieren aus Eisessig, Nadeln, F. 248—249°. — 2-(*p*-Succinimidobenzoylsulfamido)-pyridin, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S (II, R = 2-Pyridyl), durch ½ std. Erwärmen von äquimol. Mengen 2-Aminopyridin u. I in Pyridin, Ausfällen mit W. u. Umkrystallisieren aus 40%ig. Essigsäure, F. 288—289°; Hydrolyse durch 2 std. Kochen mit 0,1 n KOH zu *N*<sup>4</sup>-Succinylsulfathiazol, aus A. Nadeln (F. 196—197°) von der Zus. C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S·C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, deren Krystalläthylalkohol sich auch im Hochvakuum bei 80° nicht entfernen ließ. — 2-(*p*-Succinimidobenzoylsulfamido)-thiazol, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S (II, R = 2-Thiazolyl), 1. durch Umsetzen äquimol. Mengen 2-Aminothiazol u. I u. 1 std. Erhitzen auf 100° oder von 2 Moll. 2-Aminothiazol mit 1 Mol. I in Pyridin oder in Bzl., 2. aus *N*<sup>4</sup>-Succinylsulfathiazol durch Siedenlassen in Acetylchlorid oder durch 10 Min. langes Erhitzen auf seinen F., nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus W. + Dioxan (1:1) in Ggw. von Tierkohle Nadeln, F. 269,5—270,5°; Hydrolyse durch sd. wss. 0,1 n KOH zu *N*<sup>4</sup>-Succinylsulfathiazol. — Succinylsulfanilylchlorid (V), C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>NCIS, durch Eintragen von Succinilanilsäure (19,3 g) in Chlorsulfonsäure (33 cm) bei 10—12°, 40 std. Erwärmen auf 40—50° unter Rühren mit N<sub>2</sub>, Ausgießen auf Eis, Waschen, Umfällen aus Aceton mit der 4fachen Menge W. u. Umkrystallisieren aus Aceton-Bzl. (1:9), Nadeln, F. 142—143°; liefert durch 15 Min. langes Sieden in Acetylchlorid I. — *N*<sup>4</sup>-Succinylsulfanilamid, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S (III, R = H), 1. durch 2 std. Einw. von eiskaltem konz. NH<sub>3</sub> (D. 0,88) auf V bei 0°, Ansäuern u. Umkrystallisieren des Nd. aus W., Nadeln, F. 209—210°, 2. durch Hydrolyse von VII durch 1 std. Kochen mit 0,5 n KOH, Ansäuern u. Umkrystallisieren aus W., F. 209—211°, 3. durch Hydrolyse von VI mit 0,25 n KOH, aus W. Nadeln, F. 207—209°. — *N*<sup>4</sup>-Succinyl-*N*<sup>1</sup>-methylsulfanilamid, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S (III, R = CH<sub>3</sub>), 1. durch 2 std. Einw. der 20fachen Menge Methylamin-HCl auf V in W. bei Ggw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Umkrystallisieren der entstandenen Krystalle aus W., Nadeln, F. 204—205°, 2. durch Hydrolyse von VIII mit 0,5 n KOH, Ansäuern u. Umkrystallisieren aus A., Tafeln, F. 207—207,5°. — *N*<sup>4</sup>-Succinyl-*N*<sup>1</sup>-phenylsulfanilamid (III, R = Phenyl), C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, 1. durch Umsetzen von V mit der 2,5fachen Menge Anilin in sd. Bzl., Abtreiben des Bzl. u. Behandeln mit W., 2. durch Hydrolyse von IX in sd. 0,1 n KOH u. Neutralisieren mit verd. HCl, nach wieder-

holtem Umkrystallisieren aus wss. A. Nadeln, F. 223—224<sup>o</sup>. (J. chem. Soc. [London] 1946, 751—53. Aug. Welwyn Garden City, Herts Pharmaceuticals Ltd.) 198.1250

C. Siebenmann und R. J. Schnitzer, *Chemotherapeutische Untersuchung von p-Nitrobenzoyl- und verwandten Verbindungen*. Um die chemotherapeut. Wirksamkeit von Nitroverb., bes. von Derivv. der p-Nitrobenzoesäure zu untersuchen, haben Vff. die p-Nitrobenzoyl-, z. T. auch die 3.5-Dinitrobenzoylderivv. einer Reihe von Mono- u. Polyoxy- sowie Mono- u. Diaminoverbb. hergestellt. Auch die p-Nitrobenzoyl- u. die Benzoylderivv. des Sulfanilamids wurden in den Kreis der Unterss. einbezogen. Die Erprobung der im Versuchsteil genauer beschriebenen Verb. an Mäusen mit Infektionen durch hämolyt. Streptokokken, Pneumokokken u. Meningokokken ergab bei den Verb. ohne Sulfonamidgruppe keine Wirkungen, die mit denen der bekannten wirksamen Sulfonamide irgend wie vergleichbar waren. Der Mono- u. der Di-p-nitrobenzoesäureester des 4-Hexylresorcins besitzen eine gewisse Wirksamkeit gegen Pneumokokken, während das p-Nitrobenzoylderiv. des Cyclohexanols nur auf Streptokokken wirkt. In der Sulfonamidreihe setzt die Einführung der Benzoyl- oder p-Nitrobenzoylgruppe in die N<sup>1</sup>-Stellung des Sulfanilamidmol. die Giftigkeit stark herab. Das N<sup>1</sup>-p-Nitrobenzoylsulfanilamid erwies sich als sehr wirksam gegenüber Meningokokken, während das entsprechende N-Benzoylderiv. eine spezif. Wrkg. auf Pneumokokken besitzt.

Versuche: *Mono-p-nitrobenzoylbrenzcatechin*, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N, Prismen vom F. 151 bis 152<sup>o</sup>, wie die meisten anderen Verb. mit Nitrobenzoylchlorid in Pyridin hergestellt. — *Di-p-nitrobenzoylbrenzcatechin*, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln vom F. 162—165<sup>o</sup>. — *Mono-p-nitrobenzoylhydrochinon*, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N, Nadeln vom F. 190—194<sup>o</sup>. — *Di-p-nitrobenzoylhydrochinon*, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, kurze Prismen vom F. 252—257<sup>o</sup>. — *Mono-p-nitrobenzoylresorcin*, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N, aus Resorcin mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin neben dem Diester, der bei der Krystallisation des Reaktionsprod. aus Aceton-A. zuerst herauskam, während der Monoester erst mit W. abgeschieden werden konnte; kurze Prismen vom F. 175—177<sup>o</sup>. — *Di-p-nitrobenzoylresorcin*, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, feine Nadeln vom F. 185—186<sup>o</sup>. — *Mono-p-nitrobenzoylpyrogallol*, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N, aus Pyrogallol mit der ber. Menge p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin; blaßgelbes Pulver vom F. 193—197<sup>o</sup>. — *Tri-p-nitrobenzoylpyrogallol*, C<sub>27</sub>H<sub>15</sub>O<sub>12</sub>N<sub>3</sub>, aus Pyrogallol mit überschüssigem p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin; Ausbeute 91%. Kurze Nadeln vom F. 229—231<sup>o</sup>. — *Mono-p-nitrobenzoyl-4-hexylresorcin*, im Gemisch mit dem Di-p-nitrobenzoyl-4-hexylresorcin aus 4-Hexylresorcin u. p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin; F. des Gemisches 60—72<sup>o</sup>. — *p-Nitrobenzoylcyclohexanol*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, aus p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin mit einem Überschuß an Cyclohexanol; Ausbeute 64%, bezogen auf das Säurechlorid, Prismen vom F. 51,5—52,5<sup>o</sup>. — *Hexa-p-nitrobenzoylinosit*, C<sub>48</sub>H<sub>30</sub>O<sub>24</sub>N<sub>6</sub>, aus den Komponenten durch Erhitzen auf 180—200<sup>o</sup>; Nadeln vom F. 310—315<sup>o</sup>. — *Cyclohexanol-3.5-dinitrobenzoat*, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, kurze Nadeln vom F. 109—111<sup>o</sup>. — *N-p-Nitrobenzoylmorpholin*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Prismen vom F. 101—106<sup>o</sup>. — *N-p-Nitrobenzoylpiperidin*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln vom F. 115—118<sup>o</sup>. — *N-p-Nitrobenzoylclohexylamin*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln vom F. 203—204<sup>o</sup>. — *N-3.5-Dinitrobenzoylmorpholin*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, rhomb. Prismen vom F. 184—187<sup>o</sup>. — *N-3.5-Dinitrobenzoylpiperidin*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, Prismen vom F. 143—144,5<sup>o</sup>. — *N-N'-Di-p-nitrobenzoylpiperazin*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, kurze Nadeln vom F. 318<sup>o</sup>. — *N<sup>1</sup>-N<sup>4</sup>-Di-p-Nitrobenzoylsulfanilamid*, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S, aus Sulfanilamid mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin; Ausbeute 95%. Aus Aceton lange Prismen vom F. 268<sup>o</sup> (Zers.). — *N<sup>1</sup>-p-Nitrobenzoylsulfanilamid*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, aus dem Diacylderiv. durch Verseifung mit sd. verd. NaOH; Ausbeute 71%. Aus Aceton/A./W. orangefarbene Nadeln vom F. 218—219<sup>o</sup>. — *N<sup>4</sup>-p-Nitrobenzoylsulfanilamid*, C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, aus Sulfanilamid mit der äquimol. Menge p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin; aus Aceton/A./W. feine Nadeln vom F. 260<sup>o</sup>. — *N<sup>1</sup>-Benzoylsulfanilamid*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, aus A. lange Prismen vom F. 178—180<sup>o</sup>. — *N<sup>1</sup>-N<sup>4</sup>-Dibenzoylsulfanilamid*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, aus Aceton/A./W. Prismen vom F. 252<sup>o</sup> (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 65, 2126—2128. Nov. 1943. Toronto, Canada, Univ.) 180.1309

Harold H. Pokras und Herbert I. Bernstein, *Die Reaktion von p-Bromphenacylbromid mit Chloridion*. p-Bromphenacylbromid setzt sich mit überschüssigem NaCl oder KCl in sd. 65% ig. A. fast vollständig zu p-Bromphenacylchlorid, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>OClBr, vom F. 117 bis 118<sup>o</sup> (Nadeln) um. Obwohl es sich hierbei zweifellos um eine Gleichgewichtsrk. handelt, konnte ein entgegengesetzter Austausch von organ. gebundenem Cl gegen Bromidion nicht beobachtet werden. (J. Amer. chem. Soc. 65, 2096—97. Nov. 1943. Chicago, Ill., Inst. of Technology.) 180.1577

Paul Ruggli, Margrit Herzog, Jacques Wegmann und Hans Dahn, *Über die Addition von Benzol an symmetrischem Dibromdiacetyl*. (Carbonylgruppen und aromatische Kohlenwasserstoffe. 1. Mitt.) Bei Verss. zur Darst. von 1.4-Diphenylbutandion-2.3 setzten Vff.

**1.4-Dibromdiacetyl** nach FRIEDEL-CRAFTS mit Bzl. u.  $\text{AlCl}_3$  um. Die entstehende Verb. besitzt die Bruttoformel  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$  (I), ihre Konstitutionsermittlung u. Eigg. werden von den Vff. in der vorliegenden Mitt. beschrieben. Der Nachw. von Hydroxyl- oder Keto- gruppen in I ist wegen einsetzender Enthalo-genierung u. anderer Rkk. stark gestört; von den Br-Atomen ist das eine leicht beweglich, das andere verhält sich wie ein aliph. Halogenatom. Durch oxydativen Abbau mit  $\text{CrO}_3$  wird aus I *Phenacylbromid* erhalten, Red. mit Al-Amalgam liefert *2-Phenyl-1-bromacetoin* (II), während bei der katalyt. Hydrierung keine definierten Prodd. erhalten werden konnten. Weitere Red. von II ist schwierig, nach der Meth. von CLEMMENSEN entsteht *Methyläthylphenylcarbinol*, das durch Überführung in das Acetylderiv. des p-sek.-Butylanilins nachgewiesen wurde. Auf Grund der Versuchsergebnisse ergibt sich für I die Struktur des *2-Phenyl-1.4-dibromacetoin*s, hier hat sich also der arom. KW-stoff unter dem Einfl. von  $\text{AlCl}_3$  an die eine Ketogruppe des Dibromdiacetyl's angelagert.

Versuche: *Dibromdiacetyl*,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$  aus Diacetyl u.  $\text{Br}_2$  in Chlf., gelbe Krystalle aus Chlf. oder  $\text{CS}_2$ , F.  $117^\circ$ . — *2-Phenyl-1.4-dibromacetoin*  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$  (I), aus Dibromdiacetyl,  $\text{AlCl}_3$  (2 Mol.) in Bzl. bei  $75^\circ$ , Krystalle aus Bzl.-Pae., F.  $90-91^\circ$ , in fast allen organ. Lösungsmitteln leicht lösl., red.  $\text{KMnO}_4$ , mit NaOH Bldg. von Acetophenon. — *Pyridiniumsalz*, F.  $163-168^\circ$ , mit 1 Mol. Krystallpyridin, F. sehr unscharf  $131-151^\circ$ . — *Verb.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2$*  aus I u. p-Toluidin, aus A., Nadeln, F.  $108-109^\circ$ . Mit  $\text{NH}_3$ , Anilin, Phenylhydrazin, Semicarbazid gab I nur undefinierte, zum Teil harzige Produkte. — *Phenacylbromid*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{OBr}$ , aus I durch Oxydation mit  $\text{CrO}_3$ -Eisessig, aus Pae., F.  $49-50^\circ$ . — *2-Phenyl-1-brom-4-jodacetoin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{BrJ}$  aus I u. NaJ in Aceton, aus Bzn. Nadeln, F.  $86-87^\circ$ . — *2-Phenyl-1-bromacetoin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$  (II), aus I durch Red. mit Al-Amalgam in wss. A., aus Pae. Nadeln, F.  $31-33^\circ$ ; *Semicarbazon*, F.  $145-146^\circ$  aus Xylol, durch Oxydation von II mit  $\text{CrO}_3$  Phenacylbromid. — *Methyläthylphenylcarbinol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$  (III), durch Red. von II mit amalgamiertem Zn u. HCl, gelbliches Öl, Kp.<sub>12</sub>  $110-115^\circ$ . Identifizierung: Wasserabspaltung aus III bei  $100^\circ$  zu Phenylidmethyläthyl, Red. dieser Verb. mit Na in feuchtem Ae. zu sek.-Butylbenzol, Nitrierung u. Red. zu sek.-Butylanilin; Acetylderiv., aus A., F.  $124-125^\circ$ . (Helv. chim. Acta 29, 95-101. 1/2. 1946. Basel, Univ.) 218.1578

Jacques Wegmann und Hans Dahn, *Über die Synthese von Arylketolen durch Addition von aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Diacetylreihe. (Carbonylgruppen und aromatische Kohlenwasserstoffe. 2. Mitt.)* (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben *Diacetyl*, dessen bromierte Deriv. sowie *Dipropionyl* in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  mit verschied. arom. KW-stoffen umgesetzt u. analog zu der in der 1. Mitt. beschriebenen Rk. *Arylketole* erhalten. Der Eintritt der ersten beiden Br-Atome in das Diacetyl begünstigt die Umsetzung, *Hexabromdiacetyl* reagierte nicht. In keinem Fall gelang es, durch Verschärfung der Bedingungen 2 Phenylkerne in das Diacetyl einzuführen. *Dipropionyl* u. das von Vff. dargestellte *symm. Dibromdipropionyl* zeigen die Rk. nicht, bei der Dibromverb. entstehen vermutlich Selbstkondensationsprodukte. Während mit m-Xylol kein Ketol erhalten werden konnte, reagierte o-Xylol normal. — Bromierte Diacetyls geben keine n. Ketoderiv., beim Di- u. Tetrabromdiacetyl gelingt nur die Darst. des Chinoxalins u. des Naphthochinoxalins. Im Dibromdiacetyl sind die Br-Atome nicht gegen Jod austauschbar, das Tetrabromderiv. wird bei der Umsetzung mit NaJ reduziert. Dibromdipropionyl reagiert gegen Ketonreagenzien normal.

Versuche: *2-Phenylacetoin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , aus Diacetyl, Bzl. u.  $\text{AlCl}_3$  (2 Mol) oder beim Eintropfenlassen von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-MgBr}$  in stark gekühlte Diacetylslg., Kp.<sub>10</sub>  $132^\circ$ ; *Semicarbazon*, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F.  $183-184^\circ$ ; *Oxim*, Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F.  $110-111^\circ$ ; *Phenylhydrazon*, aus verd. A., Krystalle, F.  $140-141^\circ$ . — *2.3-Diphenylbutandiol-2.3*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-MgBr}$  u. Diacetyl in Ae., aus A., Krystalle, F.  $119-121^\circ$ . — *1.4-Dibrom-2.3-diphenylbuten-2(3)*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Br}_2$ , aus der vorigen Verb. u.  $\text{Br}_2$  in Chlf., Nadeln aus Pae., F.  $149-150^\circ$ . — *2-(p-Tolyl)-acetoin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , aus Diacetyl,  $\text{AlCl}_3$  u. Toluol, gelbes, stark lichtbrechendes Öl, Kp.<sub>14</sub>  $140^\circ$ ; *Semicarbazon*, F.  $175-177^\circ$ ; *Oxim*, F.  $115-117^\circ$ . — *2-(o-Xylol)-acetoin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , aus Diacetyl,  $\text{AlCl}_3$  u. o-Xylol, gelbes, dickfl. Öl, Kp.<sub>10</sub>  $159$  bis  $163^\circ$ ; *Semicarbazon*, F.  $195-196^\circ$ ; *Oxim*, F.  $101-103^\circ$ . — *2.3-Di-(ω-brommethyl)-chinoxalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Br}_2$ , aus Dibromdiacetyl u. o-Phenylendiamin, aus A., Nadeln, F.  $150^\circ$ ; *2.3-Di-(ω-jodmethyl)-chinoxalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{J}_2$ , aus der vorigen Verb. u. NaJ in Aceton, Nadeln, F.  $152-153^\circ$ . — *2.3-Di-(ω-brommethyl)-α.β-naphthochinoxalin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_2$ , aus Dibromdiacetyl u. 1.2-Naphthylendiamin, aus Essigester u. wenig A. beige-gelbe Nadeln, F.  $196-198^\circ$ . — *2-(p-Tolyl)-dibromacetoin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2$ , aus Dibromdiacetyl,  $\text{AlCl}_3$  u. Toluol, aus Pae., Nadeln, F.  $74-75^\circ$ ; durch Oxydation mit  $\text{CrO}_3$ -Eisessig daraus *p-Methylphenacylbromid*, F.  $48-50^\circ$ . — *2-(o-Xylol)-1.4-dibromacetoin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$ , aus Dibromdiacetyl,  $\text{AlCl}_3$  u. techn. Xylol bei  $70^\circ$  aus Pae., Nadeln,

F. 85—87°; Konstitutionsbeweis durch oxydativen Abbau mit CrO<sub>3</sub> zu 3.4-Dimethylphenacylbromid, F. 65° aus A., u. Oxydation des 3.4-Dimethylphenacylpyridiniumbromids (F. 232° unter Rotfärbung) zu 3.4-Dimethylbenzoesäure, F. 161—163°. — *Tetrabromdiacetyl*, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, aus Diacetyl u. Br<sub>2</sub> in Chlf. in der Siedehitze; 2.3-Di-( $\omega$ -dibrommethyl)-chinowalin, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, aus Tetrabromdiacetyl, u. o-Phenylendiamin, Nadeln aus A., F. 224° (Schwarzfärbung). — 2-Phenyl-1.1.4.4-tetrabromacetoin, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, aus Tetrabromdiacetyl, AlCl<sub>3</sub> u. Bzl., Nadeln aus PAe., F. 114—116°. — 2-( $\omega$ -Xylyl)-1.1.4.4-tetrabromacetoin, C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, aus Tetrabromdiacetyl, AlCl<sub>3</sub> u. Xylyl, aus PAe. Prismen, F. 101—103°. — *Dipropionyl*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, aus Propion durch Oxydation mit Cu(II)-Acetat in Essigsäure oder Fe(III)-chlorid in wss. Ae., gelbes, unangenehm riechendes Öl, Kp.<sub>10</sub> 32 bis 35°; *Diphenylosazon*, C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>, aus Essigester, F. 180—182°; *Benzylphenylosazon*, C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>, aus A. gelbe Nadeln, F. 85—87°. —  $\alpha$ . $\alpha$ -Dibromdipropionyl, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus Dipropionyl u. Br<sub>2</sub> in Chlf. in der Siedehitze, gelbe Blätter, F. 54—55°, Kp.<sub>10</sub> 100—103°, gut lösl. in den meisten Lösungsmitteln. — 2.3-Di-( $\omega$ -bromäthyl)-chinowalin, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus Dibromdipropionyl u. o-Phenylendiamin, aus A., Nadeln, F. 110—111°; 2.3-Di-( $\omega$ -bromäthyl)- $\alpha$ . $\beta$ -naphthochinowalin, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus Dibromdipropionyl u. 1.2-Naphthylendiamin, aus Essigester gelbliche Krystalle, F. 173—174°. — *Dibrompropionylsemi-carbazon*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, F. 103—105°, zers. sich beim Umkrystallisieren. — *Dibrompropionylbenzylphenylosazon*, C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, aus A. gelbliche Nadeln, F. 110—112°. —  $\alpha$ . $\alpha$ -Dijoddipropionyl, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, aus Dibromdipropionyl u. NaJ in Aceton, aus Methanol gelbe Nadeln, F. 79—81°. (Helv. chim. Acta 29. 101—13. 1/2. 1946.) 218.1578

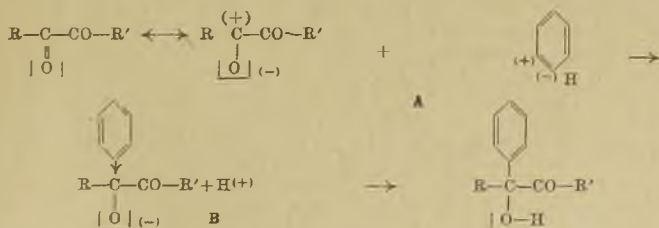
Paul Ruggli, Hans Dahn und Jacques Wegmann, *Über das Verhalten von  $\alpha$ -Halogenketonen bei der Friedel-Craftsschen Reaktion. (Carbonylgruppen und aromatische Kohlenwasserstoffe. 3. Mitt.)* (2. vgl. vorst. Ref.)  $\alpha$ -Halogenketone reagieren nicht wie die in den bisherigen Mitt. beschriebenen Diketone mit aromat. KW-stoffen bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub> unter Addition an die Carbonylgruppe, vielmehr tritt hier oft die n. FRIEDEL-CRAFTSsche Rk. ein, noch häufiger aber Verharzung. Vff. stellen die Ergebnisse aus Literatur u. eigenen Unters. zusammen. Die FRIEDEL-CRAFTSsche Rk. wird begünstigt durch benachbarte Phenylkerne, Cl-Ketone reagieren besser als Br-Ketone. Bei Fehlen des Phenylkerns tritt die Rk. nur unter verschärften Bedingungen oder überhaupt nicht ein, Toluol ist dabei reaktionsfähiger als Benzol. Begünstigend scheint ferner für die Rk. die Anwesenheit eines 2. Halogenatoms am selben C-Atom zu wirken, jedenfalls bei Cl-Verbb.,  $\omega$ -Dibromacetophenon reagierte jedoch nicht. Auch Dibenzoyläthylendibromid wurde nicht verändert, o-Nitrohalogenacetophenone gaben nur Harze. — Bei Mono- u. Dihalogenacetonen entstehen ebenfalls meist nur harzige Prodd., nur Monochloracetone bildet nach MASON u. TERRY (C. 1941. I. 363) mit Bzl. Phenylacetone. Die symm. Dichlor- u. Dibromverbb. reagieren mit Bzl. bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub> unter Bldg. von flockigen, nicht weiter untersuchten Stoffen. Als anomale Umsetzung wird bei der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. mit Toluol als aromat. Komponente oft die Bldg. von 2.7-Dimethylanthracen beobachtet, dabei braucht die 2. Komponente keine Ketogruppe zu enthalten u. kann auch halogenfrei sein. Im Gegensatz zu dem von BEYER (J. chem. Soc. [London] 1929. 2210) entwickelten Reaktionsschema nehmen Vff. an, daß bei der Rk. 2 Toluolmoll. reagieren, die beiden fehlenden C-Atome werden durch die 2. Komponente evtl. nach Spaltung durch AlCl<sub>3</sub> geliefert. Die Tendenz zur Bldg. von Dimethylanthracen ist so groß, daß mit Bzl. n. nach FRIEDEL-CRAFTS reagierende Verbb. mit Toluol nur diesen Stoff liefern.

Versuche: *Benzhydrylmethylketon*, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O, aus  $\alpha$ -Bromphenylacetone, AlCl<sub>3</sub> u. Bzl., aus A., F. 62—63°; *Semicarbazon*, F. 161—163°. — *Dibenzhydrylketon*, C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O, aus Dibromdibenzylketone, AlCl<sub>3</sub> u. Bzl., hellgelbe Nadeln aus Methanol, F. 131—132°. — Aus  $\omega$ -Chloracetophenon u. m-Xylol bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub> vermutlich 2.4-Dimethyldeoxybenzoin, Nadeln, F. 102—104°. — 2.7-Dimethylanthracen, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>, aus Toluol, AlCl<sub>3</sub> u.  $\alpha$ -Bromphenylacetone, Dibromdibenzylketone oder  $\omega$ -Dichloracetophenon, Krystalle mit blaugrüner Fluoreszenz im UV, F. 222°, Gelbfärbung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Lsg. wird mit einer Spur HNO<sub>3</sub> violett. Durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in heißem Eisessig entstand 2.7-Dimethylantrachinon, aus A., F. 169°. (Helv. chim. Acta 29. 113—19. 1/2. 1946.) 218.1578

Jacques Wegmann und Hans Dahn, *Über den Einfluß des Katalysators bei der Addition von aromatischen Kohlenwasserstoffen an  $\alpha$ -Ketosäuren und an cyclische Dicarboxylverbindungen. (Carbonylgruppen und aromatische Kohlenwasserstoffe. 4. Mitt.)* (3. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben die in den vorhergehenden Mitteilungen beschriebene Rk. zwischen Diketonen u. aromat. KW-stoffen unter dem Einfl. von AlCl<sub>3</sub> jetzt bei  $\alpha$ -Ketosäuren u. cycl. Dicarboxylverbb. durchgeführt. Auch bei diesen erfolgt in erster Stufe eine Addition des aromat. Kerns an die Carbonylgruppe, die so entstehende tert. Hydroxylgruppe kann in gewissen Fällen mit einem weiteren Mol KW-stoff W. abgespalten, so entsteht aus Brenztraubensäure u. Bzl. in Ggw. von AlCl<sub>3</sub>  $\alpha$ -Diphenylpropionsäure. — Die

von Vff. aufgefundenen Rk. ist ein Spezialfall der durch Säuren katalysierten Umsetzung von Dicarbonylverb. mit aromat. Verbindungen. Das Einsetzen der Rk. wird durch die Stärke des Katalysators, die Reaktionsfähigkeit des arom. Kerns u. durch die Aktivität der Carbonylgruppe bestimmt. Die Stärke der Katalysatoren nimmt dabei in der Reihe  $\text{AlCl}_3$ , u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Salzsäure u.  $\text{ZnCl}_2$ , Eisessig ab. Vorvers. zeigten, daß  $\text{BF}_3$  u.  $\text{FeCl}_3$  schwächer wirken als  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Reaktionsfähigkeit der arom. Komponente sinkt in der Reihenfolge tert. Amine, Phenole u. Phenoläther, KW-stoffe. Als Reaktionsmechanismus nehmen Vff. als erste Stufe eine für aromat. Verb. n. kation. Substitution (A—B) an, die durch Elektronendonatoren ( $\text{CH}_3$ -,  $\text{HO}$ -,  $[\text{CH}_3]_2\text{N}$ -) erleichtert wird. Die zur Rk. nötige Aufrichtung der Carbonylgruppe wird durch aktivierend wirkende Nachbar-substituenten sowie durch den Katalysator gefördert, der sich mit seiner Elektronenlücke an die aufgerichtete Carbonylgruppe anlagert (es wird mindestens 1 Mol, optimal 2 Mol Katalysator gebraucht). Außerdem unterstützt der Katalysator die Polarisation im aromat. Kern. Daß nicht die Enolform der Carbonylverb. prim. reagiert, konnte durch Umsetzung des nicht enolisierbaren Thioisatins bewiesen werden. In Nachbarstellung vollkommen bromierte Carbonylverb. unterliegen wegen der ster. Hinderung der Carbonylgruppe der Rk. nicht. — Die Rk. kann bei den nach obigem Mechanismus gebildeten  $\alpha$ -Oxycarbonylverb. stehen bleiben (Diacetyl, Mesoxalester, Mono- u. Dibrombrenztraubensäure, Diketobuttersäureester), oder es kann mit einer 2. Molekel aromat. Komponente W. abgespalten werden. Diese 2. Stufe erfolgt gewöhnlich direkt u. nicht über intramol. Wasserabspaltung u. Addition des arom. Kerns an die entstehende Doppelbindung — so entsteht z. B. aus Phenylbrenztraubensäure als Hauptprod.  $\alpha,\beta,\beta$ -Triphenylpropionsäure, während die bei intramol. Wasserabspaltung aus dem Zwischenprod.  $\alpha,\beta$ -Diphenylmilchsäure entstehende  $\alpha$ -Phenylzimsäure unter den Versuchsbedingungen nur  $\alpha,\alpha,\beta$ -Triphenylpropionsäure bildet. Rk. der 2. Carbonylgruppe mit der arom. Komponente u. nachfolgende Pinakolinumlagerung des entstandenen Diols als Mechanismus der 2. Stufe ist wegen der zu geringen Aktivierung der 2. Carbonylgruppe unwahrscheinlich, bei  $\alpha$ -Ketosäuren ausgeschlossen.

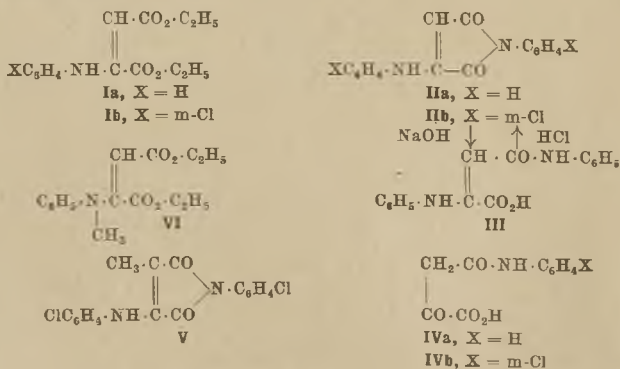
Versuche:  $\alpha,\alpha$ -Diphenylpropionsäure, aus Brenztraubensäure, Bzl. u.  $\text{AlCl}_3$  bei  $60^\circ$  oder auch aus Atrolactinsäure, Bzl. u.  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aus Ae., F.  $170$ — $171^\circ$ . —  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -*p*-tolylpropionsäure, aus Atrolactinsäure, Toluol u.  $\text{AlCl}_3$ , aus verd. Methanol, F.  $131$ — $132^\circ$ . — Monobrombrenztraubensäure, aus Brenztraubensäure u.  $\text{Br}_2$  unter Durchleiten von  $\text{CO}_2$  bei  $40^\circ$ , aus Bzl. Nadeln, F.  $54$ — $56^\circ$ . —  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -brompropionsäure,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$ , aus Brombrenztraubensäure u. Bzl. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $0^\circ$ , aus A. Nadeln, F.  $197$ — $198^\circ$  ( $\text{CO}_2$ -Entw.). — *p*-Methyl- $\beta$ -bromatrolactinsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br}$ , aus Brombrenztraubensäure u. Toluol mit  $\text{AlCl}_3$ , aus Bzl.—PAe., F.  $129$ — $131^\circ$ ; Methylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}$ , aus verd. Methanol Blättchen, F.  $71$ — $72^\circ$ . — Dibromatrolactinsäure,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{Br}_2$ , aus Dibrombrenztraubensäure, Bzl. u.  $\text{AlCl}_3$ , aus Chlf. Nadeln, F.  $165$ — $167^\circ$ . —  $\alpha,\beta,\beta$ -Triphenylpropionsäure,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , aus Phenylbrenztraubensäure, Bzl. u.  $\text{AlCl}_3$ , aus Bzl., F.  $217$ — $218^\circ$ ; Methylester, aus Methanol, F.  $162^\circ$ ; daneben geringe Mengen eines Polymeren der Phenylbrenztraubensäure u. von Benzylidiphenyllessigsäure,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2$ , aus Bzl.—PAe., F.  $130^\circ$ ; Methylester,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , aus Methanol, F.  $125$ — $126^\circ$ . —  $\alpha,\beta,\beta$ -Triphenylmilchsäuremethylester,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3$ , aus Bromphenylbrenztraubensäure, Bzl. u.  $\text{AlCl}_3$ , u. Behandlung des entstehenden Harzes mit Diazomethan, aus Bzl.—PAe. Nadeln, F.  $174$



bis  $175^\circ$ . — 3,3-Diphenylloxindol (I),  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ON}$ , aus Isatin mit Bzl. u.  $\text{AlCl}_3$ , aus Bzl.—PAe. Prismen, F.  $225$ — $226^\circ$ . — 3,3-Diphenylisatosäureanhydrid,  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , durch Oxydation von I mit  $\text{CrO}_3$ —Eisessig, aus Eisessig Nadeln, F.  $238$ — $239^\circ$ . — 3,3-Di-*p*-tolyl-oxindol,  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{ON}$ , aus Isatin, Toluol u.  $\text{AlCl}_3$ , aus Bzl.—PAe., F.  $199^\circ$ . — 3,3-Di-*o*-xylyl-oxindol,  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{ON}$  (II), aus Isatin, Xylol u.  $\text{AlCl}_3$ , aus A., F.  $219$ — $220^\circ$ . — 3,3-Di-*o*-xylyl-isatosäureanhydrid,  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ , aus II durch Oxydation mit  $\text{CrO}_3$ —Eisessig, aus verd. A. F.  $199$ — $200^\circ$ . — 3,3-Diphenyl-2-oxothionaphthan,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{OS}$ , aus Thioisatin, Bzl. u.  $\text{AlCl}_3$ , aus Methanol, F.  $128^\circ$ . — 3,3-*p*-Tolyl-2-oxothionaphthan,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{OS}$ , aus Thioisatin,

Toluol u.  $\text{AlCl}_3$ , aus Methanol Nadeln, F. 140—141°. — *Tetrabrombrenzcatechin*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_4$ , aus Tetrabrom-o-chinon mit Bzl. u.  $\text{AlCl}_3$ , aus Bzl.—Pae. Nadeln, F. 190° Zers. — *Verb.  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}$* , aus Indandion-1.2 mit Bzl. u.  $\text{AlCl}_3$ , aus Bzl. oder Methanol, F. 97°. — *Verb.  $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{O}$* , aus Indandion-1.2 mit Toluol u.  $\text{AlCl}_3$ , aus Methanol, F. 111—112°. (Helv. chim. Acta 29. 415—32. 15/3. 1946. Basel, Univ.) 218.1578

A. R. Surrey und R. A. Cutler, *Die Darstellung von N-Aryl- $\alpha$ -arylaminomaleinsäureimiden*. Zwecks Best. der optimalen Bedingungen für den Ringschluß von  $\alpha$ -Arylaminomaleinsäureäthylestern (I) erschien es wünschenswert, den Ringschluß so schnell wie möglich u. in Abwesenheit von Anilinderivv. zu bewirken. Da sich in Ggw. von substituierten Anilinen gelbe Krystalle von N-Aryl- $\alpha$ -arylaminomaleinimiden (II) bilden, die sich nicht leicht vom Hauptprod. trennen lassen, wurde mit Erfolg versucht, die Imide durch mehrstd. Erhitzen der reinen Ester (I) auf 180—190° zu gewinnen. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -[*m*-Chloranilino]-maleinsäureäthylester (I b) in Mineralöl bei Ggw. von wenig *m*-Chloranilin auf ca. 250° erhielten Vff. eine große Menge eines gelben Materials, aus dem sich eine krystalline *Verb.  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_3\text{Cl}_3$*  (VII) vom F. 228—229° herausarbeiten ließ. Dieselbe *Verb.* ließ sich auch durch Erhitzen äquimol. Mengen von 7-Chlor-4-oxychinolin-carbonsäure-(2)-äthylester mit  $\alpha$ -[*m*-Chloranilino]-N-[*m*-chlorphenyl]-maleinimid (IIb) in Pyridin gewinnen. Die Zerlegung von VII in die Komponenten gelang nur schwierig durch längeres Erhitzen mit Eisessig oder Kochen mit 1,5n NaOH. Beim mehrstd. Erhitzen von Ib allein auf 180—190° entstand dieselbe *Verb.* VII unter gleichzeitiger Bldg. von IIb. Bekanntlich reagiert Ia mit Anilin unter Bldg. von  $\alpha$ -Anilino-N-phenylmaleinsäureimid (IIa) (WISLICENUS u. SPIRO, Ber. dtsh. chem. Ges. 22. [1889]. 3351). Die Bldg. von II durch Erhitzen von I allein ist jedoch nur möglich durch intermediäre Abspaltung von Anilin, das dann mit mehr I unter Bldg. von II reagiert. Unter denselben Bedingungen liefert  $\alpha$ -[*m*-Chloranilino]- $\beta$ -methylmaleinsäureäthylester an Stelle des Maleinimids hauptsächlich 5- u. 7-Chlor-4-oxo-3-methylchinolin-carbonsäure-(2)-äthylester, während mit *m*-Chloranilin  $\alpha$ -[*m*-Chloranilino]-N-[*m*-chlorphenyl]- $\beta$ -methylmaleinimid (V) gebildet wird. — Bei den Verss. zur Darst. von  $\alpha$ -[*m*-Chloranilino]-N-phenylmaleinimid durch Einw. von Anilin auf Ib erhält man ein Gemisch, aus dem  $\alpha$ -Anilino-N-phenylmaleinimid (IIa) isoliert werden konnte. Die Rk. von Ia mit *m*-Chloranilin ergab ein Gemisch, aus dem sich Ia isolieren ließ. Aus  $\alpha$ -[*N*-Methylanilino]-maleinsäureäthylester (VI) u. Anilin bzw. *m*-Chloranilin wurden im wesentlichen die reinen Verbb. IIa u. IIb gewonnen, während bei der Einw. von Anilin auf  $\alpha$ -[*m*-Chloranilino]- $\beta$ -methylmaleinsäureäthylester ein Gemisch entsteht, aus dem  $\alpha$ -Anilino- $\beta$ -methyl-N-phenylmaleinimid abgetrennt werden konnte. Zwecks Klärstellung der sich widersprechenden Angaben über die bei der Hydrolyse von IIa auftretenden Prodd. (s. Original) wurde die genannte *Verb.* mit 5%ig. NaOH erhitzt oder in wss.-alkohol. NaOH aufbewahrt. Die dabei gebildete  $\alpha$ -Anilinmaleininsäure (III) liefert beim Erwärmen mit verd. HCl IIa zurück, während beim Behandeln von III mit NaOH Anilin u. Oxalessigsäuremonoanilid (IVa) entsteht. IV scheint ident. zu sein mit dem von WOHL u. LIPS (Ber. dtsh. chem. Ges. 40. [1907]. 2297) durch Einw. von Anilin auf das Pyridinsalz des Oxymaleinsäureanhydrids erhaltenen u. von den genannten Autoren als  $\beta$ -Oxyfumarsäure bezeichneten Produkt. Bei der alkal. Hydrolyse von IV entstehen Anilin, Acetanilid u. Oxalsäure. Die Hydrolyse von IIb ergab Oxalessigsäure-[*m*-chloranilid] (IVb), das bei weiterer Hydrolyse in *m*-Chloracetanilid übergeht. Eine Bestätigung für die Richtigkeit der für die Verbb. III u. IV angenommenen Struktur lieferte die Hydrolyse von  $\alpha$ -[*m*-Chloranilino]-N-[*m*-chlorphenyl]- $\beta$ -methylmaleinimid (V), wobei, wie erwartet, *m*-Chlorpropionanilid entsteht.



Versuche:  $\alpha$ -*m*-Chloranilinmaleinsäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NCl (Ib), aus der Natriumverb. des Äthoxalylessigsäureäthylesters u. *m*-Chloranilin in Eisessig, Kp.<sub>0.2</sub> 149—150°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5671. —  $\alpha$ -Anilinmaleinsäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N (Ia), Kp.<sub>0.15</sub> 124—125°, n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,5610. —  $\alpha$ -[*m*-Chloranilino]- $\beta$ -methylmaleinsäureäthylester, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NCl, Kp.<sub>0.2</sub> 149 bis 150°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5570. —  $\alpha$ -*N*-Methylanilinmaleinsäureäthylester, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N (VI), aus *N*-Methylanilin u. Äthoxalylessigsäureäthylester in sd. Szl., Krystalle, F. 43—44°, Kp.<sub>0.2</sub> 148—150°. —  $\alpha$ -Anilino-*N*-phenylmaleinimid, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (IIa) aus Ia u. Anilin in Eisessig bei 180—190°, Krystalle aus Pyridin, F. 230—230,5°. —  $\alpha$ -[*m*-Chloranilino]-*N*-[*m*-chlorphenyl]-maleinimid, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (IIb), blaßgelbe Krystalle aus Pyridin, F. 220—221°. —  $\alpha$ -[*m*-Chloranilino]-*N*-[*m*-chlorphenyl]- $\beta$ -methylmaleinimid, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (V), aus  $\alpha$ -[*m*-Chloranilino]- $\beta$ -methylmaleinsäureäthylester u. *m*-Chloranilin, gelbe Blättchen aus A., F. 150—151°. — IIa entsteht auch beim Erhitzen von Ia mit *m*-Chloranilin auf 180—190° u. in analoger Weise wird IIb neben IIa beim Erhitzen von Ib mit Anilin gewonnen. —  $\alpha$ -Anilino- $\beta$ -methyl-*N*-phenylmaleinimid, gelbe Krystalle, F. 153,5—155°. — Beim Erhitzen von VI mit Anilin auf 180—190° entsteht IIa. In analoger Weise wurde beim Erhitzen von VI mit *m*-Chloranilin IIb erhalten. — Verb. C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>, Krystalle aus Eisessig, F. 227—228°; beim Kochen mit Eisessig erfolgt Zerfall in IIb u. 7-Chlor-4-oxychinolincarbonensäure-(2)-äthylester. Letztgenannte Verb. erhält man auch beim Kochen von VII mit 1,5-NaOH neben *m*-Chloranilin. — IIa wurde dargestellt durch Erhitzen von Ia auf 180—185°, während beim Erhitzen von Ib auf 180—190° die mol. Verb. VII gebildet wird. — VI bleibt beim 8-std. Erhitzen auf 160° fast unverändert. —  $\alpha$ -Anilinmaleinsäure, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (III), gelbe Nadeln aus Essigester, F. 150—151°. —  $\beta$ -Oxyfumaransäure, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N (IVa), aus III oder IIa beim Kochen mit wss. NaOH, F. 142—143°; gibt mit wss. FeCl<sub>3</sub> eine tiefrote Färbung. — *m*-Chlor- $\beta$ -oxyfumaransäure, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>NCl (IVb), aus IIb beim Kochen mit wss. NaOH, Krystalle, F. 122—123°; gibt mit wss. FeCl<sub>3</sub> eine tiefrote Färbung. Bei der alkal. Hydrolyse wurden *m*-Chloranilin, *m*-Chloracetanilid' u. Oxalsäure erhalten. — Beim Kochen von V mit wss. NaOH erfolgt Hydrolyse zu *m*-Chloranilin u. *m*-Chlorpropionanilid. (J. Amer. chem. Soc. 68. 514—17. März 1946. Rensselaer, N. Y., Winthrop Chemical Co.) 117.1766

A. P. Terentjev und A. N. Gussewa, *Katalytische Umwandlung von hydroaromatischen Ketonen*. Leitet man Cyclohexanon mit CO<sub>2</sub> über auf 200° erhitzte platinierter akt. Kohle, so erleiden 60% des Ketons eine Umwandlung, die die Vff. als Dismutation bezeichnen. Der umgesetzte Teil enthält 35% Cyclohexanol, 28% Phenol, 14% Cyclohexan u. 11% Benzol. Der Rest besteht aus höher sd. Verbb. u. Zersetzungsprodd., wie Cyclohexen. — In gleicher Weise wird 1-Methylcyclohexanon-2 in 1-Methylcyclohexanol-2, *o*-Kresol, Methylcyclohexan u. Toluol übergeführt. — Die Rk. verläuft ohne Entw. von H<sub>2</sub>. Sie ist irreversibel. Cyclopentanon wird unter den gleichen Bedingungen nicht verändert. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52. 135—38. 1946. Moskau, Staatl. Lomonossow-Univ.) 132.2040

John H. Billman, Donald G. Thomas, M. Hedrick, G. Schrottenboer, David K. Barnes, J. Nemeç, P. Trix und Elizabeth Cleland, *Herstellung von polyaminosubstituierten Diphenylmethanen*. Die Herst. von 2,2'-Diamino-4,4'-bis-(dialkylamino)-diphenylmethanverbb., die beim Ringschluß in Acridinderivv. vom Typ des Atebrins übergehen, bzw. von ihren Chlor-, Alkyl- u. Alkoxysubstitutionsprodd. erfolgt durch Kondensation der entsprechenden *N*-Dialkylaniline mit CH<sub>2</sub>O, Nitrierung der Reaktionsprodd. u. katalyt. Red. der Nitroverbb. in absol. Alkohol. Man erhält auf diese Weise symm. substituierte Erzeugnisse. Zur Darst. von unsymm. Abkömmlingen führt man ein Dialkylanilin mit überschüssigem CH<sub>2</sub>O in einen *p*-Dialkylaminobenzylalkohol über u. setzt diesen mit einem andern Dialkylanilin um, worauf nitriert u. red. wird. — Die Verbb. wurden auf ihr Verh. gegenüber Malaria geprüft.

Versuche: 2,2'-Dichlor-4,4'-bis-(diäthylamino)-diphenylmethan (I), C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, durch 12std. Stehenlassen von *m*-Chlordiäthylanilin mit 40%ig. CH<sub>2</sub>O in Ggw. von konz. HCl, 5std. Erhitzen unter Rückfluß u. weiteres 40std. Stehenlassen bei Zimmer-temp., Krystalle aus A., F. 68—69°. — 3-Chlor-4-dimethylamino-4'-dibutylaminodiphenylmethan. C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>Cl, durch 9½std. Erhitzen von 3-Chlor-4-dimethylaminobenzylalkohol mit Dibutylanilin auf 180° in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub>, F. 220° (Zers.). — Analog den beiden vorst. Verbb. entstehen folgende Verbb.: 3-Chlor-4,5'-bis-(dimethylamino)-2'-methoxydiphenylmethan (F. 104° Zers.), 3'-Chlor-4-dimethylamino-5'-diäthylamino-2-methoxydiphenylmethan (F. 95°), 3,3'-Dichlor-4,4'-bis-(dimethylamino)-diphenylmethan (Dihydrochlorid, F. 70—73°), 3-Chlor-4-dimethylamino-4'-diäthylaminodiphenylmethan (F. 115°), 3-Chlor-4-dimethylamino-4'-dipropylaminodiphenylmethan (F. 220° Zers.), 3-Chlor-4-dimethylamino-5'-amino-2'-methoxydiphenylmethan (Dihydrochloridtetrahydrat, F. 172—174°), 3-Chlor-4-dimethylamino-2'-methyl-5'-aminodiphenylmethan (Dihydrochloridtrihydrat, F. 174—176° Zers.),

4.4'-Bis-(methylpropylamino)-diphenylmethan (Kp.<sub>40</sub> 291—296°), 2.4'-Bis-(dimethylamino)-5-methyldiphenylmethan (F. 85—86°), 2.2'-Dichlor-4.4'-bis-(dimethylamino)-diphenylmethan (F. 98—99°), 2.2'-Bis-(dimethylamino)-5.5'-dimethyldiphenylmethan, 3-Chlor-4.4'-bis-(dimethylamino)-diphenylmethan, 4.4'-Bis-(methyläthylamino)-diphenylmethan (Kp.<sub>18</sub> 253 bis 255°), 3.3'-Dichlor-6.6'-bis-(dimethylamino)-diphenylmethan u. 2.4'-Bis-(dimethylamino)-5-chlorodiphenylmethan (F. 159—160°). — 2.2'-Dichlor-4.4'-bis-(diäthylamino)-6.6'-dinitrodiphenylmethan (II), C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, durch 24std. Behandlung von I bei Zimmertemp. oder 0° mit einem Gemisch von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. konz. HNO<sub>3</sub>, Krystalle aus A., F. 77°. — Analog werden folgende Verb. hergestellt: 2.2'-Dinitro-4.4'-bis-(diäthylamino)-diphenylmethan (F. 119—120°), 2.2'-Dinitro-4.4'-bis-(methylpropylamino)-diphenylmethan (F. 83°), 2.4'-Dinitro-2'.4-bis-(diäthylamino)-5-methyldiphenylmethan, 2.2'-Dinitro-4.4'-bis-(diäthylamino)-6.6'-dimethyldiphenylmethan (F. 118—119°), 2.2'-Dinitro-6.6'-dichlor-4.4'-bis-(dimethylamino)-diphenylmethan (F. 157—157,5°), 2.2'-Bis-(dimethylamino)-4.4'-dinitro-5.5'-dimethyldiphenylmethan (F. 107—108°), 3-Chlor-4.4'-bis-(dimethylamino)-6.6'-dinitrodiphenylmethan (F. 183°), 2.2'-Dinitro-4.4'-bis-(methyläthylamino)-diphenylmethan (F. 101 bis 102°), 3-Chlor-4-dimethylamino-2'-methyl-5'-nitrodiphenylmethan (F. 86—87°), 2.2'-Dinitro-4.4'-bis-(dimethylamino)-diphenylmethan, 4.4'-Dinitro-5.5'-dichlor-2.2'-bis-(dimethylamino)-diphenylmethan (F. 120—122°) u. 2-Nitro-6.6'-dichlor-4.4'-bis-(dimethylamino)-diphenylmethan (F. 95—98°). — 2.2'-Dichlor-4.4'-bis-(diäthylamino)-6.6'-diaminodiphenylmethan, C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, durch 4std. Behandeln von II mit H<sub>2</sub> bei 25° unter Druck in Ggw. von Pt-Oxyd u. absol. A., Öl (Trihydrochloridtetrahydrat, F. 193—195° Zers.). — Analog sind folgende Verb. erhältlich: 2.2'-Diamino-4.4'-bis-(methylpropylamino)-diphenylmethan (Tetrahydrochlorid), 2.2'-Diamino-4.4'-bis-(diäthylamino)-6.6'-dimethyldiphenylmethan (Trihydrochlorid, F. 180° Zers.), 2.2'-Diamino-4.4'-bis-(dimethylamino)-6.6'-dichlorodiphenylmethan (Dihydrochlorid), 2.2'-Bis-(dimethylamino)-4.4'-diamino-5.5'-dimethyldiphenylmethan (Trihydrochlorid), 3-Chlor-4.4'-bis-(dimethylamino)-6.6'-diaminodiphenylmethan (F. 134°), 2.2'-Diamino-4.4'-bis-(methyläthylamino)-diphenylmethan (Salz mit 1.1'-Methylen-bis-[2-oxy-3-naphthoesäure], F. 210° Zers.), 2.4'-Bis-(dimethylamino)-4.2'-diamino-5-methyldiphenylmethan, 2.2'.4.4'-Tetra-(diäthylamino)-diphenylmethan (Tetrahydrochlorid, F. 180—193°), 2.2'-Bis-(acetylaminomino)-4.4'-bis-(dimethylamino)-diphenylmethan (F. 231°) u. 2.2'-Diamino-4.4'-bis-(dimethylamino)-diphenylmethan. (J. org. Chemistry 11. 773—80. Nov. 1946. Bloomington, Ind., Indiana Univ.) 132.2419

Milton C. Kloetzel und Warren Close, Herstellung von 1.2-Diäthyl-naphthalin. In das aus Tetralon erhältliche 2-Carbomethoxyderiv. kann in 2-Stellung ein Äthylrest eingeführt werden. Verseifung u. Entcarboxylierung liefern 2-Äthyltetralon. Durch GRIGNARD-Rk. u. Abspaltung von W. läßt sich daraus 1.2-Diäthylidihydronaphthalin herstellen, das in üblicher Weise dehydriert werden kann. Das entstandene 1.2-Diäthyl-naphthalin soll später in der 4-Stellung durch einen Aminoalkoholrest substituiert werden. Man kann es acetylieren, doch wurde die Position der Acetylgruppe noch nicht ermittelt.

Versuche: 2-Äthyl-2-carbomethoxy-1-tetralon, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, durch 3std. Kochen von Na-2-Carbomethoxy-1-tetralon mit Äthyljodid in Ggw. von Methanol u. Bzl., Prismen aus PAe., F. 55—57°. — 2-Äthyl-1-tetralon, durch 3std. Verseifung des vorigen mit alkohol. NaOH u. Erwärmen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Fl., Kp.<sub>1</sub> 112—113° (Semicarbazon, F. 194—196°). — 1.2-Diäthyl-1-tetralol, durch 2 $\frac{1}{2}$ std. Kochen des vorigen mit Äthyl-MgBr in Ggw. von Ae. u. anschließende Hydrolyse mit NH<sub>4</sub>Cl, gelbes Öl. — 1.2-Diäthyl-3.4-dihydronaphthalin, durch 1 $\frac{1}{2}$ std. Behandlung des vorigen mit Ameisensäure bei Zimmertemp., Öl, Kp.<sub>1</sub> 103—105°. — 1.2-Diäthyl-naphthalin, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>, durch Erhitzen des vorigen auf 290 bis 300° in Ggw. von Pd—Holzkohle oder auf 200° mit S, Öl, Kp.<sub>1.5</sub> 114° (Pikrat, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, orangefarbige Nadeln aus A., F. 107,5—108,5°; 1.3.5-Trinitrobenzolderiv., C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 112,5—113,5°). — Aceto-1.2-diäthyl-naphthalin, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O, durch 6std. Behandlung des vorigen mit Acetylchlorid in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> u. Nitrobenzol oder CS<sub>2</sub>, Prismen aus PAe., F. 61,5—62,5° (Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 88—88,5°). (J. org. Chemistry 11. 395—98. Juli 1946. Greencastle, Ind., Depauw Univ., Chemical Labor.) 132.2638

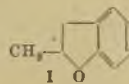
Frank C. Whitmore und William Holden James, Untersuchungen über einige tert.-Butylhomologe des Naphthalins. Die Umsetzung von Naphthalin mit tert.-Butylchlorid u. AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> bei 0—5° ergab ein Mono-tert.-butyl-naphthalin, dessen Eigg. im wesentlichen mit denen des von BROMBY, PETERS u. ROWE (C. 1945. I. 21) synthetisierten 2-tert.-Butyl-naphthalins übereinstimmen. Durch Einw. von Br<sub>2</sub> oder PCl<sub>5</sub> auf das Mono-tert.-butyl-naphthalin entstanden halogenierte Prodd. unbekannter Struktur. Die Darst. von tert.-Butyl-naphthalin durch Dehydrierung von tert.-Butyltetralin oder durch Umsetzung von Isobutylem mit Naphthalin gab nur wenig befriedigende Resultate. Dasselbe



gilt für Vers., 1-tert.-Butylnaphthalin aus 1-Naphthyl-MgBr u. tert.-Butylchlorid oder aus 1-Naphthylbromid u. tert.-Butylchlorid aufzubauen. — *Mono-tert.-butylnaphthalin*, aus Naphthalin durch Umsetzung mit der äquimol. Menge tert.-Butylchlorid u. AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> bei 0° neben einem Di-tert.-butylnaphthalin; Ausbeute 45%. Kp.<sub>6</sub> 115°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5795, F. — 4°. *Pikrat*, F. 100—101°. — *Di-tert.-butylnaphthalin*, Nebenprod. bei der vorigen Rk.; Ausbeute 41%. Kp.<sub>730</sub> 310—312, Kp.<sub>15</sub> 181°; aus 95%ig. A. Nadeln vom F. 80—81°, aus P.Ae. große prismat. Krystalle vom F. 146—147 (vermutlich handelt es sich hierbei um 2 Isomere). *Pikrat*, goldgelbe Blättchen vom F. 155—156°. — *tert.-Butyltetralin*, aus Tetralin u. tert.-Butylchlorid wie das entsprechende Naphthalinderiv.; Ausbeute 53%. Kp.<sub>6</sub> 100 bis 102°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5260. Beim Erhitzen der Verb. mit 2 Atomen S auf 230—240° entstanden 50% d. Th. eines *tert.-Butylnaphthalins* vom Kp.<sub>6</sub> 106—107°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5714. — Wurde Naphthalin mit Isobutylen in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> von 0° umgesetzt, so bildeten sich etwa 34% d. Th. eines *tert.-Butylnaphthalins* vom Kp.<sub>735</sub> 278°, Kp.<sub>15</sub> 144—146° u. n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5781. — Bei der Bromierung des aus Naphthalin u. tert.-Butylchlorid erhaltenen Mono-tert.-butylnaphthalins mit 1 Mol. Br<sub>2</sub> in CS<sub>2</sub> in Ggw. von Fe entstanden verschied. Prodd., von denen die mit den Kpp.<sub>4</sub> 135—136° (n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,6060) u. 162—165° (n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5990) einheitlicher Natur zu sein schienen. — Mit PCl<sub>5</sub> lieferte Mono-tert.-butylnaphthalin bei 125—130° u. a. eine Verb. vom Kp.<sub>4</sub> 125—128° (n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5929). — Durch CrO<sub>3</sub> in Eg. bei 55—80° wurde das tert.-Butylaphthalin aus Naphthalin u. tert.-Butylchlorid zu *2-tert.-Butyl-1,4-naphthochinon* vom F. 76—77° (glitzernde, gelbe Blättchen) oxydiert. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2088—90. Nov. 1943. Pennsylvania State College.) 180.2840

#### Richard T. Arnold und John C. McCool, Orientierungsstudien in Cumaranserien.

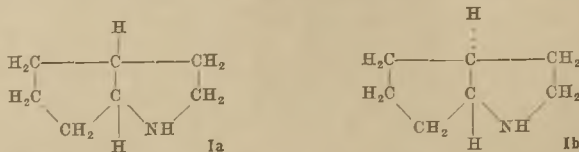
Unters. über Substitutionsrkk. an Cumaranen u. o-Methylanisolen ergaben, daß die in diesen beiden Reihen erfolgenden Gruppenorientierungen nicht miteinander vergleichbar sind. *2-Methylcumaran* (I) liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid u. AlCl<sub>3</sub> *5-Acetyl-2-methylcumaran*, dessen Struktur durch Synth. bewiesen wurde. In Analogie zu den bekannten Rkk. in der Hydrindenreihe wurde angenommen, daß bei der Nitrierung ein am C<sub>6</sub>-Atom substituiertes Deriv. entstehen würde. Statt dessen wurde *4-Nitro-5-acetamino-2-methylcumaran* erhalten, das sich leicht in ein mit Wasserdampf flüchtiges Nitrophenol verwandeln läßt. Aus dieser Flüchtigkeit mit Wasserdampf ist zu schließen, daß die OH- u. die NO<sub>2</sub>-Gruppe zueinander in ortho-Stellung stehen. Daß die NO<sub>2</sub>-Gruppe bei der Nitrierung in 4-Stellung tritt, ist um so überraschender, als sich erwies, daß *4-Acetamino-2-methylanisol* bei der Nitrierung in *5-Nitro-4-acetamino-2-methylanisol* übergeht.



Versuche: *4-Allyloxy-acetophenon*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus 4-Oxyacetophenon, Allylbromide u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Aceton auf dem Dampfbad, Fl., Kp.<sub>10</sub> 146—147°; *Oxim*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, Krystalle aus verd. A., F. 115,5—116,5°. — *3-Allyl-4-oxyacetophenon*, aus vorst. Verb. bei 5-std. Erhitzen in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre auf 200—210°, Krystalle aus verd. Methanol, F. 115—116°. — *5-Acetyl-2-methylcumaran*, beim Kochen der vorst. Verb. mit HBr in Essigsäure oder aus *2-Methylcumaran* (I) u. Acetanhydrid in Nitrobenzol bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub> unterhalb 10°; Kp.<sub>8</sub> 148—150°; *Oxim*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, F. 85—86°. — *5-Acetamino-2-methylcumaran* (II), beim Sättigen einer Lsg. des vorst. Oxims in Eisessig + Acetanhydrid mit HCl, Krystalle aus Bzl. + P.Ae., F. 127—128°. — *5-Amino-2-methylcumaranhydrochlorid*, aus vorst. Verb. beim Kochen mit verd. HCl. — *4-Nitro-5-acetamino-2-methylcumaran*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, bei der Einw. von HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) auf II in Essigsäure bei 10°, gelbe Krystalle aus Methanol, F. 135—136°. — *4-Nitro-5-amino-2-methylcumaran*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus Methanol, F. 104—104,5°. — *4-Nitro-5-oxy-2-methylcumaran*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, aus vorst. Verb. beim Diazotieren u. Eintropfen der Diazoniumsalzlg. in eine sd. Lsg. von CuSO<sub>4</sub>, Krystalle aus Methanol, F. 75—76°. Flüchtigt mit Wasserdampf. — *4-Nitro-2-methylcumaran*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, aus 4-Nitro-5-amino-2-methylcumaran beim Diazotieren u. Red. der erhaltenen Diazoniumlsg. mit Hypophosphorsäure, Kristalle aus Methanol, F. 67,5—68°; ist mit Wasserdampf flüchtig. — *4-Acetamino-2-methylcumaran*, aus vorst. Verb. bei der Red. mit Eisenspänen in Essigsäure u. nachfolgender Acetylierung des erhaltenen braunen öligen Amins mit Acetanhydrid, F. 96—97°. — *6-Acetamino-2-methylcumaran*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, bei der Einw. von rauchender HBr auf 3-Acetoxy-4-allylacetanilid bei Zimmertemp., Nadeln aus W., F. 126—126,5°. — *5-Nitro-4-acetamino-2-methylanisol*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus 4-Acetamino-2-methylanisol u. HNO<sub>3</sub> in Essigsäure bei 10°, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 144°. — *5-Nitro-4-amino-2-methylanisol*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, rote Nadeln aus verd. A., F. 117,5 bis 118,5°. — *5-Nitro-2-methylanisol*, aus vorst. Verb. beim Diazotieren in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0°, Versetzen der Lsg. des Diazoniumsalzes mit einer Suspension von naphthalin-(2,5)-disulfonsaurem Natrium u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. nachfolgender Zers. des Diazoniumnaphthalindisulfonats mit Cu in A., bräunliche Krystalle, F. 71,5—72,5°. — *5-Nitro-4-oxy-2-methylanisol*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, beim Eintragen einer Lsg. des Diazoniumsalzes des 5-Nitro-4-amino-

2-methylanisols in sd. 50%ig. CuSO<sub>4</sub>-Lsg., F. 98—99°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. (J. Amer. chem. Soc. 64. 1315—17. Juni 1942. Minneapolis, Minn.) 117.2882

V. Prelog und S. Szpilfogel, *Über Cyclopentano-2.3-pyrrolidin*. Cyclopentano-2.3-pyrrolidin kann theoret. in den diastereoisomeren rac. Formen Ia u. Ib vorkommen. Die Synth. lieferte eines der Isomeren, wahrscheinl. die trans-Verb. —



Versuche (mitbearbeitet von D. Meier, H. Kubli u. K. Herzog): Einw. von K in Bzl. auf Cyclopentano-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester u. 48 Stdn. Erhitzen mit NaJ u.  $\beta$ -Phenoxyäthylbromid auf 100°, lieferte 1-[ $\beta$ -Phenoxyäthyl]-cyclopentano-2-carbonsäure-1-äthylester (II), C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, Öl, Kp.<sub>2</sub> 145—170°, der bei 60stündigem Kochen mit wss.-alkohol. HCl übergang in 1-[ $\beta$ -Phenoxyäthyl]-cyclopentanon-(2), Kp.<sub>11</sub> 150—177°; Oxim, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (III), F. 86,5—87,5°, korr. — 24stündiges Kochen von II mit n-Methylalkohol. KOH lieferte  $\alpha$ -[ $\beta$ -Phenoxyäthyl]-adipinsäure, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 101,5—102,5°, korr., neben dem als III nachgewiesenen Keton. — 1-[ $\beta$ -Phenoxyäthyl]-2-aminocyclopentan, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ON, aus III mit Na u. sd. A. oder mit H<sub>2</sub> (+ PtO<sub>2</sub>) in A., Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 124—126° Badtemp.; Pikrat, C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, F. 142,5—144°, korr., gelbe Nadeln; Hydrobromid (IV), Krystalle, F. 148—149°, korr. — 1-[ $\beta$ -Bromäthyl]-2-aminocyclopentan, aus IV mit 62%ig. HBr im Rohr 15 Stdn. bei 120—130°; Hydrobromid, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>NBr<sub>2</sub>, F. 140,5° korr. (Essigester). Letzteres ergab mit 0,1n NaOH bei 45—50° Cyclopentano-2.3-pyrrolidin, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N, über das Pikrat, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, Krystalle aus wss. A., F. 103—104°, korr., freie Base, Öl, Kp.<sub>71</sub> 151—155°, D<sub>4</sub><sup>21</sup> = 0,9478, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,4867; Styphnat, gelbe Nadeln, F. 184—184,5°, Zers., korr.; Pikrolonat; orange Blättchen, F. 239,5°, Zers., korr. (Helv. chim. Acta 28. 178—82. 1/2. 1945. Zürich, TH.) 226.2950

Ward C. Sumpter, *Die Chemie des Isatins*. Übersichtet mit 416 Zitaten. (Chem. Reviews 34. 393—435. Juni 1944. Bowling Green, Ky., Western Kentucky State Teachers Coll.) 101.2978

F. E. Smith, *Eine neue Darstellung von 7.8-Benzoflavin (a-Naphthaflavin)*. In Verbesserung des von KOSTANECKI (Ber. dtsh. chem. Ges. 31. [1898] 705) beschriebenen Vers. stellte Vf. durch 12std. Kochen von 2-Cinnamoyl-1-naphthol (F. 124°) mit SeO<sub>2</sub> 7.8-Benzoflavin, braungelbe Platten aus A., F. 155—156°, in einem Arbeitsgange dar. Ausbeute 84,3%. (J. chem. Soc. [London]. 1946. 542. Juni.) 127.3286

Wilhelm Wenner und John T. Plati, *Abkömmlinge des 2-Pyridons*. Bei der Kondensation von Cyanacetamid mit Äthoxyacetylaceton entsteht nicht nur das in der Literatur bereits beschriebene 3-Cyan-4-äthoxymethyl-6-methyl-2-pyridon, sondern in 15%ig. Ausbeute auch das isomere 3-Cyan-4-methyl-6-äthoxymethyl-2-pyridon. Dieses wurde mit Säuren u. Alkalien behandelt. Beim Kochen mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird die Cyangruppe zur Carboxylgruppe verseift bzw. die letztere abgespalten. Die Äthoxymethylgruppe bleibt dabei unverändert. Rauchende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewirkt in der Kälte Entäthylierung, verseift aber die Cyangruppe erst in der Hitze (95—100°). Die Verseifung der Cyangruppe u. die Abspaltung der Carboxylgruppe kann auch mit wss. Alkali im Autoklaven ausgeführt werden. — In der Reihe des 3-Cyan-4-äthoxymethyl-6-methyl-2-pyridons gelangt man bei der Behandlung mit wss. Alkali zu den gleichen Abbauprodukten.

Versuche: 3-Cyan-4-methyl-6-äthoxymethyl-2-pyridon, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, (I), Nebenprod. bei der Kondensation von Cyanacetamid mit 1-Äthoxy-3-acetylaceton, F. 130°. — 3-Cyan-4-methyl-6-methoxymethyl-2-pyridon, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, analog wie das vorige, F. 152°. — 3-Carboxy-4-methyl-6-äthoxymethyl-2-pyridon, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, durch 5std. Kochen von I mit 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder durch 5std. Erhitzen von I mit wss. NaOH im Autoklaven auf 170°, F. 177—179°. — 4-Methyl-6-äthoxymethyl-2-pyridon, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N, bei der vorigen Rk., F. 98—99°. — 3-Cyan-4-methyl-6-oxymethyl-2-pyridon, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch Behandeln von I mit kalter rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, F. 224—227° Zersetzung. — 3-Carboxy-4-methyl-6-oxymethyl-2-pyridon, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, durch Behandeln von I mit heißer rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, F. 223—224°. — 3-Carboxy-4-methyl-6-methoxymethyl-2-pyridon, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, durch alkal. Verseifung der entsprechenden Cyanverb., F. 200—201°. — 4-Methyl-6-methoxymethyl-2-pyridon, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, durch Erhitzen der entsprechenden 3-Carboxylverb. mit wss. NaOH

im Autoklaven auf 170°, F. 92°. — 4-Methyl-6-oxymethyl-2-pyridon, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N, auf analoge Weise, F. 224°. — 4,6-Dimethyl-2-pyridon, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON, auf analoge Weise, F. 172—173°. — Aus 3-Cyan-4-äthoxymethyl-6-methyl-2-pyridon, dem Hauptprod. bei der Bldg. von I, sind auf analoge Weise folgende Verb. erhältlich: 3-Cyan-4-benzoyloxymethyl-6-methyl-2-pyridon, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 208—210°. — 3-Carboxy-4-äthoxymethyl-6-methyl-2-pyridon, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, F. 218—219°. — 3-Carboxy-4-methoxymethyl-6-methyl-2-pyridon, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, F. 222—223° Zersetzung. — 3-Carboxy-4-oxymethyl-6-methyl-2-pyridon, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, F. 250°, nach dem Wiederfestwerden F. gegen 300°. — 4-Äthoxymethyl-6-methyl-2-pyridon, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, F. 111—112°. — 4-Methoxymethyl-6-methyl-2-pyridon, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, F. 129°. — 4-Oxymethyl-6-methyl-2-pyridon, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N, F. 213—214°. (J. org. Chemistry 11. 751—59. Nov. 1946. Nutley, N. J., Research Labor. of Hoffmann-La Roche Inc.)

132.3338

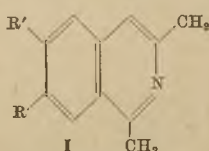
V. Prelog und E. Moor, *Versuche zur Herstellung von 3-Vinylpiperidinen*. Nach LIPP u. WIDEMANN (Liebigs Ann. Chem. 409. [1915.] 79) bzw. IDDLIES, LANG u. GREGG (J. Amer. chem. Soc. 59. [1937.] 1945; C. 1938. I. 320) entstehen 3-Vinylpiperidine durch saure W.-Abspaltung aus 3-[ $\alpha$ -Oxyäthyl-]piperidinen. Weil Einheitlichkeit und Konst. nach vorstehender Mitt. anzuzweifeln sind, untersuchen Vff. die ungesätt. Base näher. Eine W.-Abspaltung aus einem Gemisch der diastereoisomeren 3-[ $\alpha$ -Oxyäthyl-]piperidine führt nicht zu Deriv. des 3-Vinylpiperidins. Die W.-Abspaltung wurde durchgeführt mit: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Toluol; durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure u. durch therm. Spaltung des Xanthogensäureesters. Mit den ersten beiden Verfahren werden über die pikrolonsauren bzw. pikrinsauren Salze 2 isomere Basen C<sub>7</sub>H<sub>13</sub> isoliert, die 3. Meth. ergab eine Base der gleichen Zus.; katalyt. Hydrierung an PtO<sub>2</sub> ergab in allen Fällen die gesätt. Base C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>N, wohl 1,4-Dimethyl-3-äthylpiperidin: Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, F. 139°, korr. — Oxydation mit Chromsäure der durch P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Behandlung gewonnenen Basen liefert 2 Mol Essigsäure, von denen 1 Mol durch Oxydation der CH<sub>2</sub>-Gruppe am C-Atom 4 des Piperidinringes entsteht, während die Entstehung des 2. Mol Essigsäure durch Anwesenheit einer Äthylidengruppe im Mol erklärt wird. Obige saure W.-Abspaltung führt also vorwiegend zu den stereoisomeren 1,4-Dimethyl-3-äthylidenpiperidinen. Die rein isolierten Basen gingen nach kurzem Aufbewahren in dunkelharzige MM. über. Durch Vgl. konnte die durch therm. Spaltung des Xanthogensäureesters erhaltene isomere ungesätt. Base C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N als 1,4-Dimethyl-3-äthyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin identifiziert werden. Die Doppelbindung ist in den Piperidinring gewandert. —

Versuche (mitbearbeitet von A. Komjak u. P. Meister) (alle FF. korr.):  $\alpha$ -1-Dimethyl-3-äthylidenpiperidin, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N, bas. riechendes Öl, Kp.<sub>11</sub> 59—60°, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8619, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4666, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4697; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4776; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4388; Pikrolonat, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, F. 105 bis 107°; Chloroplatinat, C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pt, orangefarbene Nadeln, F. 176—177°. —  $\beta$ -1,4-Dimethyl-3-äthylidenpiperidin, Kp.<sub>12</sub> 58—59°, Öl, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8583, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4658, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4763, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4824; Pikrat, F. 140—141°; Pikrolonat, F. 173°, gelbbraune Krystalle. Pikrolonat des 1,4-Dimethyl-3-äthyl-1,2,5,6-tetrahydropyridins, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, F. 193—194° (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 74. [1941.] 1705; C. 1942. I. 755.) (Helv. chim. Acta 28. 182—88. 1/2. 1945. Zürich, TH.) 226.3360

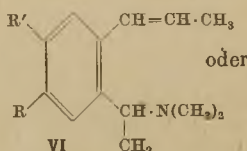
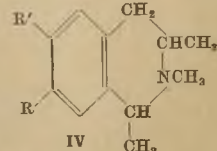
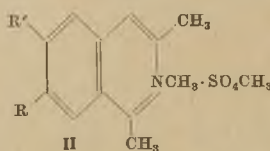
Viktor Bruckner, Josef Kovács und Koloman Kovács, *Konstitutionsermittlung einiger synthetischer Isochinidine*. Beitrag zur Kenntnis des Isochinidinringschlusses. Vff. haben die Konst. von 1,3-Dimethylisochinidinen mit 2 Alkoxygruppen am Benzolkern (I), die nach dem Verf. von BRUCKNER u. FODOR (C. 1938. I. 3624) dargestellt waren, durch deren Abbau zu *m*-Hemipinsäure (IX) untersucht. Durch diesen Abbau ist der Ringschluß in *m*,*p*-Stellung zu den Äthergruppen unabhängig von deren Beschaffenheit bei der Synth. von I bewiesen. Die Darst. einer I-Verb., ausgehend von Isoeugenoläthyläther, wird beschrieben.

Versuche: Dimethylsulfatverb. des 1,3-Dimethyl-6,7-dimethoxyisochinidins (II), C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>NS, Nadeln aus Alkohol-Essigester, F. 222—223° Zers. — Dimethylsulfatverb. des 1,3-Dimethyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinidins C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>NS, (III), durch Hydrierung von II in Ggw. von PtO<sub>2</sub>, Prismen aus Methanol, F. 176—179°. — Dimethylsulfatverb. des 1,2,3-Trimethyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinidins (V), aus III durch Behandlung mit 20% ig. KOH u. Methylierung des entstandenen Öls (IV), Prismen aus Methanol-Aceton, F. 220°. — Offenketige Base VI bzw. VIIa, aus V mit 50% ig. KOH Öl, Kp.<sub>3</sub> 160—165°; Pikrat, C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>O<sub>9</sub>N<sub>5</sub>, gelbe Nadeln, F. 145°; Hydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>NCl, Nadeln, F. 205—206° Zers., Dimethylsulfatverb. von VI (VII bzw. VIIa), hygrooskop. Nadeln F. 119—120°, nach Sintern bei 110°. — *m*-Hemipinsäure, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (IX), aus VII durch Hydrolyse mit 50% ig. KOH u. Oxydation des entstandenen Öls (VIII?) mit KMnO<sub>4</sub>,

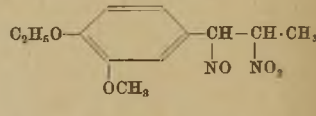
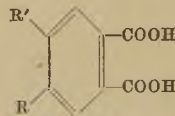
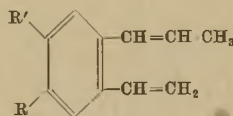
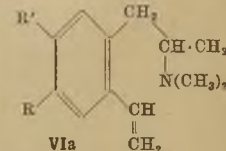
Krystalle, F. 184—186°, *Äthylimid*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, F. 230—232°. — *1,3-Dimethyl-6,7-dioxyisochinolin* (vgl. BRUCKNER u. FODOR, Ber. dtsh. chem. Ges. 76. [1943.] 466), (Id), blaß grünlich-gelbe Krystalle, F. 275—278°. — *1,3-Dimethyl-6,7-dimethoxyisochinolin* (Ia), aus Id u. Dimethylsulfat, Nadeln, F. 267—269° Zers. — *1,3-Dimethyl-6,7-diäthoxyisochinolin* (Ib); *Hydrochlorid*, F. 236—238°. — *Isoeugenoläthylätherpseudonitrosit*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (X), aus Isoeugenoläthyläther u. HNO<sub>2</sub>, F. 110° Zers. —  $\alpha$ -(3-Methoxy-4-äthoxyphenyl)- $\beta$ -nitropropanolacetat, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N (XI), aus X mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Essigsäureanhydrid, Prismen, F. 85—86°, aus Methanol. —  $\alpha$ -(3-Methoxy-4-äthoxyphenyl)- $\beta$ -acetylaminopropanol C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, (XII), aus XI durch elektrolyt. Red. an Hg-Kathode, aus Methanol—Essig-



a: R' = R = CH<sub>3</sub>O—  
 b: R' = R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O—  
 c: R' = CH<sub>3</sub>O—; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O—  
 d: R' = R = OH



oder



ester, Nadeln, F. 108—109°. — *1,3-Dimethyl-6-methoxy-7-äthoxyisochinolin* (Ic), C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, aus XII u. POCl<sub>3</sub> in Toluol, Nadeln, F. 128—130°; *Hydrochlorid*, F. 206°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 610—17. 14/10. 1944. Szeged, Univ.) 218.3416

Nelson J. Leonard und David Y. Curtin, *Einige neue Reaktionen des 4-Chinazolons*. Das aus Anthranilsäure u. Formamid erhältliche 4-Chinazolin (I) liefert bei der Behandlung mit Diazomethan nicht nur 4-Methoxychinazolin, sondern auch ein Isomeres, dessen Konst. nicht ermittelt wurde. Erhitzt man 4-Methoxychinazolin mit fl. NH<sub>3</sub> u. Methanol in einer Bombe, so entsteht 4-Aminochinazolin. Das gleiche Prod. wird erhalten, wenn man I mit NH<sub>3</sub> in derselben Weise umsetzt. Läßt man aber ein Alkylamin auf I einwirken, so findet kein Ersatz des Ketosauerstoffs durch das Alkylamin statt, sondern unter Abspaltung von NH<sub>3</sub> wird der in 3-Stellung befindliche Ringstickstoff alkyliert.

Versuche: *4-Methoxychinazolin*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>, aus 4-Chinazolin (I) u. Diazomethan, F. des unreinen Prod. 15—20°. (Daneben entsteht ein Isomeres vom F. 103,5—105,5°). — *4-Aminochinazolin*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, durch 16 std. Erhitzen des vorigen mit methylalkohol. NH<sub>3</sub> auf 140° oder durch 24std. Erhitzen von I mit methylalkoh. NH<sub>3</sub> auf 200°, gelbliche Krystalle aus wss. A., F. 268,5—269,5° (Pikrat, F. 288—290°). — *3-Butyl-4-chinazolin*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, durch 20std. Erhitzen von I mit Butylamin auf 150°, Krystalle aus wss. A., F. 71—72° (Pikrat, F. 154—155°). (Daneben entsteht o-Amino-N-butylbenzamid, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, F. 83—85°). — *3-( $\gamma$ -Diäthylaminopropyl)-4-chinazolin*, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>, durch 20 std. Erhitzen von I mit  $\gamma$ -Diäthylaminopropylamin auf 150° oder durch 14std. Kochen von I mit  $\gamma$ -Diäthylaminopropylchlorid (Dipikrat, F. 160—161°). (J. org. Chemistry 11. 341—48. Juli 1946. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) 132.3508

Nelson J. Leonard und David Y. Curtin, *Herstellung von 4-Mercapto- und 4-Aminochinazolinen*. Bei der Einw. von P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> auf 4-Chinazolin entsteht 4-Mercaptochinazolin (I). Dieses reagiert mit prim. Aminen unter Bldg. der entsprechenden N-substituierten 4-Aminochinazoline. Ähnlich verhält sich das durch Methylierung von I erhältliche 4-Methylmercaptochinazolin. Man kann auch I mit Morpholin, aber nicht mit Diäthylamin, zu einem tert. Aminochinazolin umsetzen.

Versuche: *4-Mercaptochinazolin* (I), durch 2std. Kochen von 4-Chinazolin mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in Ggw von Xylol, gelb, F. 324—325° — *4-Methylmercaptochinazolin*, aus I u.

Dimethylsulfat, gelblich, F. des unreinen Prod. 50—57°. — 4-( $\gamma$ -Diäthylaminopropylamino)-chinazolin, aus dem vorigen oder aus I u. Diäthylaminopropylamin, F. 58—63° (Dipikrat, gelb, F. 197—200°). — 4-Butylaminochinazolin, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>, aus I u. Butylamin, weiße Nadeln aus P.Ae., F. 116—117° (Pikrat, F. 189,5—190,5°). — 4-Anilinochinazolin, aus I u. Anilin, Krystalle aus P.Ae., F. 217—220° (Pikrat, F. 230—231°). — 4-Morpholinochinazolin, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>, aus I u. Morpholin, dicke schneeweiße Krystalle aus P.Ae., F. 93,5 bis 94,5° (Pikrat, F. 204—205°). (J. org. Chemistry 11, 349—52, Juli 1946. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) 132.3508

A. P. Centolella, J. W. Nelson und H. G. Kolloff, *Barbitursäuren mit einer  $\Delta^2$ -Cyclopentenylgruppe*. Zur Unters. ihrer pharmakol. Eigg. haben Vff. 23 Barbitursäuren mit einer  $\Delta^2$ -Cyclopentenylgruppe synthetisiert. In dieser Reihe war die Allyl- $\Delta^2$ -cyclopentenylbarbitursäure die wirksamste Verbindung. Bes. Interesse verdient die Tatsache, daß sich die Methyl- $\Delta^2$ -cyclopentenyl-N-methylbarbitursäuren sowie die Propenyl-deriv. als gänzlich unwirksam erwiesen.

Versuche: Die Darst. der Barbitursäuren u. der als Ausgangsstoffe dienenden Malonester geschah nach bekannten Verfahren. — Bei den Malonestern wurde im allg. die  $\Delta^2$ -Cyclopentenylgruppe zuletzt eingeführt. — Methyl- $\Delta^2$ -cyclopentenylmalonsäurediäthylester, Kp.<sub>10</sub> 138—142°; Ausbeute 24%. — Äthyl- $\Delta^2$ -cyclopentenylmalonsäurediäthylester, Kp.<sub>12</sub> 141—146°; Ausbeute 42% bzw. 66%, wenn die  $\Delta^2$ -Cyclopentenylgruppe zuerst eingeführt wurde. — n-Propyl- $\Delta^2$ -cyclopentenylmalonsäurediäthylester, Kp.<sub>16</sub> 158—163°; Ausbeute 26% bzw. 58%, wenn die  $\Delta^2$ -Cyclopentenylgruppe zuerst eingeführt wurde. — Isobutyl- $\Delta^2$ -cyclopentenylmalonsäurediäthylester, Kp.<sub>7</sub> 158—163°; Ausbeute 45%. — Allyl- $\Delta^2$ -cyclopentenylmalonsäurediäthylester, Kp.<sub>10</sub> 149—155°; Ausbeute 60% bzw. 63%. — Isopropenyl- $\Delta^2$ -cyclopentenylmalonsäurediäthylester, Kp.<sub>7</sub> 138—140°; Ausbeute 52%. — n-Propenyl- $\Delta^2$ -cyclopentenylmalonsäurediäthylester, Kp.<sub>11</sub> 146—152°; Ausbeute 24%. —  $\beta$ -Methylallyl- $\Delta^2$ -cyclopentenylmalonsäurediäthylester, Kp.<sub>13</sub> 157—161°; Ausbeute 66%. — 5-Äthyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylbarbitursäure, F. 160—161°. — 5-n-Propyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylbarbitursäure, F. 147—148°. — 5-n-Propenyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylbarbitursäure, F. 186 bis 188°. — 5-Allyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylbarbitursäure, F. 139—140°. — 5-Isopropenyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylbarbitursäure, F. 136—137°. — 5- $\beta$ -Bromallyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylbarbitursäure, F. 192—193°. — 5- $\beta$ -Methylallyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylbarbitursäure, F. 168—169°. — 5-Isobutyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylbarbitursäure, F. 171—172°. — 5-Äthyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylthiobarbitursäure, F. 194—195°. — 5-n-Propyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylthiobarbitursäure, F. 126—127°. — 5-Allyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylthiobarbitursäure, F. 150—151°. — 5-Isopropenyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylthiobarbitursäure, Zers. beim Erhitzen. — 5- $\beta$ -Bromallyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylthiobarbitursäure, F. 206—207°. — 5- $\beta$ -Methylallyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylthiobarbitursäure, F. 178—180°. — 5-Isobutyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylthiobarbitursäure, F. 150—151°. — 1-Methyl-5-methyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylbarbitursäure, F. 138—139°. — 1-Methyl-5-äthyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylbarbitursäure, F. 117—118°. — 1-Methyl-5-n-propyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylbarbitursäure, F. 104—105°. — 1-Methyl-5-allyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylbarbitursäure, F. 96—97°. — 1-Methyl-5-isopropenyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylbarbitursäure, F. 137—139°. — 1-Methyl-5- $\beta$ -bromallyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylbarbitursäure, F. 139—141°. — 1-Methyl-5- $\beta$ -methylallyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylbarbitursäure, F. 132—133°. — 1-Methyl-5-isobutyl-5- $\Delta^2$ -cyclopentenylbarbitursäure, F. 150—151°. (J. Amer. chem. Soc. 65, 2091—92, Nov. 1943. Kalamazoo, Mich., Upjohn Co.) 180.3528

W. M. Hearon, Gordon D. Hiatt und Charles R. Fordyce, *Carbanilsäureester von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-d-glucosiden*. Vff. haben die Mono-, Di- u. Tricarbanilsäureester von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Methylglucosid hergestellt. Die Prodd. können zur Charakterisierung von Zuckern dienen. — Allg. Darst.: a) Methyl-d-glucosid-6-carbanilsäureester (I), durch Tritylierung von Methylglucosid in 6-Stellung, Acetylierung zum 2.3.4-Triacetat, Abspaltung der Tritylgruppe mit trockenem HBr in Essigsäure u. Behandlung mit Phenylisocyanat; b) Methyl-d-glucosid-2.3-di-[carbanilsäureester] (II), durch Behandlung von 4.6-Benzylidenmethyl-d-glucosid mit Phenylisocyanat u. Abspaltung der Benzylidengruppe; c) Methyl-d-glucosid-2.3.4-tri-[carbanilsäureester] (III), aus 6-Tritylmethyl-d-glucosid u. Phenylisocyanat. —  $\alpha$ -Methyl-d-glucosid-2.3.4-triacetat-6-carbanilsäureester, C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>O<sub>10</sub>N, Krystalle aus Methanol, F. 147—148°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +145° (Chlf.; c = 1).  $\beta$ -Methyl-d-glucosid-2.3.4-triacetat-6-carbanilsäureester, F. 147—148°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +15° (Chlf.; c = 1). — Methyl-d-glucosid-6-carbanilsäureester (I), C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N, Krystalle aus Äthylacetat, F. 131 bis 133°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +115° (Pyridin; c = 1);  $\beta$ -Form, F. 144—145°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -9° (Pyridin; c = 1). — 4.6-Benzyliden- $\alpha$ -methyl-d-glucosid-2.3-di-[carbanilsäureester], C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, F. 216—217, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +40° (Chlf.; c = 1);  $\beta$ -Form, F. 247—248°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -50°. —  $\alpha$ -Methyl-d-glucosid-2.3-di-[carbanilsäureester], C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (II), aus Ligroin-Äthylacetat, F. 151—153°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +55° (Pyridin; c = 1). —  $\beta$ -Form, aus Methanol, F. 219—220°,

$[\alpha]_D^{25} = -103^\circ$ . —  $\alpha$ -Methyl-d-glucosid-2.3-di-[carbanilsäureester]-4.6-diacetat,  $C_{25}H_{28}O_{10}N_2$ , Krystalle aus Methanol, F. 189—190°,  $[\alpha]_D^{25} = 124^\circ$  (Pyridin;  $c = 1$ );  $\beta$ -Form, F. 217 bis 218°;  $[\alpha]_D^{25} = -22^\circ$ . — 6-Trityl- $\alpha$ -methyl-d-glucosid-2.3.4-tri-[carbanilsäureester],  $C_{47}H_{43}O_9N_3$ , Krystalle aus Bzl., F. 229—231°,  $[\alpha]_D^{25} = 52^\circ$  (Chlf.;  $c = 1$ );  $\beta$ -Form, F. 232 bis 234°,  $[\alpha]_D^{25} = -5^\circ$ . —  $\alpha$ -Methyl-d-glucosid-2.3.4-tri-[carbanilsäureester],  $C_{25}H_{29}O_9N_3$  (III), F. 192—193°,  $[\alpha]_D^{25} = +84^\circ$  (Chlf.;  $c = 1$ );  $\beta$ -Form, F. 234,5°;  $[\alpha]_D^{25} = +6^\circ$ . (J. Amer. chem. Soc. 66, 995—97. Juni 1944. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.) 218.910

Robert C. Hockett und Leonard B. Chandler, *Bleitetraacetatoxydation in der Zuckerreihe*. VIII. Mitt. *Darstellung und Strukturbeweis von N-Acetyl-d-glucofuranosylamin* (VII. vgl. J. Amer. chem. Soc. 66, [1944.] 472). Das bei dem WOHLschen Abbau von acetyliertem d-Gluconsäurenitril mit Ammoniak oder ammoniakal.  $Ag_2O$  entstehende Prod. wurde bisher als offenkettiges d-Arabinosediacetamid beschrieben. Vff. stellten analog „d-Glucosediacetamid“ (I) her u. untersuchten den Mechanismus dieser Reaktion. Während die acetylierten Aldehydformen der Zucker mit Acetamid nicht reagieren, gelingt die Darst. der „Diacetamide“ durch Behandlung der acetylierten Zucker mit konz.  $NH_3$ , so auch von I aus *Pentaacetylaldehydo-d-glucose*. Es tritt also bei der WOHLschen Rk. neben der Abspaltung von  $CN$  eine Hydrolyse der Acetylgruppen ein, durch die Acetamid gebildet u. zugleich dessen Anlagerung an die Carbonylgruppe ermöglicht wird; das entstehende „Diacetamid“ ist ein Prod. des Gleichgewichts verschied. Konkurrenzrkk. Genaue analyt. Unters. von I zeigten nun, daß das Prod. kein offenkettiges Diacetamid ist, sondern aufgefaßt werden muß als *N-Acetyl-d-glucofuranosylamin*,  $C_8H_{15}O_6N$  (II), Krystalle aus verd. A., F. 189—191° Zers.,  $[\alpha]_D^{22,4} = +86,7^\circ$  (W.;  $c = 4$ ), wenig lösl. in kaltem W. u. heißem  $CH_3OH$ ; *Pentaacetyl-d-glucofuranosylamin*,  $C_{16}H_{23}O_{10}N$ , durch Acetylierung von II, Prismen, F. 82,5—84,5°,  $[\alpha]_D^{25} = +32,7^\circ$  (Chlf.;  $c = 2$ ). — *d- $\alpha$ -Glucuheptoseoxim*,  $C_7H_{15}O_6N$ , Krystalle aus W., F. 100—101°, leichte Mutarotation [in 70 Std. von  $[\alpha]_D^{22} = -6,3^\circ$  auf  $0,9^\circ$  (W.;  $c = 2$ )]. — *Hexaacetyl-d- $\alpha$ -glucuheptonsäurenitril*,  $C_9H_{25}O_{12}N$ , aus dem Oxim mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat, F. 85,5—87,5°  $[\alpha]_D^{24,5} = +24,3^\circ$  (Chlf.;  $c = 4$ ). II ließ sich erst erhalten durch 3 std. Erwärmen von Hexaacetyl-d- $\alpha$ -glucuheptonsäurenitril mit 29% ig. wss.  $NH_3$ . — Oxydation von II mit Pb-Tetraacetat lieferte  $CH_2O$ , was die Ringstruktur darlegt. (J. Amer. chem. Soc. 66, 957—60. Juni 1944. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 218.910

W. R. Meagher und W. Z. Hassid, *Synthese von Maltose-1-phosphat und d-Xylose-1-phosphat*. Vff. synthetisierten die Ba-Salze von Maltose-1-phosphorsäure u. d-Xylose-1-phosphorsäure; von der letzteren Verb. wurde ein kryst. K-Salz erhalten. Perjodat-oxydationen mit den vorst. Phosphorsäureestern zeigten, daß der Maltoseester als Glucopyranosido-4-glucopyranose-1-phosphat aufzufassen ist; der Xyloseester besitzt die Struktur von d-Xylopyranose-1-phosphat (wahrscheinlich liegt bei beiden die  $\alpha$ -Form vor). Die Dissoziationskonstanten von Maltose-1-phosphorsäure wurden zu  $pK'_1 = 1,52$  u.  $pK'_2 = 5,89$  ermittelt. Sowohl bei Maltose- als auch bei Xylosephosphat konnte bei Einw. von Kartoffelphosphorylase keine Entstehung von Polysacchariden nachgewiesen werden. — *Maltose-1-bariumphosphat*,  $C_{12}H_{21}O_{14}PBA \cdot 5H_2O$ , aus Oktacetylmaltose über  $\alpha$ -Bromheptacetylmaltose, Umsetzung mit Trisilberphosphat u. anschließender Hydrolyse mit verd.  $0,2nHCl$ ;  $[\alpha]_D = +107^\circ$  ( $c = 2$ ). Nach Schwefelsäurehydrolyse konnte Maltosazon nachgewiesen werden. — *d-Xylose-1-bariumphosphat*,  $C_5H_9O_9PBA \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ , aus Tetracetyl-d-xylose über  $\alpha$ -Bromtriacetylxylose, Umsetzung mit Trisilberphosphat u. saure Abspaltung der Acetylgruppen;  $[\alpha]_D = +65^\circ$ . — *d-Xylose-1-dikaliumphosphat*,  $C_5H_9O_9PK_2 \cdot 2H_2O$ , aus dem Ba-Salz in W. durch Behandlung mit der äquivalenten Menge  $Na_2SO_4$ ;  $[\alpha]_D = +76^\circ$ . Dissoziationskonstanten von d-Xylose-1-phosphat:  $pK_1 = 1,25$ ,  $pK'_2 = 6,15$ . (J. Amer. chem. Soc. 68, 2135—37. Nov. 1946. California-Univ., Coll. of Agriculture.) 178.946

Eugène A. Talley und Lee T. Smith, *Acetylierung der Stärke mit Keten*. Während die Acetylierung von n-Butanol mit Keten in Ggw. von einigen Tropfen rauchender  $H_2SO_4$  als Katalysator leicht in fast quantitativer Ausbeute gelingt, stießen Vff. bei der Acetylierung der Stärke mit Keten auf beträchtliche Schwierigkeiten. Am besten erfolgt die Acetylierung lufttrockner Stärke in Essigsäure mit  $H_2SO_4$  als Katalysator bei  $90^\circ$  unter Durchleiten von Keten. Es entstand eine Acetylstärke mit 42,5% Acetyl u. einer Viscosität von 6,5 Centistokes (2,5% ig. Lsg. in Pyridin). Essigsäure dient dabei nicht nur als Lösungsm. für das Stärkeacetat, sondern nimmt auch an der Rk. selbst teil, denn wasserfreie Stärke gab bei der Ketenbehandlung in Tetrachloräthan mit p-Toluolsulfonsäure nur ein Prod. mit 22,6% Acetyl, während unter sonst gleichen Bedingungen, aber in Ggw. von Acetanhydrid ein Stärkeacetat mit 44,2% Acetyl (theoret. Wert 44,8%) er-

halten wurde. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß Tetrachloräthan die Acetylierungsgeschwindigkeit, aber nicht den Acetylierungsgrad herabsetzt. Wie die Viscositätsmessungen zeigten, findet dabei unter allen Bedingungen eine beträchtliche Verminderung der Molekülgröße statt. (J. org. Chemistry 10. 101—05. März 1945. Philadelphia, Eastern Regional Res. Labor.) 167.976

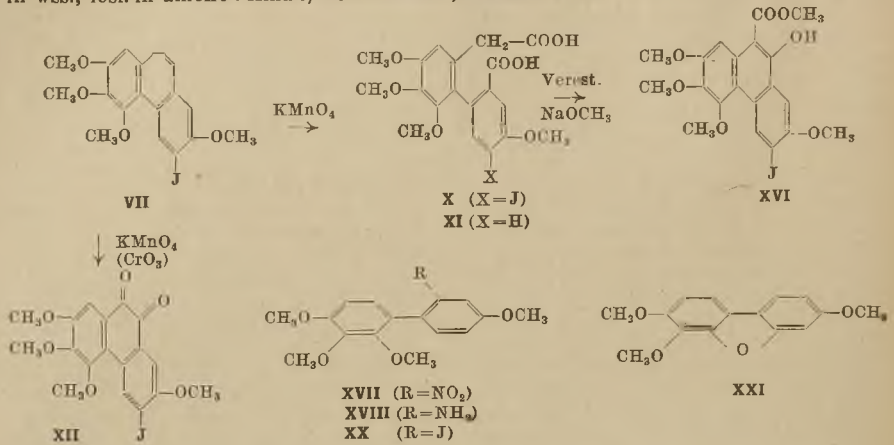
Kurt H. Meyer und R. Jeanloz, *Untersuchungen über die Stärke*. 25. Mitt. *Das native Muskelglykogen*. (24. vgl. C. 1943. I. 1051.) Aus dem Muskelfleisch wurden mit Hilfe schonender Extraktionsmethoden mehrere Fraktionen von Glykogen gewonnen, die frei von P waren u. sich durch ihr Mol.-Gewicht unterschieden. Ein Teil des Glykogens ist in heißem W. lösl., der andere Teil kann mit heißem W. nicht extrahiert werden. Er ist aber nicht an Eiweiß gebunden. Er läßt sich mit einer 33%ig. Chloralhydratslg. aus dem mit heißem W. extrahierten Muskelfleisch herauslösen u. bleibt auch nach der Abtrennung in heißem W. unlöslich. Die Reinigung der lösl. Fraktionen erfolgte durch Ausfällung N-haltiger Bestandteile mit Pikrinsäure, Fällung mit Methanol- u. Elektrodialyse, die zur Aufspaltung in 3 Fraktionen führte. Die mit Chloralhydratslg. extrahierte Fraktion IV wurde über das Jod-Additionsprod. gereinigt u. betrug nur ca. 4% des Gesamtglykogens. Der größte Teil des in W. unlösl. Glykogens betrug indessen aus dem mit heißem W. extrahierten Hauptanteil durch Elektrodialyse in den Fraktionen II u. III erhalten. Die Gesamtmenge des unlösl. Glykogens betrug etwa 70% des Gesamtglykogens. Zur Mol.-Gew.-Best. dienten die acetylierten Fraktionen (Lösungsm.: Benzylalkohol). Für die Grenzviscosität der acetylierten Fraktionen I—III wurden gefunden:  $\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{spec}}/c = 0,087$  I, aus wasserlösl. Anteil) = 0,11 (II) u. = 0,164 (III). Da die Kurven von  $\eta_{\text{spec}}/c$  nur verhältnismäßig wenig ansteigen (am stärksten für III; auf 0,222 bei  $c = 4$ ), nehmen Vff. an, daß das Glykogen-Mol. stark verzweigt ist. Aus Messungen des osmot. Drucks von Lsgg. der acetylierten Fraktionen I u. II in Benzylalkohol ergab sich für das Mol.-Gewicht dieser Prodd. ein Mindestwert von  $6 \cdot 10^6$ . — Von  $\beta$ -Amylase wird Fraktion I am weitesten abgebaut, bis zu 43—43,5%, während die Fraktionen II u. III nur zu 33—34% bzw. 30—32% angegriffen werden. Wird das Glykogen mit verd. HCl vorsichtig anhydrolysiert, so lassen sich die so erhaltenen Dextrine mit  $\beta$ -Amylase zu 53% aufspalten. Die geringe Angreifbarkeit des nativen Glykogens durch das Ferment führen Vff. daher darauf zurück, das dieser in das stark verzweigte Riesenmolekül des Glykogens nicht tief genug eindringen kann. (Helv. chim. Acta 26. 1784—98. 15/10. 1943. Genf, Univ.) 167.978

K. N. Campbell, R. Stuart Tipson, R. C. Elderfield, B. K. Campbell, Mary A. Clapp, W. J. Gensler, Dwight Morrison und W. J. Moran, *Herstellung von Chininsäureäthylester*. Die Vff. haben teils gemeinsam, teils unabhängig voneinander das in der Literatur wiederholt beschriebene, von p-Anisidin ausgehende u. in 7 Stufen durchzuführende Verf. zur Herst. von Chininsäureäthylester in Einzelheiten so weit verbessert, daß eine Gesamtausbeute von 57% erzielt wird.

Versuche: *p*-Acetoacetanisidid,  $C_{11}H_{13}O_3N$ , aus p-Anisidin u. Acetessigester, Krystalle aus Chlf. u. Hexan. F. 118—119°, Höchstaubeute 93%. — *2-Oxy-6-methoxy-*lepidin**,  $C_{11}H_{11}O_2N$ , durch Erhitzen des vorigen mit konz.  $H_2SO_4$ , Krystalle aus Eisessig u. W. F. 273—275°, Höchstaubeute 83%. — *2-Chlor-6-methoxy-*lepidin**,  $C_{11}H_{10}ONCl$ , durch Erhitzen des vorigen mit  $POCl_3$ , Nadeln aus A., F. 146—148°, Höchstaubeute 94%. — *6-Methoxy-*lepidin**,  $C_{11}H_{11}ON$ , durch Hydrierung des vorigen in Ggw. von RANEY-Ni oder durch Red. mit Zn u. Essigsäure, Krystalle, F. 31—32°, Höchstaubeute 98%. — *6-Methoxy-4-styrylchinolin*,  $C_{18}H_{16}ON$ , durch Erhitzen des vorigen mit Benzaldehyd in Ggw. von  $ZnCl_2$  oder Essigsäureanhydrid, gelbliche Krystalle aus Ae. + Pentan, F. 63 bis 64° (saures Sulfat, F. 249—250°), Höchstaubeute 94%. — *Chininsäure*,  $C_{11}H_9O_3N$ , durch Oxydation des vorigen mit  $KMnO_4$  in Ggw. von 50%ig. Pyridin oder Aceton, Höchstaubeute 95%. — *Chininsäureäthylester*, durch Veresterung der vorigen mit A. in Ggw. von  $H_2SO_4$ , cremefarbige Krystalle aus Lignoif, F. 66—67,5°, Höchstaubeute 90%. (J. org. Chemistry 11. 803—11. Nov. 1946. Notre Dame, Ind., Univ. of Notre Dame; New York, N. Y., Columbia Univ.; Rahway, N. J., Mellon Inst. of Industrial Res.; Pittsburgh, Pa., Res. Labor. of Merck and Co.) 132.3700

D. Stanley Tarbell, H. Richard Frank und Paul E. Fanta, *Untersuchungen über die Struktur des Colchicins*. *Desaminojodcolchinolmethyläther*,  $C_{19}H_{19}O_4J$  (VII) (dargestellt aus N-Acetyljodcolchinolmethyläther u.  $P_2O_5$  in Xylol nach COOK u. GRAHAM (J. chem. Soc. [London] 1944. 322) liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in Aceton eine *Dicarbonsäure*  $C_{19}H_{19}O_8J$  (X), (F. 264—265°), deren Jod mittels  $H_2$  + RANEY-Ni durch H ersetzt ist unter Bldg. von XI,  $C_{19}H_{20}O_8$  (F. 243—245°), u. eine kleine Menge eines roten *Phenanthrenchinons*  $C_{18}H_{15}O_6J$  (XII) (F. 213°; Chinoxalin,  $C_{24}H_{19}O_4N_2J$ , F. 270—271°), das auch aus VII u.  $CrO_2$  entsteht. *X-Dimethylester*,  $C_{21}H_{22}O_8J$  (F. 146—148°), läßt sich

mit NaOCH<sub>3</sub> intramol. zu einem *Phenanthrol* C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>J (XVI), (F. 194—195,5°, unlösl. in wss., lösl. in alkohol. Alkali) kondensieren, wodurch bewiesen ist, daß X keine Diphen-

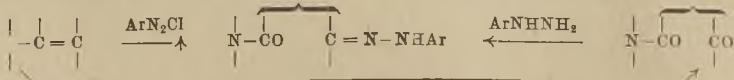


säure, sondern eine substituierte 2-Carboxyphenyl-2'-essigsäure darstellt u. folglich VII einen 7-Ring enthält, wie bereits COOK u. Mitarbeiter (J. chem. Soc. [London] 1944. 322; 1945. 176) gezeigt haben. — Da WINDAUS Desaminocolchinolmethylläther als 2.3.4.6- oder 2.3.4.7-Tetramethoxy-9-methylphenanthren angesehen hat, wird die Synth. des letzteren in Angriff genommen. 4-Jodypyrogalloltrimethyläther wird mit 2-Nitro-4-methoxybrombenzol u. Cu-Pulver zu 2.3.4.4'-Tetramethoxy-2'-nitrodiphenyl, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N (XVII) (F. 112 bis 113°) kondensiert, dieses mit H<sub>2</sub> + RANEY-Ni zur Aminoverb., C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>8</sub>N (XVIII) (F. 109,5—110°) red. (Acetylderiv., C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>N, F. 98—99°), diazotiert u. mit Cu-Pulver + KJ in die Jodverb., C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>J (XX) (F. 102—103°) übergeführt. Da inzwischen COOK (l. c.) die beiden Phenanthrenverb. synthetisiert u. die WINDAUSSche Auffassung widerlegt hat, erübrigt sich die Weiterführung der Synthese. — Beim Erwärmen der sauren Diazolsg. von XVIII wird eine neutrale Verb. C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub> (F. 75—76°), wahrscheinlich 3.4.7-Trimethoxydibenzofuran (XXI), erhalten. Die Absorptionsspektren von Colchicin in W. u. in 0,01nNaOH, von XVI, X-Dimethylester, Cycloheptatrien, XII u. XXI sind wiedergegeben. (J. Amer. chem. Soc. 68. 502—06. März 1946. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) 169.3700

M. Sorkin, *Isocolchicin*. *Colchicein* (I) liefert bei der Methylierung mit Diazomethan ein Gemisch (MEYER u. REICHSTEIN, Pharmac. Acta Helvetiae 19. [1944.] 127), dessen Trennung durch Chromatographie über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Chlf.-Ae. nunmehr gelang. Neben 46% *Colchicin* wurden 31% *Isocolchicin*, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N, isoliert, Platten aus Dioxan-Ae., F. 225—226°, korr.; [α]<sub>D</sub><sup>12</sup> = -306,7° (Chlf.; c = 1) wird durch mehrstd. Erhitzen mit 0,2nHCl in I zurückverwandelt. (Helv. chim. Acta 29. 246—48. 1/2. 1946. Basel, Univ.) 173.3700

L. H. Briggs, H. T. Openshaw und Robert Robinson, *Strychnin* und *Brucin*. XLII. Mitt. *Konstitution der Basen der Neo-Reihe und ihrer Oxydationsprodukte*. (XLI. vgl. HOLMES, C. 1939. II. 99.) Die alte Strychninformel wird so abgeändert, daß das (b)N-Atom mit der 4-Stellung des Tetrahydrocarbazzolkerns verbunden ist. In der neuen Formel (I) sind die Ringgerüste von Carbazol, β-Collidin u. Tryptamin, der Alkaliabbauprodukt. des Strychnins, enthalten. Die Verwandtschaft mit der Formel des Cinchonins wird diskutiert. — Für die Neo-Basen wird eine Vinylaminstruktur bewiesen, da sie mit Diazoniumsalzen zu Arylhydrazonen kuppeln, die mit den Arylhydrazonen der Strychnone ident. sind. Aus Neostrychnin u. diazotiertem p-Nitranilin wird so das p-Nitrophenylhydrazon des Strychnins (Diketoneostrychnins von KOTAKE), C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, F. 269 bis 271° Zers., erhalten;

Methoxymethylhydroneostrychnin liefert mit diazotiertem p-Nitranilin das p-Nitrophenylhydrazon des Methoxymethylcanodihydrostrychnons, C<sub>29</sub>H<sub>33</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, F. 266°. Zers.:

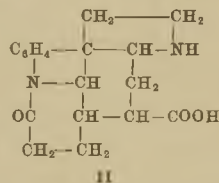




Eine befriedigende Formulierung der Neo-Verbb. u. ihrer Oxydationsprodd. steht noch aus. — Methylneostrychnidiniumchlorid liefert bei der Red. mit Na-Amalgam (in CO<sub>2</sub>) nicht Methylchano-dihydroneostrychnidin (des-Base A; vgl. PERKIN, ROBINSON u. SMITH, J. chem. Soc. [London] 1932. 1239), sondern Methylstrychnidinium-A-chlorid. Daher ist die des-Base A wahrscheinlich Methylchano-dihydrostrychnidin. Für die einzelnen Stufen des HOFMANNschen Abbaus von Dihydrostrychnidin A zu Desazastrychnidin ergibt sich damit eine den experimentellen Tatsachen gerecht werdende Formulierung. (J. chem. Soc. [London] 1946. 903—08. Okt. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.)

169.3700

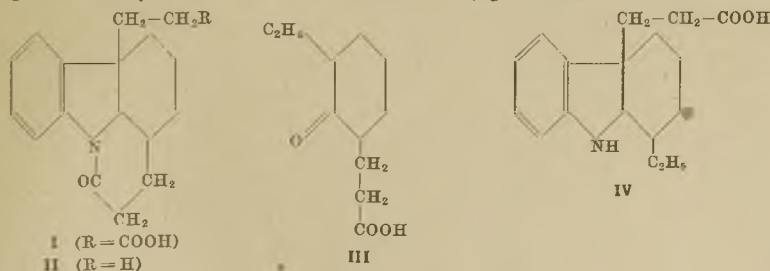
H. L. Holmes, H. T. Openshaw und Robert Robinson, *Strychnin und Brucin*. XLIII. Mitt. *Cunincarbonsäure*. (XLII. vgl. vorst. Ref.) Dihydrostrychninon (I) wird durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Ba(OH)<sub>2</sub> zu einer *Cunincarbonsäure* genannten Aminosäure, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (II) abgebaut, indem der das (b)N-Atom enthaltende Ketolactamring unter Verlust eines C-Atoms eine Aufspaltung erfährt. Da II ein Lactam zu bilden vermag, ist sie wahrscheinlich eine  $\gamma$ -Aminosäure, d. h. der genannte Heterocyclus in I ist, in Übereinstimmung mit der neuen Strychnin-formel (vgl. vorst. Ref.), ein Sechsring. Zu demselben Ergebnis sind PRELOG u. SZPILFOGEL (Helv. chim. Acta 28. [1946] 1669) auf Grund anderer Verss. gelangt.



Versuche: Oxydation von Strychnin mit KMnO<sub>4</sub> in Aceton liefert neben Strychninonsäure einen *Neutralstoff*, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 332°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -14,2° (Essigsäure), wahrscheinlich ident. mit der Verb. C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 320°, von LEUCHS u. SCHWAEBEL (Ber. dtsh. chem. Ges. 46. [1913.] 3695). Hydrierung des Neutralstoffes mit PtO<sub>2</sub> in Essigsäure liefert eine Verb. C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 244—245°. — *Dihydrostrychninonsäure*, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Strychninonsäure durch Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in Essigsäure, F. 312° Zers., [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -4,9° (NaOH). — I, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Dihydrostrychninon-a nach KOTAKE u. MITSUWA (C. 1936. II. 3547), F. 263—264° (anscheinend ein tiefschm. Isomeres von I), [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -29,8° (Essigsäure), liefert bei der Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in Essigsäure Dihydrostrychninon-a. — II, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus I durch Erhitzen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Barytwasser, F. 265—270°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -22° (Essigsäure); *Methylester*, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 167—168°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -25° (CH<sub>3</sub>OH). — II-*Lactam*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus II durch Erhitzen auf 260° unter N<sub>2</sub>, F. 296—297°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -220° (Essigsäure). — Oxydation von Strychninonol-a mit CrO<sub>3</sub> in Essigsäure liefert nach Kristallisation aus A. eine *Verb.* C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 246—247°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = -127,3° (Essigsäure), offenbar den Äthylester der Aminosäure, die durch hydrolyt. Aufspaltung der Lactamgruppe des Strychninons entsteht; katalyt. Hydrierung führt zu Dihydrostrychninonol-a — Das Ergebnis einer kristallograph. Unters. der Strychninonsäure wird mitgeteilt. (J. chem. Soc. [London] 1946. 908—10. Okt.)

169.3700

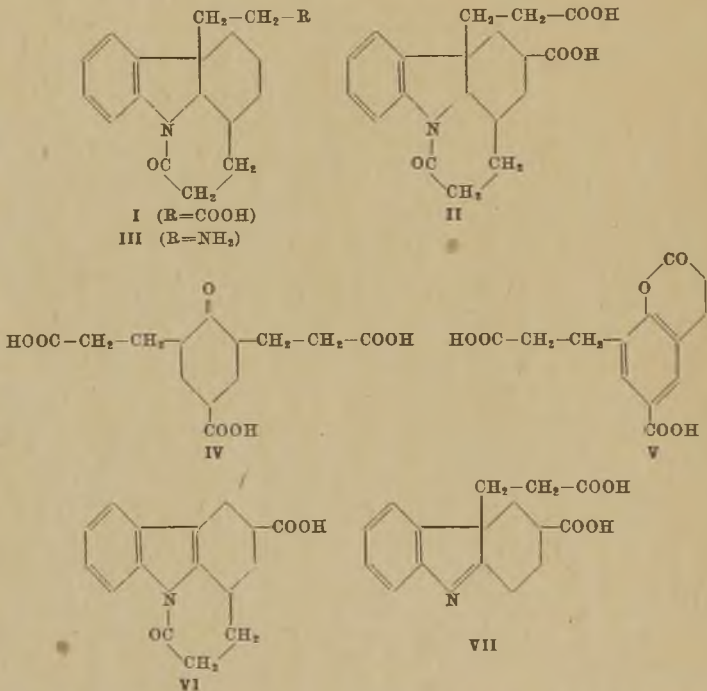
H. L. Holmes, H. T. Openshaw und Robert Robinson, *Strychnin und Brucin*. XLIV. Mitt. *Synthetische Versuche II*. (XLIII. vgl. vorst. Ref.; Synthet. Verss. I vgl. C. 1937. II. 2178). Es wird die Synth. der Verb. II beschrieben, die durch Abbau von Cunincarbonsäure (vgl. vorst. Ref.) zugänglich sein könnte. Der Weg der Synth. ist analog dem zur Synth. der Verb. I beschrittenen (vgl. C. 1937. II. 2178).



Versuche:  $\alpha$ -Äthylpimelinsäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, aus 2-Äthylcyclohexanon-2-carbonsäureäthylester (vgl. KING u. a., J. chem. Soc. [London] 1945. 277) u. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> neben 2-Äthylcyclohexanon-6-carbonsäureäthylester, Kp.<sub>9</sub> 137—138°. — 2-Äthylcyclohexanon-6-carbonsäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, aus vorst. Verb. u. Na in Bzl., Kp.<sub>9</sub> 122—123°. — 6-Carboxy-2-äthylcyclohexanon-6- $\beta$ -propiionsäureäthylester, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>, aus vorst. Verb. durch Kochen mit Na in Bzl. u. weiter mit  $\beta$ -Chlorpropiionsäureäthylester, Kp.<sub>10</sub> 184 bis 185°. — 6-Carboxy-6-äthylcyclohexanon-2- $\beta$ -propiionsäureester, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>, aus

6-Carbäthoxycyclohexanon-2- $\beta$ -propionsäureäthylester (vgl. OPENSHAW u. ROBINSON, l. c.) durch Kochen mit Na in Bzl. u. weiter mit Äthyljodid, Kp.<sub>11</sub> 185—187°. — 2-Äthylcyclohexanon-6- $\beta$ -propionsäure (III), C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, aus vorst. oder vorvorst. Verb. durch Kochen mit konz. HCl, F. 80—80,4°. — III-Äthylester, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>10</sub> 149—150°. — Lactam der 11-Äthylhexahydrocarbazol-1- $\beta$ -propionsäure (II), C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>ON, aus vorst. Verb. durch Umwandlung in das Phenylhydrazon, Behandlung mit alkoh. HCl, katalyt. Hydrierung des erhaltenen Indolingemisches mit PtO<sub>2</sub> in Essigsäure u. Kochen mit HCl, F. 106,8—107,5°, zeigt purpurrote, nach braun verblässende OTTO-Reaktion. Als Nebenprod. wird 1-Äthylhexahydrocarbazol-11- $\beta$ -propionsäure (IV), C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, erhalten, F. 156 bis 157°; Hydrochlorid, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>NCl, F. 271°, zeigt keine OTTO-Reaktion. — 11-Äthyl-1,9-trimethylenhexahydrocarbazol, aus II durch Elektrored. in 60%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an Pb-Kathode, F. 51,2°, gibt Strychnidinrk., mit EHRlich's Reagens Blaufärbung. Die Rk. mit dem letzteren beruht auf einer Kondensation am Benzolkern in der p-Stellung zum N-Atom. wie am Verh. einer Reihe anderer Derivv. der Strychnosalkaloide gezeigt wird. (J. chem. Soc. [London] 1946. 910—12. Okt.) 169.3700

H. T. Openshaw und Robert Robinson, *Strychnin und Brucin*. XLV. Mitt. *Synthetische Versuche III*. (XLIV. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Synth. der Verb. II, eines Carboxyderiv. der früher (C. 1937. II. 2178) dargestellten Verb. I, beschrieben. Bei der modifizierten Synth. von I werden 2 Stereoisomere (A u. B) erhalten, deren eines (B) bei der SCHMIDT-Rk. die Aminoverb. III liefert.



Versuche: 4-Chlor-2,6-di-(oxymethyl)-phenol, aus p-Chlorphenol u. HCHO in wss. NaOH, F. 159—161°. — 4-Chlor-2,6-di-(oxymethyl)-anisol, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl, aus dem Na-Salz der vorst. Verb. u. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in wss. NaOH, F. 128°. — 4-Chlor-2,6-diformyl-anisol, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Cl, aus vorst. Verb. durch Oxydation mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, F. 113 bis 114°. — 4-Chloranisol-2,6- $\beta,\beta'$ -diacrylsäure, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl, aus vorst. Verb., Malonsäure, Pyridin u. Piperidin, F. 253—254°. — Anisol-2,6- $\beta,\beta'$ -dipropionsäure, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>, aus vorst. Verb. durch Hydrierung mit Pd-SrCO<sub>3</sub> in wss. KOH, F. 121—122°; Diäthylester, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>, Kp.<sub>0,5</sub> 175—176°. — 4-Acetylanisol-2,6- $\beta,\beta'$ -dipropionsäurediäthylester, aus vorst. Verb., Acetylchlorid u. AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,3</sub> 220°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>, F. 128—129°. — 3,4-Dihydrocumarin-8- $\beta$ -propionsäure, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, aus Anisol-dipropionsäure durch Kochen mit HBr (d = 1,5), F. 142—143°. — Kalium-6-benzolazo-3,4-dihydrocumarin-8- $\beta$ -propionat, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>K·H<sub>2</sub>O, aus vorst. Verb. durch Erwärmen

mit wss. KOH u. Behandlung mit diazotierter Anilinslg., F. 187°. — *6-Carboxy-3,4-dihydrocumarin-8-β-propionsäure* (V), aus vorst. Verb. durch Red. mit Hydrosulfit, Umwandlung des Amins in das Nitril nach SANDMEYER (Diazotieren,  $\text{CuSO}_4 + \text{KCN}$ ) u. Kochen mit konz. HCl, F. 226—227°. — *4-Nitroanisol-2,6-β,β'-dipropionsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ , aus Anisoldipropionsäure u. konz.  $\text{HNO}_3$ , F. 181—182. — *4-Aminoanisol-2,6-β,β'-dipropionsäure*, aus vorst. Verb. durch Hydrierung mit  $\text{PtO}_2$  in A., F. 143—145°; *Hydrochlorid*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 250—251°. — *4-Cyananisol-2,6-β,β'-dipropionsäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ , aus vorst. Verb. durch Umwandlung in das Nitril nach SANDMEYER, F. 120 bis 121°. — *6-Carbo-methoxy-3,4-dihydrocumarin-8-β-propionsäuremethylester*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_8$ , aus vorst. Verb. durch Kochen mit HBr ( $d = 1,5$ ) u. Erhitzen der Säure mit methanol. HCl, F. 107°. — *Pentan-1,3,5-tricarbonsäuretrimethylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_8$ , aus Malonsäure-diäthylester, HCHO u. Diäthylamin, Kochen des Hexacarbonsäureesters mit konz. HCl, Decarboxylierung durch trockenes Erhitzen u. Veresterung der Tricarbonsäure mit  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ , Kp.<sub>12</sub> 162°. — *Cyclohexanon-2,4-dicarbonsäuredimethylester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6$ , aus vorst. Verb. durch Kochen mit Na in Bzl., F. 40—44°. — *Heptan-1,3,5,7-tetracarbonsäuretetramethylester*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8$ , aus vorst. Verb.,  $\beta$ -Chlorpropionsäuremethylester, NaJ u.  $\text{NaOCH}_3$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Kp.<sub>0,3</sub> 165°. — *4,6-Dicarbomethoxycyclohexanon-2-β-propionsäuremethylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_7$ , aus vorst. Verb. durch Kochen mit  $\text{NaOCH}_3$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Kp.<sub>0,5</sub> 173°. — *4,6-Dicarbomethoxycyclohexanon-2,6-β,β'-dipropionsäuredimethylester*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8$ , aus vorst. Verb.,  $\beta$ -Chlorpropionsäuremethylester u.  $\text{NaOCH}_3$  in Bzl., Kp.<sub>0,35</sub> 210—215°. — *4-Carboxycyclohexanon-2,6-β,β'-dipropionsäure* (IV),  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7$ , aus vorst. Verb. durch Kochen mit konz. HCl, F. 167°; **IV-Triäthylester**,  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_7$ , Kp.<sub>0,3</sub> 197—199°. — *6-Carbo-methoxy-3,4-dihydrocumarin-8-β-propionsäuremethylester* (V-Dimethylester), aus vorst. Verb. durch Umsetzung mit  $\text{Br}_2$  in Eisessig, Erhitzen des gebildeten Bromketons, Kochen des erhaltenen Phenolesters mit konz. HCl u. Veresterung mit methanol. HCl, F. 107°. — *Lactam der 3-Carboxyhexahydrocarbazol-1,11-β,β'-dipropionsäure* (II),  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$ , aus **IV-Triäthylester** durch Umwandlung in das Phenylhydrazon, Behandlung des Phenylhydrazons mit alkoh. HCl, Red. des Tetrahydrocarbazolenins durch Zugabe von Zn-Staub u. Kochen des Esters mit konz. HCl, F. 257—258°; zeigt vergängliche, blauviolette OTTO-Reaktion. — *Lactam der Hexahydrocarbazol-1,11-β,β'-dipropionsäure* (I),  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$ , aus Cyclohexanondipropionsäurediäthylester durch Überführung in das Phenylhydrazon, Behandlung mit alkoh. HCl, katalyt. Hydrierung, Kochen mit konz. HCl u. fraktionierte Krystallisation aus A. u. Essigsäure, F. 271° (Isomeres A, vgl. C. 1937. II. 2178) u. F. 232° (Isomeres B); OTTO-Rk. positiv. — *Lactam der 11-β-Aminoäthylhexahydrocarbazol-1-β-propionsäure-B* (III),  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$ , aus vorst. Verb. (Isomeres B) in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Stickstoffwasserstoffsäure in Chlf., Kp.<sub>0,2</sub> 220°; *d-Tartrat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_7\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , F. 201 bis 203°; die aus dem Salz zurückgewonnene Base ist opt. inaktiv. — *Lactam des 11-β-Dimethylaminoäthylhexahydrocarbazol-1-β-propionsäure-B-jodmethylats*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot \text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus vorst. Base durch Kochen mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . — *Quartäres d-Bromcamphersulfonat*, aus vorst. Verb. u. Ag-d-Bromcamphersulfonat, F. 265°. — *4-Carboxycyclohexanon-2-β-propionsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5$ , aus 4,6-Dicarbäthoxycyclohexanon-2-β-propionsäureäthylester durch Kochen mit konz. HCl, F. 130°; Semicarbazon, F. 191°, Zers. — *Lactam der 3-Carboxytetrahydrocarbazol-1-β-propionsäure* (VI),  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ , aus vorst. Ketosäure durch Überführung in das Phenylhydrazon u. Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , F. 270—271°. Als Nebenprod. entsteht *3-Carboxytetrahydrocarbazolenin-11-β-propionsäure* (VII),  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ , F. 222°, Zers.; liefert bei der Hydrierung mit  $\text{PtO}_2$  in Essigsäure ein Öl, aus dem mit Acetanhydrid ein *Acetylderiv.*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$ , F. 214—215°, erhalten wird. (J. chem. Soc. [London] 1946. 912—18. Okt.) 169.3700

Hans Fischer, Wilhelm Neumann und Josef Hirschbeck, *Synthese von Brommethylporphyrinen und einer Pyrrolaminosäure*. 46. Mitt. zur Kenntnis der Porphyrine. (45. vgl. C. 1942. II. 779.) Vff. versuchten, Uroporphyrine durch Einführen des Acetatrestes in Pyrrole mit freier  $\beta$ -Stellung zu synthetisieren, erhielten jedoch aus *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrrrol* u. *Mono-* oder *Dibrommalonsäure* beim Erwärmen in Eisessig Kristalle von *2,4-Dimethyl-3-brommethyl-5-carbäthoxyppyrrrol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NBr}$  (A), in guter Ausbeute, die bei 105° im Vakuum unzersetzt sublimierten, F. 149°. Aus A wurde durch 2std. Eisessig-HJ-Red. bei 100° *2,4-Dimethylppyrrrol* (B) erhalten; wurde die Red. dagegen mit Na u. Hydrazinhydrat in absol. A. durch 10std. Erhitzen auf 160—165° im Druckrohr ausgeführt, so enthielt die äther. Lsg. *2,3,4-Trimethylppyrrrol* (C). — Aus A u. Sulfurylchlorid in absol. Ae. kryst. bei 0° nach 12 Stdn. Nadeln von *4-Methyl-3-brommethyl-2-chlormethyl-5-carbäthoxyppyrrrol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NBrCl}$  (I), F. 225°, nach Sintern ab 160°. Aus der eingedampften äther. Mutterlauge erst. dunkle Nadeln des *4-Methyl-3-brommethyl-2-formyl-5-carbäthoxyppyrrrols*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NBr}$  (VI), F. 141°; Semicarbazon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_4\text{Br}$ , gelbl. Nadeln, F. 258°. — I 1 Stde. mit Ag-Acetat in Eisessig erhitzt, ergab *4-Methyl-3-brom-*

*methyl-2-acetoxymethyl-5-carbäthoxyppyrrrol*,  $C_{12}H_{16}O_4NBr$  (II), Nadeln, F. 91°, während mit alkohol. Kalilauge nach dem Erhitzen *4-Methyl-3-brommethyl-2-oxymethyl-5-carbäthoxyppyrrrol*,  $C_{10}H_{14}O_3NBr$  (III), Nadeln, F. 300°, erhalten wurde. — Wurde A 8—10 Stdn. mit verd. alkohol. Kalilauge erhitzt, so fiel nach Abdest. d. A. das *K-Salz* u. nach HCl-Zusatz die *2,4-Dimethyl-3-brommethyl-pyrrrol-5-carbonsäure*,  $C_8H_{10}O_2NBr$  (D), F. 230° Zers., in Nadeln aus, die bei höchstens 30° unter Lichtabschluß im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknet wurden. Das *K-Salz* wurde durch überschüssige  $H_2SO_4$  in *2,4-Dimethyl-3-brommethyl-pyrrrol* (E) umgesetzt. — Aus I, II oder III wurden nach längerem Erhitzen mit starker alkohol. Kalilauge Nadeln von *4,4'-Dimethyl-3,3'-dibrommethyl-5,5'-dicarbäthoxy-pyrrromethan*,  $C_{10}H_{14}O_4N_2Br_2$  (IV), F. 300°, erhalten. — A gab mit Eisessig bei Wasserbadtemp. grüne Nadeln von *4,4'-Dimethyl-3,3'-dibrom-5,5'-dicarbäthoxy-pyrrromethen*,  $C_{17}H_{18}O_4 \cdot N_2Br_2$  (VII), F. 243°. — Wurde dagegen D mit Bromeisessig versetzt, so trat schon bei gewöhnl. Temp. stürm. Rk. u. HBr-Entw. auf u. nach Beendigung konnten aus Eisessig blauschillernde Nadeln von *3,4'-Dimethyl-4,3'-dibrommethyl-5-methyl-5'-brom-pyrrromethen-hydrobromid*,  $C_{14}H_{16}N_2Br_4$  (VIII), erhalten werden. Auch mit *2,4-Dimethyl-5-formylpyrrrol* reagierte D bei Ggw. von HBr in alkohol. Lsg. unter Abscheidung braunvioletter Nadeln von *3,5,3',5'-Tetramethyl-4-brommethyl-pyrrromethen-hydrobromid*,  $C_{14}H_{18}N_2Br_2$  (IX), die beim Erhitzen mit verd.  $NH_3$  in alkohol. Lsg. in braune Nadeln der freien Base,  $C_{14}H_{17}N_2Br$ , F. 118°, u. mit Pikrinsäure in braungrüne Nadeln des *Pikrats*,  $C_{20}H_{20}O_7N_5Br$ , F. 186°, übergangen. — In ähnl. Weise reagierte D mit 2-Brom-3-methyl-4-äthyl-5-formylpyrrrol bzw. 2-Carbonsäure-3-methyl-4-äthyl-5-formylpyrrrol bei HBr-Ggw. u. lieferte braune Nadeln von *3,5,4'-Trimethyl-4-brommethyl-3'-äthyl-5'-brompyrrromethen-hydrobromid*,  $C_{16}H_{19}N_2Br_2$  (XI) bzw. *3,5,4'-Trimethyl-4-brommethyl-3'-äthyl-5'-carbonsäure-pyrrromethen-hydrobromid* (X) in schmierenden Krystallen vom ungefähren F. 295°, die nach Erwärmen mit Brom-Eisessig in XI übergangen. — Wurden alkohol. Lsgg. von D u. Kryptopyrrrolaldehyd mit HBr erhitzt, so erhielt man violette Nadeln von *3,5,3',5'-Tetramethyl-4-brommethyl-4'-äthyl-pyrrromethen-hydrobromid*,  $C_{16}H_{22}N_2Br_2$  (XIV), F. 234°; freie Base,  $C_{16}H_{21}N_2Br$ , goldgelbe Nadeln, F. 141°; *Pikrat*,  $C_{22}H_{24}O_7N_5Br$ , grünbraune Nadeln, F. 195°; *Zn-Salz*,  $C_{32}H_{40}N_4Br_2Zn$ , blauschillernde Prismen, F. 239°. — Bei Erhitzen von *3,3'-Dimethyl-4,4'-dipropionsäure-5,5'-dibrommethyl-pyrrromethen-hydrobromid* mit A. im Druckrohr ca. 2 Stdn. auf 120° erhielt man *Koproporphyrin II*. *3,5,3',5'-Tetramethyl-4-äthyl-4'-propionsäure-pyrrromethen-hydrobromid* gab in Eisessig mit Br *3,3'-Dimethyl-4-äthyl-4'-propionsäure-5,5'-dibrommethyl-pyrrromethen-hydrobromid*,  $C_{18}H_{23}O_2N_2Br_3$  (XVIII), hellrote Nadeln. Daraus mit A. im Druckrohr bei 120° *Mesoporphyrin V* (XIX). — Wurde XIV mit der 3-fachen Menge Brenzweinsäure bei 160—175° geschmolzen, so erhielt man *Tetramethyl-diäthyl-dibrommethyl-porphyrin* oder sein Isomeres mit der HCl-Zahl 12 in schlechter Ausbeute. Dieselben Prodd. u. daneben *2,3,5,8-Tetramethyl-4-äthyl-6,7-dipropionsäure-porphyrin* (XXIV) u. *1-Brommethyl-2,3,5,8-tetramethyl-4-äthyl-6,7-dipropionsäure-porphyrin* (XXVI) wurden auch durch Zusammenschmelzen eines Gemisches aus XIV u. *3,3'-Dipropionsäure-4,4'-dimethyl-5,5'-dibrompyrrromethen-hydrobromid* mit Brenzweinsäure erhalten. Das Porphyrin XXIV kryst. aus Eisessig in Nadelchen von der Zus.  $C_{32}H_{34}O_4N_4$ ; mit *Diazomethan* oder methylalkohol. HCl der zugehörige Ester von der Zus.  $C_{32}H_{36}O_4N_4$ , aus Chlf.-Methanol stahlblaue Nadeln, F. 249°; *Eisensalz des Esters*,  $C_{34}H_{36}O_4N_4FeCl$ , aus Chlf.-Methanol stahlblaue Nadeln, F. 275°. Das Porphyrin XXVI,  $C_{38}H_{35}O_4N_4Br$ , war in Pyridin sehr leicht lösl., in anderen Lösungsmitteln dagegen meist unlösl. u. kryst. aus Eisessig in Nadelchen; *Dimethylester*,  $C_{36}H_{36}O_4N_4Br$ , aus Chlf.-Methanol, hellrote Nadeln, F. 228°. *Eisensalz* aus Eisessig blauschwarze Prismen, F. 267°. — Wurden XIV oder *3,3'-Diäthyl-4,4'-dimethyl-5,5'-dibrompyrrromethen-hydrobromid* mit Ameisensäure  $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf 100° erwärmt, so konnte nach wiederholtem Fraktionieren mit HCl in pyridinäther. Lsg. *2,3,5,8-Tetramethyl-4,6,7-triäthyl-porphyrin*,  $C_{30}H_{34}N_4$  (XXVIII) u. *1-Brommethyl-2,3,5,8-tetramethyl-4,6,7-triäthyl-porphyrin*,  $C_{31}H_{35}N_4Br$  (XXIX), erhalten werden, die beide aus Ae. in roten Nadeln krystallisierten. XXVIII war hygroskop., zeigte ein dem Porphyrin ähnl. Spektrum u. gab ein *Cu-Salz*,  $C_{30}H_{32}N_4Cu$ , aus Eisessig Prismen. XXIX verhielt sich ganz ähnl. ch, sowohl spektroskop. als auch in bezug auf die Bldg. eines Cu-Salzes. — Eine Lsg. von *2-Brommethyl-3-propionsäure-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrrrol* in Ameisensäure mit wss.  $KBrO_3$ -Lsg. u. einigen Tropfen Br bildete *4,4'-Dimethyl-3,3'-dipropionsäure-5,5'-dicarbäthoxy-pyrrromethan*, aus A.-W. Krystalle, F. 204°. — Wurde eine Lsg. des Acetondicarbonsäureesters in Eisessig mit einer gesätt.  $NaNO_2$ -Lsg. in W. bei 0° isonitriert u. nach Zugabe von Acetessigester Zn-Staub in die warme Lsg. eingetragen, so erhielt man nach 1std. Kochen am Rückflußkühler *5-Methyl-2,4-dicarbäthoxy-pyrrrol-3-essigester*,  $C_{15}H_{21}O_6N$ , F. 84°. — Wurde *2-Methyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrrrol-4-essigester* mit Na in A. behandelt, so fiel nach 3std. Erwärmen das *Na-Salz* u. nach HCl-Zusatz die *5-Methyl-4-carbäthoxy-2-oxymethyl-pyrrrol-3-essigsäure*,  $C_{11}H_{15}O_5N$ , F. 211°, aus. Verseifung mit 3n. Kalilauge führte zu einer Säure vom F. 264,5°.

deren Titration mit Phenolphthalein auf die Zus.  $C_8H_9O_4N$  schließen ließ. — Eine Suspension von 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol in Chf. konnte bei 0° mit Cyanameisensäure-äthylester u. HCl in das kanariengelbe Imidchlorid des 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-glyoxylsäure-äthylesters,  $C_{13}H_{19}O_4N_2Cl$ , F. 173°, umgesetzt werden. Es diente als Ausgangsprod. für die Darst. folgender 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-Derivv.: -3-glyoxylsäure-hydrazid,  $C_{11}H_{15}O_4N_3$ , Nadeln, F. 163,5°; -3-glyoxylsäureester-phenylhydrazon,  $C_{15}H_{23}O_4N_3$ , gelbe Prismen, F. 161°; -3-glyoxyl-hydroximsäure, aus Ae. Plättchen, mit  $FeCl_3$  kirschrote Färbung; -3-glyoxyester-oxim-Na-Salz,  $C_{13}H_{17}O_5N_2Na$ , aus dem Ätherauszug der Hydroximsäure mit konz. Natronlauge; Zers.-Punkt 260°; beim Vers., das Oxim freizumachen, trat Zers. ein; -3-glyoxylsäure,  $C_{11}H_{13}O_5N$ , durch Verseifen mit Natronlauge in wss. A. in Rhomboedern, F. 178°; -3-glyoxylsäure-äthylester-hydrazon,  $C_{13}H_{19}O_4N_3$ , Schuppen, F. 151°; -3-essigsäure-äthylester, F. 116°, Zers.; -3-aminoessigsäure,  $C_{21}H_{26}O_6N_2$ , mit Zn-HCl in absol. A. bei 0° oder mit Zn-Staub in Eisessig, F. 185°; Zn-Salz,  $C_{13}H_{21}O_4N_2Cl_2Zn$ , F. 219°. — Wurde das Imidchlorid mit 5n Kalilauge 3—4 Stdn. erwärmt, so konnte man nach Abkühlen auf 0° mit  $H_2SO_4$  das K-Salz der 2.4-Dimethyl-5-carboxyl-pyrrol-3-glyoxylsäure,  $C_9H_{10}O_6NK$ , in Schuppen fällen, die sich bei 178° plötzlich aufblähten u. bei 261° zersetzten. — Durch Red. des Imidchlorids mit Na-Amalgam in A. wurde 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol-3-amino-essigsäure,  $C_{11}H_{15}O_5N_2$ , in Nadeln, F. 198° unter Zers. erhalten; Cu-Salz,  $C_{22}H_{34}O_{10}N_4Cu$ , hellblaue Krystalle, hygroskop., F. 208°, Zersetzung. — Erwärmte man die Aminosäure mit Essigsäureanhydrid, so fiel nach Verdünnen mit W. Di-(2.4-dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol)-3-Bis-(N-acetyl)-diketopiperazin,  $C_{26}H_{32}O_8N_4$ , in mikrokristallinen Plättchen vom F. 216° aus. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 279. 1—26. 1943. München, TH.) 191.3900

Hans Fischer und Heinz Loewe, „Synthese von Brommethylporphyrinen und einer Pyrrolaminosäure“. Bemerkung zu der Arbeit H. Fischer, W. Neumann und J. Hirschbeck. Die in der oben genannten Arbeit (vorst. Ref.) beschriebenen Unters. des 2.4-Dimethyl-3-brommethyl-5-carbäthoxyppyrols u. seiner Umsetzungen wurden wieder aufgenommen u. festgestellt, daß als Hauptrk. nicht Brommethylierung, sondern Kernbromierung auftritt, so daß es sich nicht um Derivv. des entsprechenden Brommethylpyrrols handelt, sondern um kerngebromte Körper. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 280. 64. 3/4. 1944.) 191.3900

Hans Fischer und Karl-Otto Deilmann, Überführung von Hämin IX in Spirographisporphyrin und über einige Derivate des Deuteroporphyrins. 47. Mitt. zur Kenntnis der Porphyrine. (46. vgl. vorvorst. Ref.) Die Anwendung der Reaktionsmeth. nach CRIEGEE (C. 1936. I. 4276), die darauf beruht, mit katalyt. wirkendem  $OsO_4$  u.  $H_2O_2$ , beide in äther. Lsg., Doppelbindungen oxydativ in Aldehydgruppen zu spalten, gestattete es, Protoporphyrindimethylester in einer Ausbeute von 3% in Spirographisporphyrin-dimethylester überzuführen. Beim Umkrystallisieren tritt jedoch dauernde Änderung der Kristallform ein, wofür die Vff. die Bldg. von Isomeren oder den Einfl. der Lösungsmittel verantwortl. machen. Die am Ester durchgeführten Umsetzungen zeigen die Richtigkeit seiner Konstitution u. die Möglichkeit seiner Synth., da Hämin totalsynthet. darstellbar ist. — Daneben werden beim Chromatographieren noch andere Oxydationsprod. isoliert: 1. Ein „Körper A“, der lichtempfindlich ist u. dessen Spektrum nach Rot verschoben ist. Seine Chloroformlsg. zers. sich bei Licht nach wenigen Tagen vollkommen; nach Einw. von Benzoylchlorid auf seine Pyridinlsg. tritt das stark nach Blau verschobene Spektrum des Protoporphyrins auf. Oximierung verläuft negativ; Carbonylgruppen fehlen also. 2. Ein als „Körper B“ bezeichnetes Prod., das Farbe u. Spektrum des Monoformyldeuteroporphyrins zeigt, von Al-Oxyd stark adsorbiert wird u. sich nur mit Methanol eluieren, aber nicht rein darstellen läßt. Mit 2%ig. HCl läßt es sich aus Ae. extrahieren; durch Benzylierung wird es zerstört; Oximierung gibt ein nach Rot verschobenes Spektrum, Essigsäureanhydrid ein Nitril. 3. Ein Prod., das aus Chf. oder Chf.-Methanol als Gemisch langer Spieße u. quadrat. dunklerer Aggregate kryst.; durch wiederholtes Chromatographieren u. Umkrystallisieren aus Ae., Chf. u. Chf.-Aceton kann Diformyldeuteroporphyrin-dimethylester erhalten u. seine Zus. durch die Dioxim- u. Nitrildarst. sowie durch vergebliche Benzylierung bestimmt werden. Durch längere Oxydation des Protoporphyrin-dimethylesters oder durch seine Nachbehandlung mit  $OsO_4-H_2O_2$ , am besten in Dioxan als Lösungsm., wird der gleiche Ester gebildet. Bei längerer Einw. von  $OsO_4-H_2O_2$  auf Protoporphyrin-dimethylester wird der Porphinkern selbst angegriffen, ebenso durch Oxydation von Mesoporphyrin; das Auftreten der spektralen Rotbände ist darauf zurückzuführen. Durch zu langes Oxydieren scheint der Porphinkern sogar gespalten zu werden. Ein Vers., durch  $KMnO_4$ -Oxydation des Protoporphyrinesters zum Spirographisporphyrin zu gelangen, führen zu einem wasserlös. Produkt. Die Brenzcatheinschmelze des Protohämins oder Porphyrins gibt

ein *Monovinyldeuteroporphyryrin* mit positiver Diazoessigesterrk., während die lachsrote Farbe u. das Verhalten des Eisensalzes dagegen sprechen; vielleicht handelt es sich hierbei um ein nicht kristallisierbares Zwischenprodukt. Oxalylchlorid wirkt auf *Deuterohämün* wegen dessen Unlöslichkeit, auch bei Ggw. von  $\text{SnCl}_4$ , nicht ein; in wasserfreiem Dioxan oder nach Behandlung mit Hydroxylaminchlorhydrat u. Soda in Pyridin beobachtet man spektrale Rotverschiebung, ebenso beim Arbeiten in Eisessig, wobei *Mono-* u. *Di-acetyldeuteroporphyryrin-dimethylester* u. ein Isomeres des ersteren erhalten werden. Der eine Monoacetylerster scheint noch verunreinigt zu sein, da er mit analysenreinem Prod. deutl. Schmelzpunktdpression zeigt. Die erwartete Anwesenheit von Glyoxylsäure- oder Carboxylgruppen läßt sich weder durch Analyse noch durch Erhitzen nachweisen.

*Protoporphyrin-dimethylester* (I), 5 g gepulvertes *Hämün* werden in 50 ccm Pyridin gelöst, zweimal mit je 10 ccm heißem Pyridin nachbehandelt u. filtriert. Kolben u. Filter werden mit 100 ccm Methanol nachgespült. Zu dem abgekühlten Filtrat werden 4 ccm Hydrazinhydrat, 100 ccm Methanol u. schließl. 300 ccm konz. HCl gegeben. Die vom Hydrazinhydrat befreite Lsg. wird nach Verdünnen mit W. in 3 Portionen mit ca. 3 Liter Chlf. ausgeschüttelt, einmal mit 2%ig. HCl u. fünfmal mit je 1 Liter W. gewaschen u. mit Diazomethan nachverestert. Nach Zerstören des Diazomethanüberschusses durch verd. HCl wird das neutral gewaschene Filtrat mit NaCl geschüttelt, nochmals filtriert, getrocknet u. eingeengt. Nach Zugabe von Ae. kryst. der Ester in langen Nadeln u. kurzen dicken Krystallen, F. 214—218°. Mutterlauge u. Filtrerrückstände lassen sich ebenfalls auf den Protoester weiterverarbeiten, der dann jedoch meist nicht kristallisiert. — *Spirographisporphyryrin-dimethylester*,  $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{O}_5\text{N}_4$  (II), 2—3 Ansätze von je 50 mg I in 500 ccm Chlf. werden mit 20 ccm einer äth.  $\text{OsO}_4$ - u. 40 ccm einer äth., mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrockneten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. 15—20 Min. auf 100° erhitzt. Sobald Proben im Spektroskop das reine Aldehydspektrum u. keine Protobanden mehr zeigen, werden die vereinigten Ansätze 2—3mal mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt, einmal mit verd. HCl gewaschen, mit NaCl getrennt, vorgetrocknet u. filtriert. Die trockene, auf ca.  $\frac{1}{4}$  ihres ursprüngl. Vol. eingeengte Lsg. wird chromatographiert. Die erste, mit roter Farbe durchlaufende Fraktion besteht bes. aus Spirographisporphyrin. Im Rohr bleiben oben eine schmale schwarze Schicht, anschließend eine Übergangszone, in der Mitte ein breites grünes Band u. zuunterst eine rosafarbige Spirographiszone. Man wäscht diese mit Chlf. aus, wechselt die Vorlage u. setzt die Elution fort, bis die obere u. mittlere Schicht deutl. getrennt sind. Die zuerst abgelauene rosafarbige Lsg. gibt nach dem Einengen mit Ae. Platten mit zieml. sauberem Spirographisspektrum. 150—200 mg dieses Rohprod. werden nochmals chromatographiert, wobei das Al-Oxyd mit Ae. eingeschlämmt u. so lange nachgewaschen wird, bis der untere Teil der Säule vollkommen farblos u. das Ausgangsmaterial sowie „Körper B“ entfernt ist. Durch Eluieren mit Chlf. u. fraktioniertes Auffangen von je 1—3 ccm erhält man nach Ae.-Zugabe zunächst Prismen, später Mischformen u. zuletzt ovale Plättchen. Die beiden letzten Formen werden jede für sich u. die prismat. Krystalle insgesamt nochmals chromatographiert. Sie geben nach Einengen u. Ae.-Zusatz einheitl., schräg abgeschnittene Prismen mit konstantem F. 268,5°. Spektrum, DEBYE-SCHERRER-Aufnahme sowie Analyse stimmen. — Wird in eine sd. Lsg. von 100 mg I in 150 ccm Aceton allmähl. eine Lsg. von 100 mg  $\text{KMnO}_4$  in 25 ccm Aceton eingetropf., so zeigt sich bald ein Mischspektrum. Nach Entfernen etwa ausgefallener Flocken, Aufnehmen der Lsg. mit Ae. u. Reinigen mit 5%ig. HCl u. verd. Natronlauge wird neutral gewaschen, bis zur Trockene abdest. u. mit Chlf. aufgenommen. Nach 3maligem Chromatographieren kryst. II aus. — *Darst. von wasserlös. Porphyrin*. Wird eine Lsg. von 400 mg I in 500 ccm Aceton mit 1,6 g gepulverter  $\text{KMnO}_4$  50 Min. zum Sieden erhitzt, so fallen ca. 1,3 g Flocken von Porphyrin u. Braunstein aus, während das Filtrat wenig II enthält. Die mit Aceton gewaschenen u. getrockneten Flocken werden gepulvert, mit Pyridin-W. extrahiert u. nach Ansäuern mit HCl in Ae. getrieben. Nach Erreichen des Neutralpunktes läßt sich ein Porphyrinfarbstoff mit W. ausschütteln. Die Lsg. zeigt TYNDALL-Effekt u. flockt durch NaCl aus, besitzt also koll. Charakter. Das Porphyrin ist wasser-, alkali- u. methanol-lösl., in Pyridin u. Chlf. dagegen fast unlöslich. Beim Lösen in Methanol scheint Veresterung u. geringe Blauverschiebung des Spektrums einzutreten; denn das Prod. läßt sich nach dem Lösen in Ae. nicht mehr mit W. extrahieren. Durch Sieden der Porphyrin-lsg. in Pyridin mit Hydrazinhydrochlorid-Soda wird ein Oxim mit spektraler Blauverschiebung erhalten. — *Spirographisporphyryrin-dimethylesteroxim*,  $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{O}_5\text{N}_5$ , Nadelchen aus Chlf. + Methanol, F. 248—250°. — *Anlagerung von Diazoessigesten an Spirographisporphyryrin-dimethylester*. Wird II mit Diazoessigesten 7—17 Std. auf 100° erhitzt, in Ae. gegeben, mit 10%ig. HCl in Ae. übergeführt u. diese Operation noch 1—2mal wiederholt, so erhält man Prodd., deren Spektrum gegenüber II deutl. Blauverschiebung zeigen; das Oxim des Diazoessigesteranlagerungsprod. zeigt im Spektrum ebenfalls deutl. Blauverschiebung. — *Eisenkomplexsalz von Spirographisporphyryrin-dimethylester* (*Spiro-*

*graphishämin-dimethylester*) aus II, in Eisessig unter Zugabe einiger Tropfen konz. HCl gelöst, mit NaCl-haltiger Fe(II)-acetatlg., Nadeln, deren Lsg. grün ist u. gegenüber I spektrale Rotverschiebung zeigt. — 1.2.3.5.8-Pentamethyl-4-äthylporphyrin-6.7-propionsäure-dimethylester (IX), II in Ameisensäure wird mit Palladium in der Schüttelzelle hydriert, Nadeln aus Chlf.-Methanol, F. 242—244°. — *Isospirographisporphyrin-dimethylester* (?). Werden die unter II erwähnten ovalen bis runden Plättchen in Chlf. gelöst u. mehrfach der fraktionierten Chromatographie u. Krystallisation unterworfen, so erhält man schließl. aus Chlf.-Aceton oder Chlf.-Ac. einheitl. Prismen mit zugespitzten Enden vom F. 269 bis 271°, die mit II den gleichen Misch-F. u. dasselbe Spektrum wie II zeigen. Vermutl. handelt es sich um ein Isomeres von II. Die Diazoessigeste- u. Oximrkk. lassen sich wie mit II ausführen u. geben die gleichen Befunde. — *Diformyldeuteroporphyrin-dimethylester*, C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Das bei der Darst. von II auftretende grüne Band der Adsorptionssäule wird mit Chlf. extrahiert. Das Eluat wird eingeeengt u. nochmals chromatographiert. Dann wird die Säule herausgenommen, die grüne Schicht mit Chlf. extrahiert u. die Lsg. eingeeengt. Beim Stehen über Nacht krystallisieren Stäbchen, die nach nochmaligem Chromatographieren u. Umkrystallisieren aus Chlf.-Aceton Spieße vom F. 290° ergeben. Analyse u. Spektrum sprechen mehr für den Diformyl- als für den Monoformylester. — Eine direkte Darst. ist durch Oxydation von I in Dioxan mit äth. OsO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. nach ca. 1—1½std. Erhitzen auf 100° gleichfalls möglich. Das Oxydationsprod. wird in Ae. gegossen, wiederholt mit W., verd. Natronlauge u. 7%ig. HCl gewaschen, mit 10%ig. HCl in Chlf. übergeführt, mit Diazomethanäther nachverestert u. nach Zerstörung des überschüssigen Diazomethans, wie bereits beschrieben, weiterbehandelt. — *Diformyldeuteroporphyrinesterdioxim*, C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>, aus Chlf. Täfelchen, F. 253—256°. — *Cu-Salz des Diformyldeuteroporphyrin-dimethylesters*, C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Cu, Nadeln aus Chlf.-Methanol, F. 283—285°, zeigt zwei charakterist. Banden im Spektrum. — 2 g *Hämin* werden in 15 g geschmolzenem Brenzcatechin gelöst, bei 160—170° turbiniert. Das Prod. wird in 200 ccm Ae. gegossen, filtriert, mit W. u. Ae. gewaschen u. getrocknet. Je 500 mg werden mit Fe(II)-acetat-HCl enteinst u. nach Verdünnen u. Na-Acetzusatz in 3 Liter Ae. getrieben, wobei starke Flockenbildg. eintritt. Nach dem Neutralisieren mit NaOH wird das Porphyrin mit 1%ig. HCl in Ae. übergeführt, mit Diazomethan verestert, bis zur Trockene eingeeengt, mit Chlf. aufgenommen u. chromatographiert. Mit Ae. wird etwas *Deuteroporphyrin* eluiert. Ein zweites, mit Chlf. eluiertes, lachsrotes Prod. zeigt nach Methanolzusatz Trübung, ohne zu krystallisieren, u. ein mit *Monovinyldeuteroporphyrin* ident. Spektrum. — Darst. von *Mono-u. Diacetyldeuteroporphyrin-dimethylester*, C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> u. C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. 300 mg *Deuterohämin* werden in 150 ccm verd. Eisessig gelöst u. nach dem Abkühlen mit 10 ccm Oxalylchlorid u. 3 ccm SnCl<sub>4</sub> versetzt. Zu der sd. Lsg. wird eine ebenfalls sd. Lsg. von 300 mg Fe-Pulver in 30 ccm Eisessig u. 50 ccm konz. HCl gefügt. Das so enteinst. Prod. wird nach Verdünnen u. Zugabe von Na-Acetat in 6 bis 7 Liter Ae. getrieben, mit verd. Ammoniak u. W. gewaschen, mit 2%ig. HCl extrahiert u. in Chlf. übergeführt. Diese Fraktion stimmt spektroskop. mit dem von H. FISCHER u. G. WECKER (C. 1942. II. 779.) auf anderem Wege dargestellten Monoacetyldeuteroporphyrin überein. Eine zweite, mit 5%ig. HCl durchgeführte Fraktion enthält Plättchen, F. 235—236°. — Aus der 2%ig. HCl-Fraktion erhält man bei Chromatographie an Al-Oxyd u. Elution mit Ae. eine obere blauschwarze, eine mittlere violette bis hellbraune u. eine untere schmale rote Zone. Die violette Schicht läßt sich mit Ae. vollständig herauswaschen u. kryst. aus Ae. oder Chlf.-Methanol in Nadeln. Die obere Schicht wird durch Chlf. eluiert u. kryst. nach Einengen u. Chlf.-Zugabe in Plättchen. Durch weiteres Chromatographieren u. Umkrystallisieren werden die Prod. gereinigt; doch ließen sich die Nadeln nicht völlig von den Plättchen befreien. F. der Nadeln 198—200°, der Plättchen 224—226°. Die Misch-FF. mit analysenreinem Material u. die Spektren lassen vermuten, daß es sich um zwei Isomere des Monoacetyldeuteroporphyrins handelt. — Alle drei Körper zeigen nach Behandlung mit Hydroxylaminhydrochlorid u. Soda in Pyridin die für Oxime charakterist. spektrale Blauverschiebung. — *Verb. C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>*. Die Analysenwerte, der F. 186° u. die Spektren des von der Vff. bereits an anderer Stelle (Liebig's Ann. Chem. 545, [1940.] 22; C. 1940. II. 2471) beschriebenen Körpers u. seines Oxims werden angegeben. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 280. 186—216. 14/6. 1944.)

191.3900

P. Karrer und E. Jucker, *Capsanthin-epoxyd und Capsochrom*. *Capsanthin* (I) wurde in Pyridin mit Acetanhydrid acetyliert, das Diacetat dann in Ae. mit *Phthalmonopersäure* 45 Stdn. bei 20° oxydiert. Das Reaktionsprod. wurde mit methanol. KOH 1 Stde. bei 20°, dann kurz bei 50° verseift; nach mehrfacher chromatograph. Adsorption an ZnCO<sub>3</sub> wurde *Capsanthin-mono-epoxyd* C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub> (II), F. 189°, erhalten; Absorptionsmaximum in CS<sub>2</sub> 534 u. 499 m $\mu$ . Aus II entstand mit CHCl<sub>3</sub>-HCl neben I das furanoide *Capsochrom*,

C<sub>40</sub>H<sub>68</sub>O<sub>4</sub>, F. 195<sup>o</sup>, Absorptionsmaximum in CS<sub>2</sub> 515 u. 482  $\mu$ . (Helv. chim. Acta 28, 1143—46. 15/10. 1945. Zürich, Univ., Chem. Inst.) 173.990

P. Karrer, E. Jucker und K. Steinlin, *Einwirkung von Alkylmagnesiumsalzen auf Carotinoidepoxyde*. Carotinoidepoxyde zeigen gegenüber GRIGNARD-Verbb. ein besonderes Verh., sie werden im wesentlichen bei den furanoiden Oxyden umgelagert, bisweilen entsteht reduktiv etwas Carotinoid.  $\beta$ -Carotindiepoxyd in Bzl. + Ac. liefert beim Erwärmen mit H<sub>3</sub>C-MgJ in Ae. Aurochrom, C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>, F. 178<sup>o</sup>.  $\beta$ -Carotinmonoepoxyd ergibt analog Mutatochrom u. Spuren  $\beta$ -Carotin; Violaxanthin liefert Auroxanthin neben ganz geringen Mengen Mutatoxanthin u. Zeaxanthin. (Helv. chim. Acta 29, 233—36. 1/2. 1946. Zürich, Univ.) 173.990

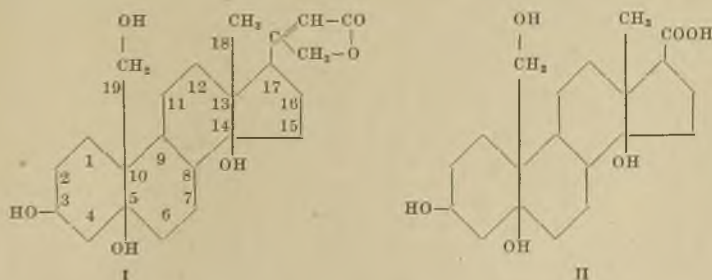
Seymour Bernstein, Elijah M. Hicks jr., David M. Clark und Everett S. Wallis, *Die Beziehung zwischen optischem Rotationsvermögen und Konstitution von Sterinen*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1945. II. 1495.) Auf Grund der von anderer Seite durchgeführten Unters. von 82 Sterinen stellen die Vff. die Regel auf, daß bei C<sub>3</sub>-Diastereomeren von unsubstituierten gesätt. Sterinen die  $\alpha$ -Form einen höheren F. u. ein größeres positives Rotationsvermögen besitzt als die  $\beta$ -Form. Bei  $\Delta^{60}$ . Sterinen ist es umgekehrt. — Bei den nachst. Angaben bedeuten die Zahlen hinter dem F. jeweils die Werte für  $[\alpha]_D$  in dem in Klammer dahinterstehenden Lösungsmittel. *Cholestanol*:  $\beta$ , F. 140—141<sup>o</sup>, +23 (Chlf.), +29 (A.);  $\alpha$ , F. 182—184<sup>o</sup>, +32,2 (Chlf.), +34 (A.). — *Stigmastanol*:  $\beta$ , F. 136—137<sup>o</sup>, +23,8 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 203<sup>o</sup>, +26,0 (Chlf.). — *Ergostanol*:  $\beta$ , F. 141<sup>o</sup>, +15,3 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 205<sup>o</sup>, +14,6 (Chlf.). — *Koprostanol*:  $\beta$ , F. 101—102<sup>o</sup>, +23,6 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 116—118<sup>o</sup>, +31,6 (Chlf.). — *Norkoprostanol*:  $\beta$ , F. 117—118<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 153—154<sup>o</sup>. — *Bisnorkoprostanol*:  $\beta$ , F. 126—127<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 134 bis 135<sup>o</sup>. — *24-Äthylkoprostanol*:  $\beta$ , F. 127<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 137<sup>o</sup>. — *Cholestanylacetat*:  $\beta$ , F. 109 bis 110<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 99,5—96<sup>o</sup>. — *Stigmastanylacetat*:  $\beta$ , F. 129—129,5<sup>o</sup>, +15,4 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 88<sup>o</sup>, +28,0 (Chlf.). — *Ergostanylacetat*:  $\beta$ , F. 143—144<sup>o</sup>, +6,3 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 144<sup>o</sup>, +20,5 (Chlf.). — *Koprostanylacetat*:  $\beta$ , F. 88—89<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 87—88<sup>o</sup>. — *Norkoprostanylacetat*:  $\beta$ , F. 122 bis 123<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 93—94<sup>o</sup>. — *Bisnorkoprostanylacetat*:  $\beta$ , F. 103—104<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 93—94<sup>o</sup>. — *24-Äthylkoprostanylacetat*:  $\beta$ , F. 89<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 94<sup>o</sup>. — *Coprostanylbenzoat*:  $\beta$ , F. 114—115<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 85—86<sup>o</sup>. — *Allocholesterin*:  $\beta$ , F. 132<sup>o</sup>, +43,7 (Bzl.);  $\alpha$ , F. 84<sup>o</sup>, +120,3 (Bzl.). — *Allo- $\beta$ -sitosterin*:  $\beta$ , F. 158<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 138<sup>o</sup>. — *Cholesterin*:  $\beta$ , F. 147—149<sup>o</sup>, —38,8 (Chlf.), —31,0 (A.);  $\alpha$ , F. 140,5<sup>o</sup>, —34 (Chlf.), —37,5 (A.). —  $\beta$ -Sitosterin:  $\beta$ , F. 136—137<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 135<sup>o</sup>. — *Stigmasterin*:  $\beta$ , F. 168—170<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 151<sup>o</sup>. — *7-Dehydrocholesterin*:  $\beta$ , F. 142 bis 143,5<sup>o</sup>, —113,6 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 124—126<sup>o</sup>, —70,5 (Chlf.). — *Allodehydrocholesterin*:  $\beta$ , F. 115—116<sup>o</sup>, +10 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 93—94<sup>o</sup>, +80 (Chlf.). — *Zymosterin*:  $\beta$ , F. 108—110<sup>o</sup>, +49 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 160—162<sup>o</sup>, +55 (Chlf.). — *Dihydrozymosterin*:  $\beta$ , F. 128—129<sup>o</sup>, +50 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 183<sup>o</sup>, +56 (Chlf.). — *Ergosterin-D*:  $\beta$ , F. 165—166<sup>o</sup>, +22,0 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 203 (bis 204<sup>o</sup>, +36,2 (Chlf.). — *Neoergosterin*:  $\beta$ , F. 152<sup>o</sup>, —12 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 177<sup>o</sup>, +28,7 (Chlf.). — *22-Dihydroneoergosterin*:  $\beta$ , F. 150<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 167<sup>o</sup>. — *Allocholesteryllacetat*:  $\beta$ , F. 85<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 82,5<sup>o</sup>. — *Allo- $\beta$ -sitosteryllacetat*:  $\beta$ , F. 88<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 92<sup>o</sup>. — *Cholesteryllacetat*:  $\beta$ , F. 114,7—115,6<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 85<sup>o</sup>. —  $\beta$ -Sitosteryllacetat:  $\beta$ , F. 125—126<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 66<sup>o</sup>. — *Stigmasteryllacetat*:  $\beta$ , F. 143—144<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 98<sup>o</sup>. — *7-Dehydrocholesteryllacetat*:  $\beta$ , F. 130<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 114 bis 115<sup>o</sup>. — *Allodehydrocholesteryllacetat*:  $\beta$ , F. 109<sup>o</sup>, —56,0 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 96<sup>o</sup>, +126,3 (Chlf.). — *Zymosteryllacetat*:  $\beta$ , F. 106—108<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 83—85<sup>o</sup>. — *Dihydrozymosteryllacetat*:  $\beta$ , F. 128—129<sup>o</sup>, +31,5 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 85—87<sup>o</sup>, +40 (Chlf.). — *Ergosteryll-D-acetat*:  $\beta$ , F. 173—174<sup>o</sup>, +20,7 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 150<sup>o</sup>, +40,6 (Chlf.). — *Neoergosteryllacetat*:  $\beta$ , F. 122 bis 123<sup>o</sup>, —8 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 98<sup>o</sup>, +27,2 (Chlf.). — *22-Dihydroneoergosteryllacetat*:  $\beta$ , F. 118<sup>o</sup>, —3,1 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 83<sup>o</sup>, +24,6 (Chlf.). — *Cholesteryllbenzoat*:  $\beta$ , F. 148—150<sup>o</sup> bzw. 177<sup>o</sup>, —17,0 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 99,5<sup>o</sup>, —29 (Chlf.). — *7-Dehydrocholesteryllbenzoat*:  $\beta$ , F. 139—140<sup>o</sup> bzw. 183<sup>o</sup>, —53,2 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 118—119<sup>o</sup>, +48,5 (Chlf.). — *Allodehydrocholesteryll-m-dinitrobenzoat*:  $\beta$ , F. 154<sup>o</sup> bzw. 180—185<sup>o</sup>, —78,5 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 150<sup>o</sup> bzw. 180—185<sup>o</sup>, +159 (Chlf.). — *Neoergosteryll-m-dinitrobenzoat*:  $\beta$ , F. 218—220<sup>o</sup>, —13 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 204<sup>o</sup>, +21,2 (Chlf.). — *Neoergosteryllmethylester*:  $\beta$ , 94<sup>o</sup>, —5 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 74<sup>o</sup>, +18,4 (Chlf.). — *3-Oxycholensäure*:  $\beta$ , F. 179<sup>o</sup>, +25,1 (A.);  $\alpha$ , F. 188<sup>o</sup>, +33,6 (A.). — *3-Oxyallocholensäure*:  $\beta$ , F. 218<sup>o</sup>, +17,2 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 208—210<sup>o</sup>, +23,3 (Chlf.). — *3-Oxy-norallocholensäure*:  $\beta$ , F. 226<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 205—207<sup>o</sup>. — *3-Oxybisnorallocholensäure*:  $\beta$ , F. ?;  $\alpha$ , F. 220<sup>o</sup>. — *3-Oxy-12-ketocholensäure*:  $\beta$ , F. 218—220<sup>o</sup>, +90,5 (A.);  $\alpha$ , F. 164—165<sup>o</sup>, +110,2 (A.). — *Hydrodesoxycholensäure*:  $\beta$ , F. 189—190<sup>o</sup>, +5,1 (A.);  $\alpha$ , F. 196—197<sup>o</sup>, +8,4 (A.). — *3-Oxy-11-cholensäure*:  $\beta$ , F. ca. 128<sup>o</sup>, +27,8 (Dioxan);  $\alpha$ , F. 165—166<sup>o</sup>, +33,2 (Dioxan). — *3-Oxyallocholensäuremethylester*:  $\beta$ , F. 151<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 164<sup>o</sup>. — *3-Oxy-norallocholensäuremethylester*:  $\beta$ , F. 156<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 169—170<sup>o</sup>. — *3-Oxy-11,12 $\beta$ -oxidocholensäuremethylester*:  $\beta$ , F. 114 bis 115<sup>o</sup>, +27,1 (Aceton);  $\alpha$ , F. 96—98<sup>o</sup>, +35,7 (Aceton). — *3-Oxy-11-ketoätiocololensäuremethylester*:  $\beta$ , F. 172—175<sup>o</sup>;  $\alpha$ , F. 155—158<sup>o</sup>. — *3-Oxy-11-ätiocololensäuremethylester*:  $\beta$ , F. 131—133<sup>o</sup>, +70,7 (Aceton);  $\alpha$ , F. 122—124<sup>o</sup>, +77,7 (Aceton). — *3-Acetoxybisnorallocholensäure*:  $\beta$ , F. ?;  $\alpha$ , F. 225—227<sup>o</sup>. — *3-Acetoxy-norallocholensäuremethylester*:



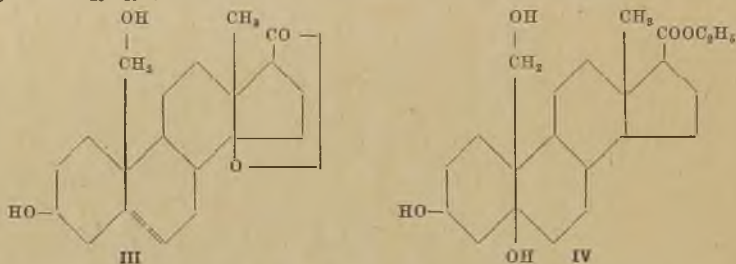
$\beta$ , F. 163<sup>0</sup>;  $\alpha$ , F. 189—190<sup>0</sup>. — 3-Acetoxy-11 $\beta$ .12 $\beta$ -oxidocholansäuremethylester:  $\beta$ , F. 150 bis 152<sup>0</sup>, +31,2 (Aceton);  $\alpha$ , F. 140—142<sup>0</sup>, +52,8 (Aceton). — 3-Acetoxy-11-ketocholansäuremethylester:  $\beta$ , F. 173—174<sup>0</sup>, +56,4 (Aceton);  $\alpha$ , F. 132—133<sup>0</sup>, +67,1 (Aceton). — 3-Acetoxy-11-ätiocolansäuremethylester:  $\beta$ , F. 70—72<sup>0</sup>, +62,5 (Aceton);  $\alpha$ , F. 99—100<sup>0</sup>, +87,7 (Aceton). — 3-Acetoxy-12-keto-9-cholansäuremethylester:  $\beta$ , F. 192—193<sup>0</sup>, +73,9 (Aceton);  $\alpha$ , F. 149—150<sup>0</sup>, +102,5 (Aceton). — 3-Acetoxy-11 $\alpha$ -oxycholansäuremethylester:  $\beta$ , F. 139—140<sup>0</sup>, +50,0 (Aceton);  $\alpha$ , F. 146—148<sup>0</sup>, +70,7 (Aceton). — 3-Acetoxy-12-ketocholansäuremethylester:  $\beta$ , F. 184—186<sup>0</sup>, +77,9 (Aceton);  $\alpha$ , F. 153,5—154,5<sup>0</sup>, +104,8 (Aceton). — 3-Acetoxy-11-ketoätiocolansäuremethylester:  $\beta$ , F. 129—131<sup>0</sup>, +71,8 (Aceton);  $\alpha$ , F. 147—149<sup>0</sup>, +98,1 (Aceton). — Allopregnanol-3-on-20:  $\beta$ , F. 194<sup>0</sup>, +90,5 (A.);  $\alpha$ , F. 176—178<sup>0</sup>, +87,7 (A.). — Pregnanol-3-on-20:  $\beta$ , F. 142—143<sup>0</sup>, +101,6 (A.);  $\alpha$ , F. 148—149<sup>0</sup>, +113,8 (A.). — 20-Methylpregnandiol-3.20:  $\beta$ , F. 168—171<sup>0</sup>, +16,5 (A.);  $\alpha$ , F. 190—201<sup>0</sup>, +23,0 (A.). — Allopregnanol-3-on-20-acetat:  $\beta$ , F. 144<sup>0</sup>, +79,8 (A.);  $\alpha$ , F. 141—142<sup>0</sup>, +94,5 (A.). — Pregnanol-3-on-20-acetat:  $\beta$ , F. 116,5<sup>0</sup>, +86,5 (A.);  $\alpha$ , F. 99<sup>0</sup>, +123,7 (A.). —  $\Delta^6$ -Pregnenol-3-on-20:  $\beta$ , F. 189—190<sup>0</sup>, +30 (A.);  $\alpha$ , F. 148—152<sup>0</sup>, +54,5 (A.). — 20-Methyl- $\Delta^{17:20}$ -pregnenol-3:  $\beta$ , F. 141—142<sup>0</sup>, +14,7 (A.);  $\alpha$ , F. 164 bis 165,5<sup>0</sup>, +45,4 (A.). —  $\Delta^5$ -Pregnenolonacetat:  $\beta$ , F. 149—150<sup>0</sup>, +22 (A.);  $\alpha$ , F. 147<sup>0</sup>, +57,2 (A.). — Androstandiol-3.17 ( $\alpha$ ):  $\beta$ , F. 164<sup>0</sup>, +4,2 (A.);  $\alpha$ , F. 221<sup>0</sup>, +12,6 (A.). — Androstanol-3-on-17:  $\beta$ , F. 172<sup>0</sup>, +88,6 (Methanol);  $\alpha$ , F. 182—183<sup>0</sup>, +103,5 (Methanol). — 3-Oxy-D-homoandrostanon-(17a):  $\beta$ , F. 193—195<sup>0</sup>, -66,5 (Methanol);  $\alpha$ , F. 203—205<sup>0</sup>, -35,5 (Methanol). — 3.17-Dioxy-17-aminoäthylandrostan:  $\beta$ , F. 222—225<sup>0</sup>, -16,5 (Essigsäure);  $\alpha$ , F. 204—206<sup>0</sup>, +4,5 (Essigsäure). — 3-Acetoxy-D-homoandrostanon-(17a):  $\beta$ , F. 124—125<sup>0</sup>, -45 (Methanol);  $\alpha$ , F. 150—151<sup>0</sup>, -21,7 (Methanol). — Dehydroandrosteron:  $\beta$ , F. 146<sup>0</sup>, +10,9 (A.);  $\alpha$ , F. 221<sup>0</sup>,  $\pm 0$  (A.). —  $\Delta^5$ -Androstendiol-3.17 ( $\alpha$ ):  $\beta$ , F. 182 bis 183<sup>0</sup>, -49,4 (A.);  $\alpha$ , F. 208—209<sup>0</sup>, -54 (A.). — Dehydroandrosteronacetat:  $\beta$ , F. 168 bis 169<sup>0</sup> bzw. 171—172<sup>0</sup>;  $\alpha$ , F. 173—174,5<sup>0</sup>. —  $\Delta^{2r:22}$ -3-Acetoxy-21-oxynorallocholansäurelacton:  $\beta$ , F. 193—194<sup>0</sup>, +1 (Chlf.);  $\alpha$ , F. 230<sup>0</sup>, +19 (Chlf.) (J. org. Chemistry 11. 646—56. Nov. 1946. Princeton Univ., Frick Chemical Labor.) 132.3950

Maximilian Ehrenstein und Alda Ruth Johnson, *Untersuchungen an Steroiden*. IX. Mitt. *Einige neue Polyoxyätiocolansäuren*. Das durch Red. von Strophanthidin erhältliche Strophanthidol (I) läßt sich partiell zum 3.19-Diacetat acetylieren. Letzteres geht bei der Oxydation in das 3.19-Diacetat der 3.5.14.19-Tetraoxyätiocolansäure über. Es konnte, ebensowenig wie sein Methylester, kryst. erhalten werden. Beim Verseifen des Diacetats entsteht die freie Säure (II) u. aus dieser durch Methylieren der Methylester. — Bei der Einw. von alkoh. HCl auf II findet vor allem Veresterung u. erst in zweiter Linie Dehydratisierung statt. Unter den Reaktionsprodd. befinden sich der Äthylester von II, ein Lacton, dem wahrscheinlich die Formel III zukommt, u. die Äthylester der 3.5.19-Trioxo- $\Delta^{14}$ . u. - $\Delta^{8,14}$ -ätiocolansäure sowie geringe Mengen der freien Säuren. Die Trennung der Erzeugnisse läßt sich auf chromatograph. Wege durchführen. — Unterwirft man vor der Trennung das Reaktionsprod. der katalyt. Hydrierung, so entsteht hauptsächlich 3.5.19-Trioxoätiocolansäureäthylester (IV). Die Acetylierung von IV in Ggw. von Pyridin erfolgt selektiv an der 3- u. 19-Oxygruppe, während die 5-Oxygruppe unangegriffen bleibt. Aus IV kann man durch Verseifen die freie Säure u. aus der letzteren durch Behandeln mit Diazomethan den Methylester gewinnen.

Versuche: Strophanthidol (I), C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>, durch Red. von Strophanthidin mit Al-Amalgam u. A., Prismen aus Essigester, F. 140—155<sup>0</sup>. — Strophanthidol-3.19-diacetat, C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub>, durch Behandlung des vorigen mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von Pyridin, Krystalle aus Aceton + PAe., F. 191—192<sup>0</sup>,  $[\alpha]_D^{26,5} + 54,7^0$  (Chlf.). — 3.19-Diacetoxy-5.14-dioxyätiocolansäure, C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>, durch Oxydation des vorigen mit KMnO<sub>4</sub> in Ggw. von Aceton, amorph (Methylester, harzig). — 3.5.14.19-Tetraoxyätiocolansäure (II),



C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>, durch Verseifung des vorigen mit methylalkohol. KOH, Blättchen aus Aceton, F. 217—218,5°, [α]<sub>D</sub><sup>23,5</sup> + 38,9° (Aceton) (Methylester, C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>, lanzettförmige Krystalle aus Aceton u. PAe., F. 168—169°, [α]<sub>D</sub><sup>23,5</sup> + 59,6° [Chlf.]). — 3.5.14.19-Tetraoxy-ätiocolansäureäthylester, C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>, durch Erhitzen von II mit alkohol. HCl, lanzettförmige Krystalle aus Aceton u. PAe., F. 188—189°, [α]<sub>D</sub><sup>23,5</sup> + 45,7° (Chlf.). — Lacton der Formel III, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>, beim Erhitzen von II mit alkohol. HCl, gelbliche Nadeln aus wss. A., F. 91—93°. — 3.5.19-Trioxo-Δ<sup>14</sup>-ätiocolansäureäthylester, C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>, beim Erhitzen von II mit alkohol. HCl, schaumig, [α]<sub>D</sub><sup>23,5</sup> + 46,4° (Chlf.). — 3.5.19-Trioxoätiocolansäure-äthylester (IV), C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>, aus dem vorigen durch Hydrierung in Ggw. von Pt, Prismen aus Aceton, F. 188,5—190°, [α]<sub>D</sub><sup>24,5</sup> + 62,9° (Chlf.). — 3.19-Diacetoxy-5-oxoätiocolansäureäthylester, C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>O<sub>7</sub>, durch 22std. Einw. von Essigsäureanhydrid auf IV in Ggw.



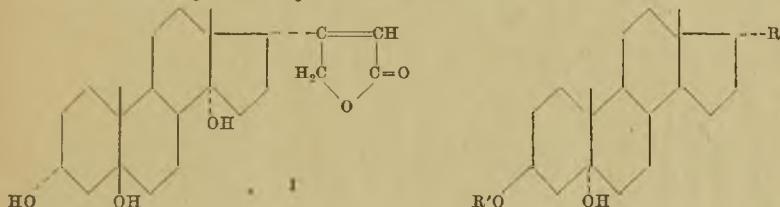
von Pyridin, Krystalle aus Ae., F. 108—109,5°, [α]<sub>D</sub><sup>22,5</sup> + 60,3° (Chlf.). — 3.5.19-Trioxo-ätiocolansäure, C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>, durch Verseifung von IV mit methylalkohol. KOH oder durch katalyt. Hydrierung der beim Erhitzen von II mit alkohol. HCl gebildeten, nicht isolierten 3.5.19-Trioxo-Δ<sup>14</sup>-ätiocolansäure, lanzettförmige Krystalle aus Aceton, F. 259—260°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 69,5° (Aceton) (Methylester, C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>, Blättchen aus Ae., F. 220—222,5°, [α]<sub>D</sub><sup>23,5</sup> + 61,3° [Chlf.]). — 3.5.19-Trioxo-Δ<sup>8,14</sup>-ätiocolansäureäthylester, C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>, beim Erhitzen von II mit alkohol. HCl, Nadeln aus Ae., F. 205—208°, [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> + 64,8° (Chlf.). — 3.5.19-Trioxo-Δ<sup>8,14</sup>-ätiocolansäure, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>, durch Verseifung des vorigen mit methylalkohol. KOH, Mikrokrystalle aus Aceton, F. 286—288°, [α]<sub>D</sub><sup>29,5</sup> + 77,3° (Aceton) (Methylester, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>, Nadeln aus Aceton, F. 272—276°). (J. org. Chemistry 11. 823—48. Nov. 1946. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania.) 132.3950

L. Blunsky, E. Hardegger und H. L. Simon, *Über Steroide und Sexualhormone*. 122. Mitt. Über Δ<sup>2</sup>-Androsten-dion-(6.17) und Δ<sup>2</sup>-Cholestenon-(6). (121. vgl. PLATTNER, Helv. Chim. Acta 28. [1945.] 1660.) In Analogie zu der von LADENBURG, CHAKRAVORTY u. WALLIS (C. 1940. II. 1025) beschriebenen Darst. von Δ<sup>4</sup>-Cholestenon-6 (I) aus 3-Chlorcholestanon-6 (II) mit sd. Chinolin sollte aus 3-Chlor-androstandion-6.17 (III) das schon bekannte Δ<sup>4</sup>-Androstandion-6.17 (IV) leicht zugänglich sein. III konnte aus Δ<sup>5</sup>-3-Chlor-androstenon-17 (Darst. vgl. WALLIS u. FERNHOLZ, C. 1938. I. 2557) durch Nitrierung zu Δ<sup>5</sup>-3-Chlor-6-nitroandrostenon-17 u. nachfolgende Red. leicht erhalten werden. Beim Kochen von III mit Chinolin entstand ein einfach ungesätt. Diketon C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> (V), das von IV verschieden, dagegen ident. war mit dem von BUTENANDT u. SURANYI (C. 1942. II. 781) aus 3-Bromandrostandion-6.17 in gleicher Weise erhaltenen Androstandion-6.17. V zeigt eine UV-Absorptionsbande bei 285—300 mμ, log ε = 2,05, entsprechend zwei isolierten Ketogruppen u. wird von verd. Säuren u. Alkalien bei kurzem Erhitzen nicht verändert. — Die dadurch veranlaßte Nachprüfung der Angaben von LADENBURG u. Mitarbeitern ergab, daß die aus II mit sd. Chinolin entstehende Verb. nicht I, sondern das isomere Δ<sup>2</sup>-Cholestenon-6 ist, denn sie liefert bei der Oxydation mit O<sub>3</sub> oder KMnO<sub>4</sub> die 6-Oxo-cholestan-2 || 3-disäure u. bei der Red. nach WOLFF-KISHNER das Neo-cholesten, das durch Überführung in das 2.3-Oxyd u. durch Abbau zu der von WINDAUS u. UBRIG beschriebenen Cholestan-2 || 3-disäure identifiziert wurde. Aus Analogiegründen muß V das Δ<sup>2</sup>-Androstandion-6.17 sein.

Versuche: Δ<sup>5</sup>-3-Chlor-6-nitro-androstenon-17, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>NCl, aus Δ<sup>5</sup>-3-Chlor-androstenon-17 mit konz. HNO<sub>3</sub> in Eisessig bei Zimmertemp., kryst. aus CH<sub>3</sub>OH, F. 189 bis 190°. — 3-Chlor-androstandion-6.17 (III), C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus vorst. durch Red. mit Zn-Staub in Eisessig, umkryst. aus CH<sub>3</sub>OH, F. 210—211°; Diowim, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 214—217°. — Δ<sup>2</sup>-Androstandion-6.17 (V), C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, aus III durch 1std. Kochen mit Chinolin, aus Essigester-Hexan kryst., F. 190—192°, [α]<sub>D</sub> = +123° (in Chlf.); V bleibt unverändert bei 20 Min. Kochen mit 0,12n wss.-methanol. HCl u. bei 30 Min. Kochen mit 5% ig. methanol. KOH. — Δ<sup>2</sup>-Cholestenon-6 (VI), C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O, aus 3-Chlor-cholestanon-6 (II) oder 3-Brom-cholestanon-6 mit sd. Chinolin oder mit Kollidin (8 Std. bei 250°), aus A.

kryst., F. 105—106°,  $[\alpha]_D = +30^\circ; +27^\circ; +26,5^\circ$  in Chlf., zeigt bei 285—300  $\mu$  eine Absorptionsbande,  $\log \epsilon = 1,7$ , gibt mit Tetranitromethan Gelbfärbung; *Oxim*, F. 185 bis 186°. — **VI** entsteht auch aus dem zu **II** am C<sub>3</sub> epimeren *3-Chlor-cholestanon-6*. — *6-Ketocholestan-2 || 3-disäure-dimethylester*, C<sub>20</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub>, aus **VI** in schlechter Ausbeute mit KMnO<sub>4</sub> in Aceton, besser mit O<sub>3</sub> in Eisessig, Zers. mit W., Nachoxydation mit CrO<sub>3</sub>, u. Veresterung, nach chromatograph. Reinigung Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH, F. 109°. — *Neocholesten*, C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>, aus **VI** mit Hydrazinhydrat u. Na-Alkoholat im Bombenrohr, aus Ae.—A., Krystalle vom F. 65—67°,  $[\alpha]_D = +67^\circ$  (in Chlf.), liefert mit Benzopersäure in Chlf. das *Oxyd* C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O, F. 103—104°,  $[\alpha]_D = +36^\circ$  (Chlf.), u. mit O<sub>3</sub> die *Cholestan-2 || 3-disäure*, F. u. Misch-F. 195—197°. (Helv. chim. Acta 29. 199—204. 1/2. 1946. Zürich, Eidgen. TH, Organ.-chem. Labor.) 356.4000

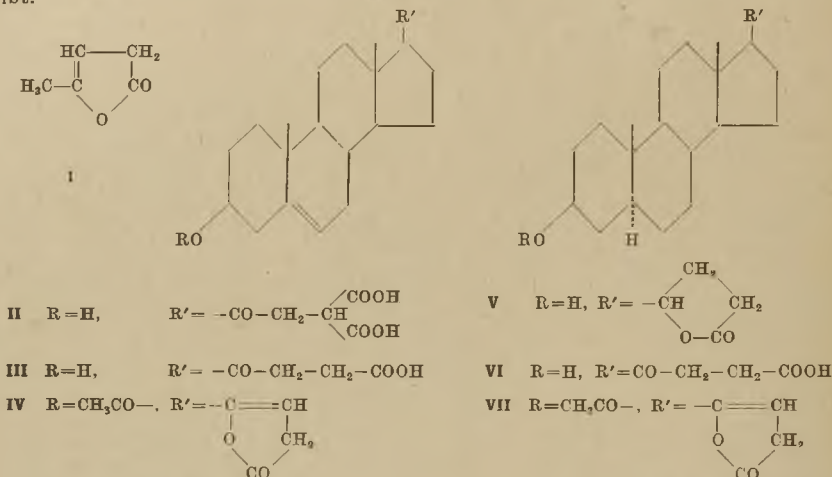
**L. Ruzicka, Pl. A. Plattner, H. Heusser und O. Ernst, Über Steroide und Sexualhormone.** 123. Mitt. *Synthetische Versuche in der Periplogenin–Strophanthidin-Reihe.* (122. vgl. vorst. Ref.) *Periplogenin (I)* u. *Strophanthidin* wird im Ring A u. B die Konfiguration von *3- $\alpha$ -Oxykoprostan*derivv. zugeschrieben. Da manche Rkk. damit schlecht erklärt werden, wurde versucht, ähnliche Aglykone synthet. aufzubauen, um sie mit den Abbauprod. vergleichen zu können. Aus  $\Delta^5$ -*3 $\beta$ -21-Diacetoxy-20-oxopregnen (II)* entstehen mit Benzopersäure 2 isomere *5.6-Oxyde*, die getrennt wurden u. deren ster. Zuordnung auf Grund des opt. Drehungsvermögens möglich ist. Katalyt. Hydrierung des  $\alpha$ -Oxyds lieferte isomere *3 $\beta$ -21-Diacetoxy-5.20-oxyallopregnane*, aus denen durch CrO<sub>3</sub>-Oxydation das einheitliche *3 $\beta$ -21-Diacetoxy-5-oxo-20-oxoallopregnan (III)* bereitet wird. **III** wird mit Bromessigester u. Zn nach REFORMATZKY in  $\beta'$ -*(3 $\beta$ -Acetoxy-5-ox $\alpha$ tytioallocholanyl-17)- $\Delta^{\alpha'}$ - $\beta'$ -butenolid (IV)* übergeführt, das bei saurer Verseifung das  $\beta'$ -*(3 $\beta$ -5-Dioxy $\alpha$ tioallocholanyl-17)- $\Delta^{\alpha'}$ - $\beta'$ -butenolid (V)* liefert. **V** sollte mit *14-Desoxyperiplogenin* oder einem C<sub>3</sub>- bzw. C<sub>5</sub>-Stereoisomeren davon ident. sein.



Versuche: *3 $\beta$ -21-Diacetoxy-5.6 $\alpha$ -oxido-20-oxoallopregnan (VI)*, C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>, u. *3 $\beta$ -21-Diacetoxy-5.6 $\beta$ -oxido-20-oxo-pregnan (VII)*, C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>, aus  $\Delta^5$ -*3 $\beta$ -21-Diacetoxy-20-oxopregnen* mit Benzopersäure in Chlf.; Rohprod. 82% **VI** u. 18% **VII**, daraus durch Krystallisation aus Eisessig **VI**, Nadeln vom F. 180—182°,  $[\alpha]_D^{22} = +22,8^\circ; +22,3^\circ$  (in Chlf.); aus den Mutterlaugen durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> **VII**, aus A. kryst., F. 160—160,5°,  $[\alpha]_D^{22} = +70,5^\circ$  (in Chlf.). — *3 $\beta$ -20.21-Triacetoxy-5-oxyallopregnan*, C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>7</sub>, aus **VI** mit H<sub>2</sub> u. Pt in Eisessig, umkryst. aus CH<sub>3</sub>OH, u. Acetylierung, aus CH<sub>3</sub>OH, Krystalle vom F. 159 bis 159,5°,  $[\alpha]_D^{21} = +4,4^\circ$  (in Chlf.). — *3 $\beta$ -21-Diacetoxy-5-oxo-20-oxoallopregnan (III)*, C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>, aus dem rohen Hydrierungsprod. von **VI** mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig, nach chromatograph. Reinigung aus CH<sub>3</sub>OH umkryst., F. 172—173,5°,  $[\alpha]_D^{21} = +79,8^\circ; +82,3^\circ$  (c = 0,663; 1,019 in Chlf.). —  $\beta'$ -*(3 $\beta$ -Acetoxy-5-ox $\alpha$ tytioallocholanyl-17)- $\Delta^{\alpha'}$ - $\beta'$ -butenolid (IV)*, C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>, aus **III** mit Bromessigester u. Zn in Bzl.—Ac.—Dioxan u. Nachacetylieren des Rohprod., nach chromatograph. Reinigung aus CH<sub>3</sub>OH kryst., F. 229—234°  $[\alpha]_D^{20} = -10,3^\circ; -9,5^\circ$  (c = 0,774; 0,529 in Chlf.),  $\log \epsilon_{219}^{m\mu} = 4,3$ , LEGAL-Test positiv. —  $\beta'$ -*(3 $\beta$ -5-Dioxy $\alpha$ tioallocholanyl-17)- $\Delta^{\alpha'}$ - $\beta'$ -butenolid*, C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, aus **IV** mit 3,5% ig. methanol. HCl in 14 Stdn. bei Zimmertemp., aus CH<sub>3</sub>OH oder Essigester kryst., bei 230° Wasserabspaltung, dann F. 255—256°,  $[\alpha]_D^{17} = -13,2^\circ$  (in Chlf.), LEGAL-Test positiv. (Helv. chim. Acta 29. 248—52. 1/2. 1946. Zürich, Eidgen. TH, Organ.-chem. Labor.) 356.4000

**Pl. A. Plattner, H. Heusser und W. Oeschger, Über Steroide und Sexualhormone.** 124. Mitt. *Steroidverbindungen vom Typus des  $\alpha$ -Angelicalactons.* (123. vgl. vorst. Ref.) Das  $\alpha$ -*Angelicalacton (I)* ähnelt in manchen Eigg. den Digitalisaglykonen; es besitzt auch geringe Herzwirksamkeit. Vff. synthetisieren deshalb Verbv., die einen Stereoidrest statt der CH<sub>2</sub>-Gruppe in **I** enthalten.  $\Delta^5$ -*3 $\beta$ -Oxy-20-oxo-21-brompregnen* wurde mit Na-

Malonester umgesetzt u. das Reaktionsprod. zu ( $\Delta^5$ - $\beta$ -Oxy-20-oxopregnenyl-21)-malonsäure (II) verseift, die beim Schmelzen unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung in  $\gamma'$ -( $\Delta^5$ - $\beta$ -Oxyätiocololenyl-17)- $\gamma'$ -oxobuttersäure (III) übergeht. III liefert mit Acetanhydrid-Acetylchlorid unter Acetylierung u. Lactonisierung das  $\gamma'$ -( $\Delta^5$ - $\beta$ -Acetoxyätiocololenyl-17)- $\Delta\beta'$ - $\gamma'$ -butenolid (IV); die partielle Verseifung von IV zum  $\gamma'$ -( $\Delta^5$ - $\beta$ -Oxyätiocololenyl-17)- $\Delta\beta'$ - $\gamma'$ -butenolid ist nicht möglich. III liefert bei vollständiger Hydrierung das gesätt.  $\gamma'$ -( $\beta$ -Oxyätiocololenyl-17)-butanolid (V); bei partieller Hydrierung des Methylesters von III u. Verseifung erhält man die  $\gamma'$ -( $\beta$ -Oxyätiocololenyl-17)- $\gamma'$ -oxobuttersäure (VI), die wie III lactonisiert werden kann u. das  $\gamma'$ -( $\beta$ -Acetoxyätiocololenyl-17)- $\Delta\beta'$ - $\gamma'$ -butenolid (VII) ergibt.



Versuche: ( $\Delta^5$ - $\beta$ -Oxy-20-oxopregnenyl-21)-malonsäure (II), C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>, aus  $\Delta^5$ - $\beta$ -Oxy-20-oxo-21-brompregnen durch 3std. Kochen mit Na-Malonester in Bzl. u. anschließende Verseifung mit methanol. KOH, F. 245—246°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>16</sup> = +34,0°; Dimethylester, C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>, aus II mit Diazomethan, F. 117°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +34,7° (A.). —  $\gamma'$ -( $\Delta^5$ - $\beta$ -Oxyätiocololenyl-17)- $\gamma'$ -oxobuttersäure (III), C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>, aus II durch 15-min. Erhitzen auf 250—260° im Vakuum, F. 243—243,5°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +45,5° (in A.); — Methyl ester (IIIa), F. 117—118°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +43,8° (A.); Methyl esteracetat (IIIb), aus vorst. mit Acetanhydrid in Pyridin, F. 142,5—143,5°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +44,5°. —  $\gamma'$ -( $\Delta^5$ - $\beta$ -Acetoxyätiocololenyl-17)- $\Delta\beta'$ - $\gamma'$ -butenolid (IV), C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>, aus III mit Acetanhydrid + 0,1% Acetylchlorid durch 1½ Std. Erhitzen auf 100°, aus CH<sub>3</sub>OH kryst., F. 172—175°, nach chromatograph. Reinigung Nadeln vom F. 185—187°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>16</sup> = -40,1° (A.), bleibt beim Erhitzen mit Trimethylamin auf 90° unverändert, liefert bei saurer oder alkal. Verseifung III zurück (neben Ausgangsmaterial). —  $\gamma'$ -( $\beta$ -Oxyätiocololenyl-17)-butanolid (V), C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>; aus III mit H<sub>2</sub> u. Pt in Eisessig, aus Ae. Blättchen, F. 246—246,5° ( $\alpha$ )<sub>D</sub><sup>20</sup> = -21,9° (A.); Acetat, C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>, F. 203—204°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -23,0° (A.). —  $\gamma'$ -( $\beta$ -Oxyätiocololenyl-17)- $\gamma'$ -oxo-buttersäure (VI), C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>, aus III mit Pt u. 1,1 Mol H<sub>2</sub> in Eisessig, in schlechter Ausbeute, aus A.—Ae. Krystalle, F. 252—254°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +67,1° (A.). —  $\gamma'$ -( $\beta$ -Acetoxyätiocololenyl-17)- $\gamma'$ -oxobuttersäuremethyl ester, C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>, aus IIIb wie vorst., nach chromatograph. Reinigung aus A. Nadeln, F. 120—122°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +69,0° (A.). —  $\gamma'$ -( $\beta$ -Oxyätiocololenyl-17)- $\gamma'$ -oxobuttersäuremethyl ester, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>, aus IIIa mit H<sub>2</sub> u. Pd-CaCO<sub>3</sub> in Essigester, aus A. Nadeln, F. 140—143°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +66,8 (A.), liefert bei alkal. Verseifung VI in guter Ausbeute. —  $\gamma'$ -( $\beta$ -Acetoxyätiocololenyl-17)- $\Delta\beta'$ - $\gamma'$ -butenolid (VII), C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>, aus VI wie bei IV beschrieben, umkryst. aus CH<sub>3</sub>OH, F. 195—197°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +31,1° (A.), liefert bei der Ozonisation nur saure, nicht kryst. Bestandteile. (Helv. chim. Acta 29. 253—258. 1/2. 1946. Zürich, TH.) 356.4000

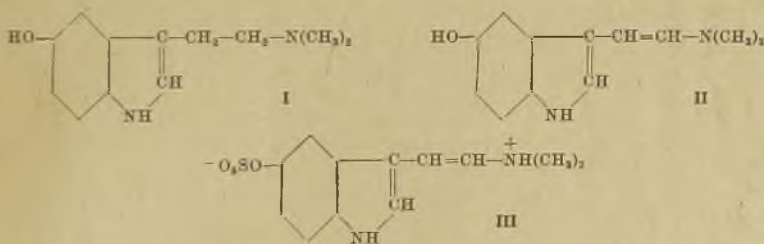
T. A. Geissman und Vsevolod Tulagin, Einige Bemerkungen über die Struktur von Limonin. Limonin ist ein lactonartiger Bitterstoff, der aus Citruspflanzen gewonnen wird. Verss. zur Methylierung mit Diazomethan oder Dimethylsulfat schlugen fehl. Von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird Limonin nicht angegriffen. Durch CrO<sub>3</sub> u. HNO<sub>3</sub> wird es in amorphe Körper umgewandelt. Bei der alkal. Oxydation mit K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> entsteht Limoninsäure, die in den Methyl ester übergeführt wurde. Die Alkalischmelze macht aus der Säure 0,6 Mol Aceton, aus Limonin selbst 0,88 Mol Aceton frei. — Red. mit HJ liefert 2 kryst. Prodd., nämlich

Citrolin u. geringe Mengen Desoxylimonin. Von beiden steht die Summenformel nicht einwandfrei fest. Sie haben den gleichen F., aber ihre Mischung zeigt Schmelzpunktdepression. Citrolin spaltet Aceton schon beim Erhitzen mit wss. Alkali ab. — Auf Grund dieser u. von anderer Seite gemachter Beobachtungen bemühen sich die Vff., eine Teilstrukturformel für Limonin aufzustellen.

Versuche: *Limonin*, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>, durch Extraktion von mit W. u. Bzl. vorbehandelten Orangen mit Eisessig, Krystalle aus Essigsäure, F. 302—305°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = —123°. — *Limonilsäure*, C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>9</sub>, durch 1std. Erwärmen des vorigen mit K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> in Ggw. von NaOH u. anschließendes Ansäuern mit HCl, Krystalle aus wss. Methanol, F. 292—293° Zers., [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +109°. — *Limonilsäuremethylester*, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>, aus der vorigen u. Diazomethan, Krystalle aus Methanol, F. 217—218°. — *Citrolin*, C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> oder C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>, durch 2std. Erhitzen von Limonin mit HJ in Ggw. von rotem P u. Eisessig, weiße Nadeln aus Aceton + Methanol, F. 305°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = —120° (Aceton). — *Desorylimonin*, C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> oder C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>, bei der vorigen Rk., F. 305°, Misch-F. mit Citrolin 260—270°. (J. org. Chemistry 11. 760—769. Nov. 1946. Los Angeles, Calif., Univ. of California.) 132.4080

A. Bailey, *Flüchtige Hydrierungsprodukte des Lignins*. Darst. von Butanollignin aus Western Hemlock. Die Hydrierung erfolgt bei Ggw. von Cu-Chromit bzw. RANEY-Ni, letzteres gibt andere Prodd. u. bessere Ausbeuten. Der Vgl. von Butanol, Dioxan u. W. zeigt, daß vom Lösungsm. Art u. Ausbeute der entstehenden Hydrierungsprodd. abhängen. Am besten erfolgt die Hydrierung über RANEY-Ni in wasserfreiem Butanol, dicht unter dessen krit. Temp. u. bei möglichst hohem Druck. Die unterhalb 117° sd. Fraktion der Hydrierungsprodd. besteht aus 17,9% W., 0,6% 2,3-Dimethylbutan, 0,2% Methylalkohol, 1,2% Tetrahydrofurfurylalkohol, 0,3% A., 1,0% 2,2-Dimethylbutanol, 1,2% sek. Butanol, 0,3% Methylisopropylcarbinol. Trennung u. Best. durch mehrfache Dest. an Kolonnen mit 40 bzw. 60 Böden. Der auffallend niedrige Wert für Methanol wird durch das Auftreten von Methylverb. verursacht. D r A. entsteht aus β-Athyl-α-methylacrolein. Durch Isolierung von Tetrahydrofurfurylalkohol wurde das Vorliegen von Furanringen im Lignin nachgewiesen. Vgl. FREUDENBERG (C. 1937. I. 3342). (J. Amer. chem. Soc. 65. 1165—1168. Juni 1943. Seattle, Washington.) 166.4080

V. Deulofeu und Enrique Duprat, *Die basischen Bestandteile des Giftes einiger südamerikanischer Kröten*. Vff. haben die bas. Bestandteile des Giftes von Bufo chilensis, B. crucifer, B. spinulosus, B. paracnemis u. B. arenarum untersucht. Außer Adrenalin enthalten die getrockneten Gifte u. die Krötenhaut im allg. die Indolderiv. *Bufotenin* (I), *Dehydrobufotenin* (II) u. *Bufothionin* (III). Bufotenidin konnte dagegen nirgends festgestellt werden. Die Untersuchungsmeth. von WIELAND, HESSE u. HÜTTEL (C. 1936. II. 3307) wurde in modifizierter Form angewandt. Aus dem getrockneten Gift konnte III nicht isoliert werden, bei der Unters. der Krötenhaut wird Adrenalin durch den Isolierungs-



prozeß zerstört. — *Bufoteninflavianat*, rote Nadeln aus W., F. 131—133°; *Bufotenindipikrat*, rote Krystalle, F. 174°; *Bufoteninmonopikrat*, gelbe Krystalle, F. 180°. — *Dehydrobufoteninpicrat*, aus A. gelbe Krystalle, F. 187°, aus 50% ig. A. ungenauer F. 147 bis 150°; *Dehydrobufoteninhydrochlorid*, F. 244°. — *Bufothionin* (III), Prismen, F. 250°, wird ab 240° dunkel. (J. biol. Chemistry 153. 459—63. Mai 1944. Buenos Aires, Fac. de Med.) 218.4080

P. Karrer und E. Jucker, *Die Konstitution des „574-Chromogens“ oder Hepaxanthins aus Lebertran*. Aus Fischleberölen trennten KARRER u. MORF (Helv. chim. Acta 16. [1933.] 625) bei der Gewinnung von *Vitamin A* (I) eine „α-Fraktion“ ab, die später *Hepaxanthin* (II) (vgl. EULER, KARRER u. ZUBRIS, Helv. chim. Acta 17. [1934.] 24) genannt wurde. Durch Oxydation von I mit Phthalmonpersäure in absol. Ae. bei 20° in 20 Std. wurde nach chromatograph. Reinigung II nunmehr partialsynthet. gewonnen. Es ist ein hellgelbes zähfl. Öl der Zus. C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, offenbar das *Epoxyd* von I. Diese Konst. macht auch die

spektralen Erscheinungen bei der Rk. mit  $\text{SbCl}_3$  verständlich; es findet rasche Abgabe des epoxyd. Sauerstoffs statt, so daß bald die aus Vitamin A mit  $\text{SbCl}_3$  entstehende Bande bei  $620 \text{ m}\mu$  auftritt. (Helv. chim. Acta 28. 717—22. 15/6. 1945. Zürich, Univ.) 173.4080

Cla Christoffel, Über Acylderivate von Aminosäuren. Zürich: Orell Füssli. 1946. (58 S.) 8° Phil. F. II. Sekt., Diss.

Emil Dreher, Chemistry of Synthetic Substances. New York: Philosophical Libr. 1944. (103 S.) \$ 3,00.  
Ulrich Eggers, Über die Tiefenwirkung und Regenerierung der Chromsäureelektrolyte. Versuche zur Synthese und Umsetzung von Nitroverbindungen. (49 gez. Bl. m.eingekl. graph. Darst.) 4° (Maschinenschr.) Jena, Math.-naturwiss. F., Diss. v. 26/1. 46.

Willy Fatzer, Beziehungen zwischen den verschiedenen Verbindungsklassen, welche das Chromanringgefüge enthalten. Basel: Birkhäuser. 1945. (26 S.) gr. 8° Zürich, Phil. F. II. Sekt., Diss.

Richter-Anschütz, The Chemistry of the Carbon Compounds. Vol. III. The Aromatic Compounds. 3rd Engl. ed., based upon the twelfth German ed. Transl. by A. J. Mee. New York: Elsevier Pub. Co. 1946. (XVIII + 794 S.) \$ 15,00.

Jürg Heinrich Rutsemann, Untersuchungen über Carotinoide. Zürich: Schwarzenbach. 1946. (55 S.) 8° Zürich, Phil. F. II. Sekt., Diss.

Arnold Weissberger, Physical Methods of Organic Chemistry. Vol. I Technique of Organic Chemistry. New York: Interscience Pub. 1945. (VII + 736 S.) \$ 8,50.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

### E<sub>2</sub>. Enzymologie. Gärung.

W. J. Dann und Philip Handler, *Der Nicotinsäure- und Coenzymgehalt der Gewebe von normalen und blacktongue-Hunden*. Nachprüfung der Unterss. von KOHN u. Mitarb. (vgl. C. 1940. I. 1862). Bestimmt wurden die Coenzyme I u. II nach dem Vorgehen von KOHN (vgl. C. 1939. I. 4215) freie u. gebundene Nicotinsäure wurden nach DANN u. HANDLER (vgl. C. 1942. I. 521) bestimmt. Die blacktongue-Hunde wurden 24 Stdn. vor dem erwarteten Tode entblutet. Gegenüber den bei n. Hunden gefundenen Werten war der Geh. an Coenzym I u. II in der Leber u. weniger deutlich im Muskel der blacktongue-Hunde erniedrigt. In den Nieren war keine Veränderung feststellbar. In der Leber lagen ca. 50%, im Muskel ca. 20% der Gesamtnicotinsäure ungebunden vor. In der Nierenrinde wurde keine ungebundene Nicotinsäure nachgewiesen. Ähnlich lagen die Verhältnisse bei den Blacktongue-Hunden, nur war der Wert der ungebundenen Nicotinsäure weniger sicher zu bestimmen. Die stärkste Abnahme betraf die gebundene Fraktion der Nicotinsäure in der Leber (Senkung bis auf 66% des n.), vorwiegend bedingt durch die Abnahme der gebundenen Nicotinsäure (auf 42% des n.), während die ungebundene Nicotinsäure nur auf 93% der Norm abnahm. Nicotinsäurezulagen von 20 mg täglich subcutan während 2 Monaten verabreicht, beeinflussen den Coenzym- u. Nicotinsäuregehalt der Gewebe n. Hunde nicht. (J. Nutrit. 22. 409—14. 10/10. 1941. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med., Dep. of Physiol. and Pharmacol.) 120.4210

Dorothy B. Mundell, *Plasmacholinesterase bei männlichen und weiblichen Ratten*. In Verss. mit Acetylcholin, Benzoylcholin u. Acetylmethylcholin als Substrat wird gezeigt, daß die höhere Cholinesterasewirksamkeit des Blutes erwachsener weiblicher Ratten gegenüber dem Blut infantiler weiblicher oder erwachsener männlicher Ratten im wesentlichen auf einem erhöhten Geh. an Pseudocholinesterase beruht. (Nature [London] 153. 557—58. 6/5. 1944. Toronto, Univ., Bantin and Best Dep. of Med. Res.) 120.4210

K. V. Giri und K. L. Shourie, *Serumphosphataseaktivität bei Ratten unter in verschiedener Weise ergänzter südindischer Armendiät*. Phosphatasebestimmungen nach BODANSKY, wobei zur Erzielung opt. Phosphataseaktivität 0,01 mol.  $\text{MgCl}_2$  zugesetzt wurde. Es zeigte sich, daß nach Mg-Zusatz durch Lagerung des Serums bei 0° keine Steigerung der Phosphataseaktivität stattfand, wie es ohne diesen Zusatz der Fall war. Zulage von Ca-Lactat zur „südind. Armendiät“, die vorwiegend aus Reis u. Hülsenfrüchten besteht, senkte die Serumphosphataseaktivität, während Zulage von Fett sie deutlich erhöhte. (Indian J. med. Res. 27. 153—58. Juli 1939. Coonoor, S. India, I. R. F. A. Nutrition Res. Labor.) 120.4210

Marie P. Löhnis, *Sind hautbildende Hefen befähigt, elementaren Stickstoff zu assimilieren?* Nachprüfung der Unterss. von FREI (vgl. Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh. 104. [1942.] 289; vgl. auch C. 1942. II. 1584). In Verss. mit Pichia membranaefaciens, Mycoderma vini, Schizosaccharomyces pombe u. Saccharomyces cerevisiae konnte keine Assimilation atmosphär. N nachgewiesen werden. Eine Erklärung für die abweichenden Befunden von FREI konnte nicht aufgefunden werden. (Antonie van Leeuwenhoek 9. 133—42. 1943. Wageningen, Labor. voor Microbiologie.) 120.4270.

E. J. Conway und E. O'Malley, *Natur des Kationenaustausches während kurzfristiger Hefegärung*. Während der Zuckervergärung durch Hefe wird aus der Umgebungsfl. K

(oder in Abwesenheit von K auch  $\text{NH}_4$ -Ion) von den Zellen aufgenommen u. gegen Ende der Gärung wieder abgegeben. Frühere Erklärungsverss. (vgl. C. 1943. II. 1372) werden revidiert. Es wird nunmehr angenommen, daß das K im Austausch gegen aus Brenztraubensäure oder Phosphorbrenztraubensäure stammende H-Ionen in die Zellen eindringt. Dafür spricht, daß die Veränderungen des K, des  $\text{pH}$  u. der Ketonkörper parallel verlaufen, daß ferner die Bewegung unterdrückt wird, wenn durch Fluorid oder Jodacetat die Bldg. von Brenztraubensäure unterdrückt wird, sowie, daß Zusatz von Cyanid oder Arsenat ohne Einfl. bleibt. Daß es sich bei dem Austausch von K- u. H-Ionen um einen Vorgang zur Herstellung des Ionengleichgewichts handelt, wird weiter dadurch klar, daß beim Fehlen von K in der Außenfl. bei Zusatz von Glucose K aus den Zellen reichlich austritt. Schließlich nimmt bei  $\text{pH}$  2,0—5,0 u. relativ geringem K-Geh. der Außenfl. die K-Aufnahme durch die Zellen mit steigendem  $\text{pH}$  zu. (Nature [London] 153. 555—56. 6/5. 1944. Dublin, Univ., Coll., Biochem. Dep.) 120.4270

### E<sub>3</sub>. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

**Michael Doudoroff**, *Versuche über die Anpassung von Escherichia coli an Natriumchlorid*. Die Ergebnisse des Vf. hinsichtlich der Anpassung verschied. Wasserbakterien an erhöhten NaCl-Geh. des Kulturmediums stimmen im wesentlichen mit Angaben der Literatur überein. Die folgenden Unterss. wurden an Laboratoriums-Colistamm durchgeführt. Der Einfl. von NaCl, der durch Zählung der lebenden Keime im Verdünnungsverf. ermittelt wurde, war wesentlich abhängig vom  $\text{pH}$ . Er änderte sich zwischen  $\text{pH}$  7,0 u. 8,0 nicht. Es wurde deshalb mit Zusatz neutralen Phosphatpuffers gearbeitet, da hier die Pufferkapazität größer ist als bei  $\text{pH} = 8,0$ . Die Lebensfähigkeit gegenüber 6 oder 7% NaCl wurde begünstigt, wenn der Geh. der Nährböden an Hefeautolysat gleichzeitig herabgesetzt wurde. Dies ist nicht auf die osmot. Wrkg. des Hefeextraktes zurückzuführen. Belüftung durch Röhren nach der Verimpfung auf salzhaltige Nährböden begünstigte ebenfalls das Überleben. Es wurde daher grundsätzlich 10 Sek. nach der Beimpfung kräftig gerührt. Bei Einhaltung einer Standarduntersuchungstechnik konnten reproduzierbare Resultate erhalten werden. Der Prozentsatz überlebender Bakterien ist unter der Voraussetzung, daß diese vorher in Frischwasser kultiviert wurden, von dem Salzgeh. des Nährbodens, auf den sie verimpft werden, abhängig. Die Adaptation findet am leichtesten während des stationären Stadiums des Wachstums der Ausgangskultur u. weniger leicht in dem logarithm. Anfangsstadium ihres Wachstums statt. Langsame Steigerung der Salzkonz. erhöhte die Ausbeute an überlebenden Bakterien gegenüber plötzlicher Einsaat in hohe Salzkonzentration. Die Unterss. sprechen dafür, daß es sich dabei um eine Adaptation u. nicht um eine Selektion unempfindlicher Keime handelt, denn es finden keine Teilungen während der Exposition statt, u. es erweist sich die Dauer der Einwrkg. der einzelnen Salzkonz. als sehr wesentlich für den Erfolg. Opt. Akklimationisation wird mit einer Konzentrationssteigerung um 1,5% NaCl erreicht, während kleine Konzentrationsintervalle nicht ausreichend, größere schädlich sind. Alte Kulturen lassen sich nicht so leicht akklimationisieren als frische in den frühen Stadien stationären Wachstums. Höhere Temp. begünstigt die Akklimationisation. Die erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber hohen NaCl-Konz. verschwindet kurz nachdem die Bakterien wieder in frisches W. zurückverbracht werden. Die Reproduktionsfähigkeit der Bakterien in ungünstiger Umgebung wächst mit der Zeitdauer der Exposition. Das diesbzgl. erreichbare Optimum war abhängig vom Salzgeh. des Mediums, dem Alter der Bakterienkultur u. der Meth. der Akklimationisation. Letztere erfolgte bei höherer Temp. in größerem Ausmaß. Auch die Reproduktionsfähigkeit in Ggw. hoher Salzkonz. ging beim Rückverbringen in reines W. rasch verloren. In Subkulturen in Ggw. hoher Salzkonz. teilten sich zwar alle akklimationisierten Zellen, eine weitere Akklimationisation fand jedoch nicht statt. Das Wachstum in Salzlsgg. war jedoch stets geringer als in reinem W., auch die Morphologie der Bakterien wurde verändert. Es wird nach den Verss. geschlossen, daß die Rk. der Bakterien gegenüber erhöhter Salzkonz. einerseits durch Selektion, andererseits durch Adaptation zu erklären ist. (J. gen. Physiol. 23. 585—611. 20/5. 1940. Pacific Grove, Cal., Stanford Univ., Hopkins Marine Station.) 120.4310

**W. D. B. Read, Jemadar Gurkirpal Singh, S. C. Seal und S. Bose**, *Wachstum und Überleben von Vibrio Cholerae mit besonderer Berücksichtigung des Wachstums und des Überlebens in Wasser*. In Abwesenheit einer gewissen Menge Salz (künstliches Seewasser) ist auch bei ausreichendem Angebot an organ. Material (Pepton) weder Wachstum noch Überleben möglich. Bei entsprechendem Salzangebot genügt Pepton 1:500000 für das Wachstum. Die erforderliche Salzmenge sinkt mit zunehmendem Angebot an organ. Material. Weder NaCl, noch  $\text{MgCl}_2$ , KCl oder  $\text{MgSO}_4$  zeigte eine bes. spezif. Wirkung.

Das dem Seewasser ähnliche Gemisch hatte jedoch eine bessere Wrkg. als die einzelnen Salze.  $MgSO_4$  zeigte keine Wachstumswrkg. u. war in Konz. höher als 1% rasch abtötend. Wachstum war ferner in 1:50000 Pepton bei  $pH$  7,8 in Ggw. von 0,5% Seesalz bei 0,0003%  $Na_2S$  möglich, während bei 0,1% Seesalz 0,00003%  $Na_2S$  ausreichend waren. Variation des Geh. an organ. Material hatte geringeren Einfl., geringere Konz. als 1:500000 ermöglichten jedoch kein Wachstum. Volles Wachstum erfolgte in 1%ig. Pepton mit 1% NaCl bei  $pH$  6,0—9,4. Bei 1:50000 Pepton + 2% Seesalz war das Ergebnis ähnlich. Mit Ausnahme gewisser inagglutinabler Vibriionen beeinflussen gleichzeitig vorhandene andere Organismen Wachstum u. Überleben innerhalb 5 Tagen nicht. Vgl. der Verhältnisse in natürlichen ind. Wässern ergab Parallelität zwischen Salzgeh. u. Geh. an organ. Material (Pepton) einerseits u. Trockenrückstand u. Permanganatwert der natürlichen Wässer andererseits. Die Wachstumsmöglichkeiten fanden sich in vielen der untersuchten Proben. (Indian J. med. Res. 27. 1—40. Juli 1939. Kasauli, Indian Res. Fund. Assoc., Central Res. Inst.)

120.4310

C. H. Boissevain, *Wachstumsförderung des Tuberkelbacillus durch Serumalbumin*. Durch die Unters. des Vf. konnte gezeigt werden, daß kryst. Pferde-Serumalbumin außerordentlich günstig das Wachstum von Tuberkelbacillen in synthet. Medien beeinflusst, während das entsprechende Globulin vollkommen unwirksam war. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 44. 110—112. Mai 1940. Colorado Springs, Colo., Found. for Tuberculosis)

160.4310

H. G. Kolloff, A. P. Wyss, R. E. Himelick und F. Mantele, *Keimtötende Wirksamkeit einiger quaternärer Ammoniumsalze*. Es wurde eine Reihe quaternärer Basen aus  $\alpha$ -Picolin (I) u.  $\gamma$ -Picolin (II) hergestellt u. ihre keimtötende Wirksamkeit gegenüber Staphylococcus aureus mit der der entsprechenden von Pyridin (III) abgeleiteten quaternären Basen verglichen. Die untersuchten Verb. waren folgende: *Dodecyl-I-chlorid*, F. 94,5 bis 95,5, *Dodecyl-I-bromid*, F. 123—124°, *Dodecyl-I-jodid*, F. 130—131°, *Tetradecyl-I-chlorid*, *Tetradecyl-I-bromid*, F. 125—126°, *Tetradecyl-I-jodid*, F. 130—131°, *Hexadecyl-I-chlorid*, *Hexadecyl-I-bromid*, F. 123,5—124,5°, *Hexadecyl-I-jodid*, F. 119—120°, *Dodecyl-II-chlorid*, F. 61—63°, *Dodecyl-II-bromid*, F. 66—67°, *Dodecyl-II-jodid*, F. 61,5 bis 62°, *Tetradecyl-II-chlorid*, F. 73—74°, *Tetradecyl-II-bromid*, F. 79—80°, *Tetradecyl-II-jodid*, F. 74—75°, *Hexadecyl-II-chlorid*, F. 81—82°, *Hexadecyl-II-bromid*, F. 84,5 bis 85,5°, *Hexadecyl-II-jodid* F. 67—68°. Die Substanzen waren in Verdünnungen von 1:10000 bis 1:50000 wirksam. Ein konstanter Einfl. der Methylgruppe in I u. II gegenüber den entsprechenden Verb. von III war nicht festzustellen. (J. Amer. pharmacol. Assoc., sci. Edit. 31. 51—53. Febr. 1942. Kalamazoo, Mich., Upjohn Camp., Res. Labor.)

120.4320

M. Delbrück, *Adsorption von Bakteriophagen unter verschiedenen physiologischen Bedingungen des Wirtes*. Die Adsorptionskonstante für einen Coliphagen ist in hohem Ausmaß von den physiol. Bedingungen, unter denen das Bacterium steht, abhängig. Sie kann ein Vielfaches der unter ungünstigen Bedingungen gewonnenen Größen ausmachen. Bei längerer Ausdehnung der Verss. bleibt ein gewisser Prozentsatz von Phagen unadsorbiert, auch wenn Sättigung der Bakterien mit Phagen ausgeschlossen wird. Es ist wahrscheinlich, daß es sich dabei um Phagen mit anderen Adsorptionseigg. handelt. Die Verss. von KRUEGER (vgl. J. gen. Physiol. 14. [1931.] 493) u. SCHLESINGER (vgl. Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 114. [1932.] 136 u. 149) werden diskutiert u. die Theorie von SMOLUCHOWSKI u. SCHLESINGER (vgl. Z. physik. Chem. 92. [1917.] 129) zu den Verss. in Beziehung gebracht. (J. gen. Physiol. 23. 631—642. 20/5. 1940. Pasadena, Cal., Inst. of Technol., William G. Kerckhoff Labor. of the Bio. Sci.)

120.4321

M. Delbrück, *Das Wachstum des Bakteriophagen und die Lysis des Wirtes*. (Vgl. vorst. Ref.) Verss. mit einem neuen Colistamm u. einem homologen Bakteriophagen. Es wurden zwei Wege der Lysis aufgedeckt, einer „von innen“ u. einer „von außen“. Lysis von innen erfolgt durch Infektion mit einem einzigen Phagen nach Teilung desselben bis zu einem Schwellenwert, bei dem unter Deformation der Zellwand Freisetzung des vermehrten Phagen erfolgt. Lysis von außen wird bewirkt durch Adsorption einer Schwellenmenge von Phagen von außen, wobei unter Dehnung u. Destruktion der Zellwand Entleerung des Zellinhaltes erfolgt. In beiden Fällen ist die beteiligte Phagenmenge gleich. Bei Einzelinfektion erfolgt nach einer gewissen Latenzzeit die Freisetzung von Phagen mit konstanter Geschwindigkeit, bis alle infizierten Bakterien der Lyse verfallen sind. Dies gilt nur, wenn die Bakterien von vornherein in großem Überschuß sind. Andernfalls wirkt multiple Adsorption dem erwarteten Resultat entgegen. (J. gen. Physiol. 23. 643—660. 20/5. 1940.)

120.4321



N. M. Maitra, *Über die Hemmung von individuellen Typen von Cholera-Bakteriophagen durch Vibrio-Extrakte.* (Vgl. Indian J. med. Res. 24. [1936.] 13.) Nach ihrer Hemmungswirkung auf 10 Phagentypen lassen sich Vibriostämme in 3 Gruppen teilen. Antisera gegen Vibrionen der einzelnen Gruppen heben zusammen mit dem Auftreten einer Präzipitink. die Hemmungswirkung der homologen Extrakte auf. Es wurden Immunsera gegen typ. Vertreter der einzelnen Gruppen (1617, Gruppe I, LINTONS Kohlenhydrat I; 603, Gruppe II, LINTONS Kohlenhydrat III; W832 Gruppe III, LINTONS Kohlenhydrat unbekannt u. W 880, Gruppe III, LINTONS Kohlenhydrat II) hergestellt u. untersucht. Gruppe I u. II präzipitierte sowohl mit Extrakt von Gruppe I wie auch von Gruppe II, während Antisera gegen Gruppe III nur mit Extrakt aus Gruppe III präzipitierte. Gruppe I u. II enthält demnach dieselbe „A“-Phagentypenhemmungssubstanz, während sie Gruppe III nicht enthält. Im allg. besteht Parallelität zwischen Phagenhemmung, Präzipitation u. „O“-Agglutination, wie Verss. an einer Reihe weiterer heterogener Stämme zeigen. Wenn ein Vibrio gegen alle 11 minus einen Phagen resistent gemacht wurde, so fiel er ebenso wie die gegen alle 11 Phagen resistent gemachten, durch Hemmungs- u. Präzipitintest in Gruppe II, mit Ausnahme von gegen 11 minus A resistenten. Hohe Phagenresistenz an u. für sich bedingt jedoch keine Umgruppierung. Resistenz u. Präzipitink. sind wohl beide auf einen gemeinsamen Faktor zurückzuführen, der zwar mit den LINTONSchen Polysacchariden verwandt, aber nicht mit ihnen ident. ist. (Indian J. med. Res. 27. 41 bis 49. Juli 1939. Shillong, Indian Res. Fund. Ass., Pasteur Inst. and Med. Res. Inst.) 120.4321

J. Bronfenrenner und S. Edward Sulkin, *Bakteriophagentherapie. I. Mitt. Wirkungen von Bakteriophagen auf cutane Staphylokokkenläsionen beim Kaninchen.* Kaninchen werden mit einem mäßig invasiven Staphylokokkenstamm nach Epilation intracutan injiziert. Die entstehenden Rkk. werden hinsichtlich ihrer Flächenausdehnung planimetr. verfolgt. Zur Behandlung diente ein in vitro komplette Lysis verursachender Phagenstamm. Beimischung von Phagen vor der Injektion schwächte die Hautrkk. wesentlich ab. Behandlung mit Phagenlg. angefeuchteten Verbänden bewirkte, sofern sie sofort nach der Injektion der Staphylokokken angewendet wurde, prim. eine erhebliche Verstärkung der Entzündungserscheinungen, war jedoch ebenso wie später einsetzende Behandlung mit Verbänden oder 24 Stdn. nach der Infektion durchgeführte Phageninjektion in den Herd selbst oder auch 24 Stdn. vor der Infektion vorgenommene intravenöse Phageninjektion ohne Einfl. auf den Ablauf der Erscheinungen. (J. infect. Diseases 65. 53—57. Juli/Aug. 1939. St. Louis, Miss., Washington Univ., School of Med., Dep. of Bacteriol. and Immunology.) 120.4321

J. Bronfenrenner und S. Edward Sulkin, *Bakteriophagentherapie. II. Mitt. Prophylaktische und therapeutische Wirkung von Bakteriophagen und von Antivirus bei experimentellen Infektionen des Auges.* (I. vgl. vorst. Ref.) In Verss. an Meerschweinchen u. Kaninchen kann gezeigt werden, daß weder vorangehende lokale Anwendung von Bakteriophagen oder Antivirus noch die 24 Stdn. nach der Infektion (intracorneal oder durch Injektion in die Vorderkammer) in Form von Instillationen u. Waschungen durchgeführte Behandlung mit Phagen oder Antivirus den Verlauf der Infektion des Auges mildert. Es werden im Gegenteil, wie in der vorst. Mitt., unter bestimmten Bedingungen Verschlimmerungen beobachtet. (J. infect. Diseases 65. 58—63. Juli/Aug. 1939.) 120.4321

J. Bronfenrenner und S. Edward Sulkin, *Bakteriophagentherapie. III. Mitt. Über die Natur der schädlichen Wirkung der lokalen Anwendung von Staphylokokkenbakteriophagen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Zu den Verss. dienten ein wenig, ein mäßig u. ein stark invasiver Staphylokokkenstamm. Aus dem hochinvasiven Stamm wurde nach DURAN-REYNALS (vgl. J. exp. Medicine 58. [1933.] 161) der „spreading factor“ durch 10 tägige Bebrütung einer Staphylokokkensuspension in dest. W. u. anschließende BERKEFELD-Filtration hergestellt. Zur Infektion werden die 3 verschied. invasiven Stämme intracutan benutzt, die Behandlung erfolgte mit Verbänden von Phagen, die auf den 3 verschied. Staphylokokkenstämmen gezüchtet worden waren. Es ergibt sich im allg. kein therapeut. Einfl., wohl aber mit dem auf dem hochinvasiven Staphylokokkenstamm gezüchteten Phagen eine Intensivierung der Entzündungserscheinungen. Ebenso wie letzterer wirkte auch der spreading factor. Ein analoges Ergebnis hatten die gleichen Verss. bei Augeninfektionen von Kaninchen u. Meerschweinchen. Es wird geschlossen, daß die Intensivierung der Entzündungserscheinungen durch Phagenbehandlung auf der Ggw. des spreading factor beruht. (J. infect. Diseases 65. 64—72. Juli/Aug. 1939.) 120.4321

S. A. Waksman, H. Christine Reilly, *Spezifische Eigenschaften von Stämmen und Bildung antibiotischer Substanzen. III. Mitt. Penicillium notatum-Chrysogenum-Gruppe.* Es wird hervorgehoben, daß ein Pilz mehr als eine antibiot. Substanz erzeugen kann

u. daß andererseits dieselbe Substanz von mehreren verschied. Pilzen erzeugt wird, was zu einer Verwirrung in der Nomenklatur führt. Bei Kultur verschied. Stämme von *Penicillium notatum* in verschied. Medien (CZAPEK-DOX mit verschied. Zusätzen sowohl im Oberflächen- wie im submersen Verf. oder auf Agar) wurde die Ausbeute an Penicillin bestimmt. Sie variiert beträchtlich u. die optimalen Bedingungen waren für verschied. Stämme keineswegs immer dieselben. (Proc. nat. Acad. Sci. India 1944. 99—105. Ref. nach Bull. of Hyg. 19. 962. Dez. 1944.) 120.4340

J. W. Bigger, *Die synergistische Wirkung von Penicillin und Sulfonamiden*. Die synergist. Wrkg. von *Penicillin* mit verschied. Sulfonamiden (*Sulfanilamid*, *Sulfapyridin* u. *Sulfathiazol*) wird in 8 verschied. Kulturmedien gegenüber *Staph. aureus* demonstriert. Verwendet wurden 10 verschied. Stämme von *Staph. aureus* u. *Strept. pyogenes*. (Lancet 1944. 142—144. Ref. nach Bull. of Hyg. 19. 963. Dez. 1944.) 120.4340

Dorothy Heilman und Wallace E. Herrell, *Die Art der Wirkung des Gramicidins*. *Gramicidin* (I) wirkt bactericid in kleinen Mengen für Gram-positive Bacterien, die in Gewebekulturmedien wachsen. *Gramicidin* u. *Tyrocidin* (II) setzen die Oberflächenspannung von wss. Lsgg. herab, in dieser Hinsicht ist II aktiver als I. Die Herabsetzung der Oberflächenspannung von I wird durch Zugabe organ. Lösungsmittel, wie Glycerin, die die Löslichkeit von I erhöhen, gefördert. Serum setzt die Wirksamkeit von II weniger herab als die von I. Die hämolyt. u. bactericiden Effekte von I werden durch Wärme zerstört, aber die Eig. der Oberflächenbeeinflussung ist wärmestabil. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 47. 480—84. Juni 1941. Rochester, Minn., Mayo clinic. Div. of med.) 160.4340

P. H. Katzman, E. E. Hays, C. K. Cain, J. J. van Wyk, F. J. Reithel, S. A. Thayer, E. A. Deisy, W. L. Gaby, C. J. Carrell, R. D. Muir, L. R. Jones and N. J. Wade, *Clavacin, eine antibiotische Substanz aus Aspergillus clavatus*. Beschreibung der Herst. u. Reinigungsmeth. von *Clavacin*; analyt., chem. u. physikal. Eigg. des kristallinen Materials u. einige seiner *Deriv.* werden dargelegt. Daraus ergibt sich die Identität mit *Patulin*. (J. biol. Chemistry 1944. 475—486. Ref. nach Bull. of Hyg. 19. 965. Dez. 1944.) 120.4340

Aram A. Krajian, *Eine neue Färbemethode für grampositive und gramnegative Organismen in Gefrierschnitten*. Gefrierschnitte werden mit Hämalaun gefärbt, mit Leitungswasser gewaschen u. in Säure-A. differenziert. Nach Waschen mit Leitungswasser Anwendung von :  $\text{CuSO}_4$  7,0,  $\text{ZnSO}_4$  4,0, W. ad 100,0 durch 3 Min.; Ersatz durch 3%ig. Brillantgrün, gelöst in dem Cu-Zn-Sulfatgemisch durch 5 Min.; Waschen mit W. u. Fixierung durch 5%ig. wss. Ammonnitrat durch 1 Min.; Waschen mit W. u. Färbung mit Carbofuchsin (ZIEHL-NIELSEN) durch 2 Min.; Waschen mit W. u. Anwendung von Dioxan durch 2 Min.; Überführung über Kreosotxyloil unter mehrmaligem Wechsel der Lsg. zwecks Differenzierung in Xylol u. Einbettung in Dammarharz. Ergebnis: Kerne blaurot, gram-positive Organismen blaugrün, gram-negative rot, Monilia u. Actinomyces brillantgrün, Negri-Körperchen sattrotp mit grünlischen Chromatinkörperchen. (Arch. Pathology 32. 825—827. Nov. 1941. Los Angeles, County Hosp., Dep. of Pathol.) 120.4360

William B. Nevius und Ada C. McGrath, *Dauer der Immunität gegen Diphtherie durch Toxin-Antitoxin und durch alaufgefälltes Toxoid*. Von 78 Schulkindern, die 3 mal 1 ccm Toxin-Antitoxin erhalten hatten u. die nach 12 Monaten im SCHICK-Test negativ waren, erwiesen sich 5 Jahre nach der Impfung noch 75 SCHICK-negativ. Von 72 nach einer Impfung mit 1 ccm alaufgefälltem Toxoid ebenfalls nach 12 Monaten SCHICK-negativen Kindern waren nach 5 Jahren nur noch 58 SCHICK-negativ. Es wird vorgeschlagen, die Impfung mit dem alaufgefällten Toxoid durch Verwendung von 2 mal 1 ccm intensiver zu gestalten u. den Erfolg durch den SCHICK-Test zu kontrollieren. Sobald diese positiv wird, wäre nachzuinjizieren. (Amer. J. Diseases Children 59. 1286—1270. Juni 1940. East Orange, N. J.) 120.4370

W. T. Rowlands und H. E. Harbour, *Brucella abortus-Lebendvaccinen des Handels*. Abgetötete Vaccinen haben sich zur Immunisierung gegen *Brucella abortus* als ungeeignet erwiesen. Bei Lebendvaccinen scheinen die Verhältnisse günstiger zu liegen. Die Erfolge dürften hier von dem Grade der Virulenz der verwendeten Lebendvaccinen abhängen. Leider existiert bisher keine offizielle Prüfungsvorschrift für derartige Vaccinen, während in Amerika schon eingehende Unters. vorliegen. An 8 Handelspräpp. wurde der Keimgehalt nephelometr. bestimmt, die Lebensfähigkeit der Keime kulturell geprüft u. ihre Virulenz im Tiervers. an Mäusen u. Meerschweinchen getestet. Hinsichtlich der Lebensfähigkeit waren 3 Vaccinen gut, je 2 mäßig bzw. schlecht zu beurteilen, während die letzte tot war. 2 der Präpp. waren schwer verunreinigt. Keines der Präpp. enthielt voll virulente Stämme. (Veterin. Rec. 53. 289—293. 24/5. 1941. Bangor, N. W., Univ., Coll.) 120.4370

Florence B. Seibert, *Die Chemie von Tuberkulin*. Übersicht über die Chemie des (aus Protein, Polysaccharid u. Nucleinsäure zusammengesetzten) Tuberkulins. 48 Zitate. (Chem. Reviews 34. 107—128. April 1944. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania.) 101.4370

František Zlábek, *Bedeutung der Antikörper im Tierkörper und in der Milch*. Literaturüberblick über die Wrkg. der Antitoxine, Lysine, Opsonine, Agglutinine u. Aggressive. (Mlékárské Listy 36. 88—90. 14/4. 1944.) 259.4370

Bernard Zuger, Alvin Hollander und Ulrich Friedemann, *Potenzierung von Tetanustoxin durch Gewebe und Chemikalien*. Mit Sand fein zerriebene Organe werden mit Isgg. von Tetanustoxin extrahiert. Die Toxizität dieser Toxinlsgg. wird mit solchen von reinem Tetanustoxin durch intramuskuläre Injektion an Meerschweinchen u. Mäusen verglichen. Es ergab sich eine wesentliche Verstärkung der Toxinwrkg. durch die Beigabe von Muskel, Leber oder Niere. Die Wirkungsverstärkung betrug etwa das 8fach e gegenüber den Kontrollen. Beimischung von mit NaCl-Lsg. hergestellten Organextrakten hatten dieselbe potenzierende Wirkung. Die Vermutung, daß die Bebrütung der Muskeln mit beigemischtem Tetanustoxin zu einer Vermehrung des Toxins geführt hätte, wird dadurch widerlegt. 15 Min. langes Erhitzen des Muskelextraktes vermindert zwar seine potenzierende Wrkg., hebt sie jedoch nicht vollkommen auf. Das wirksame Prinzip erweist sich als lösl. in A., aber unlösl. in Aceton. Deshalb wurde an eine Beziehung zum WASSERMANN-Antigen gedacht. Ähnliche potenzierende Wrkgg. wurden mit Natriumacetat, Citrat u. Glykocholat beobachtet. Oleat, Lactat, Malat, Phosphat, Lecithin, Acetylcholin u. Cholin erwiesen sich als unwirksam. Der potenzierende Faktor hat nichts mit der Empfindlichkeit der einzelnen Tierarten für Tetanustoxin zu tun, denn Muskelextrakte aus den wenig empfindlichen Kaninchen besitzen dieselbe potenzierende Wrkg. wie Extrakte aus dem hochempfindlichen Meerschweinchen. Analog den Muskelextrakten wirkte auch WASSERMANN-Antigen aus Rinderherz. Eine Toxinvermehrung durch die Extraktbehandlung wird auch dadurch ausgeschlossen, daß behandeltes u. unbehandeltes Toxin durch die gleiche Menge Antitoxin neutralisiert werden. (J. infect. Diseases 65. 86—91. Juli/Aug. 1939. Brooklyn, Jewish Hosp., Div. of Bacteriol.) 120.4371

A. Tasman und A. C. Brandwijk, *Wirkung von Elektrolyten auf die Flockungsreaktion von Ramon*. Diphtherietoxin wurde salzfrei dialysiert. Es werden dann verschied. Salze (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub> u. K<sub>4</sub>Fe[CN]<sub>6</sub>) in Konz. von 0,0—2500 Milliäquivalenten je Liter zugegeben. Die Flockungsrk. wird bei 50° mit einer bestimmten Menge Diphtherieserum durchgeführt. Es ergibt sich dabei, daß das optimale Antigen-Antikörperverhältnis für die Flockung durch die Salzzusätze nicht verändert wird. Dagegen wurde die Flockungszeit wesentlich beeinflußt. Für jedes Salz ließ sich eine optimale Konz. für die Flockung ermitteln. Beim NaCl lag sie bei der Konz. der physiol. NaCl-Lösung. Es wird geschlossen, daß die Verwertung der Flockungszeit als Kriterium der Antigen-Antikörperk. wenig Wert besitzt. (J. infect. Diseases 65. 73—77. Juli/Aug. 1939. Utrecht, Holland, Rijks Inst. voor de Volksgezondheid.) 120.4371

M. A. Watson, *Studien über die Übertragung des Zuckerrübelgelbvirus durch die Blattlaus Myzus persicae (Sulz)*. Die Infektiosität der Läuse wird um so größer gefunden, je länger sie an infizierten Pflanzen gefüttert werden. In Abhängigkeit von der Fütterungszeit an der infizierten Pflanze konnten Infektionen an aufeinanderfolgenden gesunden Pflanzen für 1, 2 oder 3 Tage erzielt werden. Die Infektiosität der Tiere nimmt mit verlängerter Fütterungszeit an gesunden Pflanzen ab. Die Infektiosität wird prakt. sofort nach der Fütterung an kranken Pflanzen erreicht. Eine „Inkubationszeit“ ist nicht nachzuweisen. Das Virus unterscheidet sich in seinem Verh. von den „nicht persistenten Viren“, bei denen die Infektiosität sofort nach der Fütterung an infektiösem Material verlorengeht. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 128. 535—552. 16/5. 1940. Harpenden, Herts., Rothamsted Exper. Station, Dep. of Plant Pathol.) 120.4374

T. P. Hughes, *Die Reaktion afrikanischer Affen (Cereopithecus aethiops centralis) auf den Virus des gelben Fiebers*. Gewisse Individuen unter den afrikan. Affen sind in der Lage, injizierte u. durch Infektion mit Moskitos zugeführte Mengen von Viren des gelben Fiebers in hohen Konz. in sich aufzunehmen. (Trans. Roy. Soc. trop. Med. Hyg. 36. 339—346. Mai 1943. Uganda, Entebbe, Yellow Fever Research Inst.) 160.4374

Heinrich Dörner, *Über synthetische Antigene*. (23 gez. Bl. m. z. T. eingekl. graph. Darst.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Münster, Phil.- u. naturwiss. F., Diss. v. 15/2. 46.

Josef Fässler, *Zur Wirkung von Oxycholin-Derivaten auf Pilze und Staphylokokken*. Zug: Kalt-Zehnder. 1946. (17 S., 1 Bl. Abb.) 8<sup>o</sup> Zürich, Med. F., Diss.

- Marc Frel, Die Wirkung von Oxychinolinderivaten auf Pilze in vitro (Vergleich mit d. Wirkung auf Sta-  
phylokokken). Zürich: Fluntern. 1946. (27 S.) gr. 8<sup>o</sup> Med. F., Diss.
- Ellen Rusehmann, Cystin- und Cysteinabbau bei Bakterien. (35 gez. Bl. m. 8 Taf.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.)  
Jena, Math.-naturwiss. F., Diss. v. 21/9. 45.

### E<sub>4</sub>. Pflanzenchemie und -physiologie.

Hilde Bühler, *Über den Stickstoffgehalt plasmochromer und chymochromer Blumenblätter*. Vf. untersuchte 390 Proben von Blumenblättern verschied. Farben u. Arten; dabei sollte die Hypothese von SEYBOLD geprüft werden, der zufolge der Übergang von grünen Laubblättern zu gelben, sogenannten plasmochromen Blütenblättern u. weiter zu blauen, roten u. weißen Blütenblättern (sogenannten chymochromen) eine physiol. Red. darstellt. Bei den gelben Blättern wird das Chlorophyll abgebaut, da es seine protoplasm. Träger wegen N-Abwanderung verloren hat; es sind jedoch noch die Plastiden vorhanden, an die die Carotine gebunden sind. Bei den chymochromen Blättern sind auch die Plastiden zerfallen, die vorhandenen Farbstoffe sind im Zellsaft gelöst. Die Richtigkeit dieser Theorie mußte sich durch Prüfung des N-Geh. in den einzelnen Gruppen beweisen lassen: es mußte eine N-Abnahme in der Reihenfolge grün, plasmochrom, chymochrom vorhanden sein. Die Unters., die an 200 plasmochromen u. 190 chymochromen Blumenblättern erfolgte, bestätigt in den meisten Einzelwerten u. im Gesamtergebnis die obige Theorie. In 80% der Fälle ist der N-Geh. der plasmochromen Blätter größer als der der chymochromen. (Botanisches Arch. 45, 259—280. 1944. Heidelberg, Univ., Botan. Inst.) 273.4410

L. Zechmeister und W. A. Schroeder, *Der Farbstoff von Mimulus longiflorus und die Isolierung der  $\gamma$ -Carotinkomponente daraus*. Die Farbstoffe von *Mimulus longiflorus* differierten sehr in der Zusammensetzung. Eine Art enthielt *Lycopin* u. *Zeaxanthin* in fast gleicher Menge, eine andere kein *Zeaxanthin*, aber dafür *Cryptoxanthin*. Der photometr. bestimmte Geh. an  $\gamma$ -Carotin betrug 45,5 mg bzw. 75 mg/kg Trockenmaterial. Die beste Ausbeute war 60% an kryst.  $\gamma$ -Carotin (I). Die F. des aus verschied. Arten isolierten I zeigten Unterschiede u. lagen niedriger als von anderen Autoren angegeben. Eine endgültige Erklärung hierfür war nicht möglich.

Versuche: 400—500 000 Blüten gaben nach Trocknen bei 50° ca. 10 kg Trockenmaterial. Adsorption der Farbstoffe an  $\text{Ca(OH)}_2$  aus Petrolätherlsg., Best. mit dem PULFRICH-Photometer. — Isolierung von  $\gamma$ -Carotin. 3,3 kg getrocknete Blüten über Nacht im Perkolator mit PAe. extrahiert, abgeseugt, Petrolätherextrakt 12 Stdn. über KOH-Methanol aufbewahrt, Petrolätherschicht gewaschen, getrocknet, chromatographiert. Chromatogramm mit PAe.-Aceton (2,5%) entwickelt, danach mit PAe.-Aceton (5%).  $\gamma$ -Carotinzone mit A. extrahiert, Farbstoff in PAe. aufgenommen, PAe. nochmals chromatographiert nach Zusatz von 5% Aceton.  $\gamma$ -Carotinzone mit Ae. extrahiert. Ae. im Vakuum unter  $\text{CO}_2$  zur Trockne, Rückstand aus Bzl.-Methanol kryst.,  $\text{C}_{44}\text{H}_{56}$ . Chromatograph. homogen. Purpurrote Rhomben. (Arch. Biochemistry 1, 231—238. 1943. Pasadena, California Inst. f. Technologie, Gates u. Crellin Labor. f. Chemie.) 273.4420

A. Seybold und H. Mehner, *Aschengehalts- und Alkalinitätsbestimmungen roter und blauer Blumenblätter*. Vff. kommen auf Grund zahlreicher Analysen an vergleichbaren blauen u. roten Blumenblättern zu folgenden Ergebnissen: die von P. KARRER (KLEINS Handb. d. Pflanzenanalyse, Wien 1932. 3. 941) vermutete Erhöhung des Aschegeh. bei blauen Blüten besteht nicht u. kann aus zellphysiol. Gründen auch nicht erwartet werden. Ebenso ist die von J. G. MIHAILESCU (Bull. Sect. sci. Akad. roum. 25, [1942.] 224; C. 1943. II. 1282) angegebene Abhängigkeit der Aschenalkalinität von der Farbe nicht allg. gültig u. nicht stichhaltig. Das Problem der Rot- oder Blaufärbung der Blumenblatt-anthocyane kann nicht nur vom Standpunkt der Oxonium- oder Alkali- bzw. Erdalkalisalzbldg. betrachtet werden, da nach S. M. ROBINSON (J. Amer. chem. Soc. 61, [1939.] 1605; C. 1939. II. 1688) die Farbe der Anthocyane noch durch Co-Pigmente, Adsorptionsbindungen usw. bedingt ist. (Botanisches Arch. 45, 387—395. 1944. Heidelberg, Univ., Botan. Inst.) 273.4420

Michel Macheboeuf und Francis Tayeau, *Die Proteide der Samen der Erdnuß (Arachis hypogaea)*. I. Mitt. Die Extraktion der Gesamtproteide aus dem entöhlten Mehl. Gewisse Proteide der Erdnuß erleiden in Lsg. sehr rasch eine Denaturierung, selbst wenn NaCl zugegen ist. Die Dauer der Macerisation darf 8 Stdn. nicht übersteigen. Die erhaltene Lsg. enthält außer den Proteinen noch N-haltige Verb., die man als unreine Substanzen entfernen muß. (Bull. Soc. Chim. biol. 24, 260—268. Juli-Sept. 1942. Bordeaux, Fac. de Med. et de Pharm., Lab. de Chim. biol.) 160.4420

Michel Macheboeuf und Francis Tayeau, *Die Proteide der Samen von Erdnuß (Arachis hypogaea)*. II. Mitt. Die Reinigung der Proteide. (I. vgl. vorst. Ref.). Zur Reinigung

werden die Proteidlgg. bei einem  $p_H$  von 4,4 ausgefällt, der größte Teil der Verunreinigungen bleibt in den Mutterlaugen. Das ausgefällte Proteid enthält noch Glycoide u. Lipoide, u. a. Phosphorlipoide. Die Proteide enthalten noch P, selbst bei Behandlung mit A. u. Aether. (Bull. Soc. Chim. biol. 24. 268—272. Juli-Sept. 1942 Bordeaux, Fac. de Med. et de Pharm., Lab. de chim. biol.) 160.4420

Francis Teyeau und Michel Macheboeuf, *Die Proteide der Samen der Erdnuß (Arachis hypogaea.)* III. Mitt. *Fraktionierung.* (II. vgl. vorst. Ref.). Vff. haben aus dem Gesamtproteid der Erdnuß zwei Eiweißkörper isoliert, denen sie die Namen *Arachin* u. *Conarachin* zuerteilen. Ersteres ist in Abwesenheit von Salzen in W. unlösl., letzteres dagegen löslich. Die beiden Eiweißkörper haben einen unterschiedlichen Nährwert. (Bull. Soc. Chim. biol. 24. 273—277. Juli-Sept. 1942.) 160.4420

Francis Teyeau, *Die Proteide der Samen von Erdnuß (Arachis hypogaea.)* IV. Mitt. *Die Bestimmung der isoelektrischen Punkte für Arachin und Conarachin.* (III. vgl. vorst. Ref.). Das *Arachin* hat einen isoelekt. Punkt bei  $p_H$  ca. 5,2 u. das *Conarachin* bei ca.  $p_H$  3,9. (Bull. Soc. Chim. biol. 24. 277—280. Juli-Sept. 1942.) 160.4420

R. Quetel, *Die Variation der Fettsäuren sowie des Unverseifbaren in den Knospen von Muguel nach Behandlung mit Äther.* Bei Betrachtung der Werte für Fettsäuren fällt auf, daß ein Absinken durch die Zugabe von Äther eintritt, während die Gewächshauskulturen, sowie Kulturen am Licht einen n. Wert zeigen. Die Jodmenge scheint durch Zugabe von Äther zu steigen. Die Variation des Unverseifbaren stimmt mit der bei den Fettsäuren überein. (Bull. Soc. Chim. biol. 24. 256—258. Juli-Sept. 1942. École Normale sup., Lab. de Botanique.) 160.4420

Louis E. Wise und Sewell T. Moore, *Der ätherlösliche Extrakt vom Holz der Schwarzfichte.* Sorgfältige Extraktion von luftgetrockenem Holz der Schwarzfichte (*Picea mariana*) (vgl. BRAUNS, C. 1939. II. 3992) u. Eindampfen der äther. Lsg. unter  $CO_2$  ergab 0,8% Extrakt, der entsprechend der Arbeitsweise von MAX (Southern Pulp Paper J. 7. [1945.] Nr. 8, 9; Nr. 9, 22) analysiert wurde. Es erfolgte Aufteilung nach Unverseifbarem (20,9%), Harzsäuren (30,7%; SZ. = 156), Fettsäuren (41,3%) u. einem Rest (7,1%) der evtl. *Glycerin* enthält. Die Fettsäuren setzen sich aus gesätt. (2,6%, JZ. = 2,54, SZ. = 174) u. ungesätt. (38,7%, JZ. = 147,5, SZ. = 170,8) zusammen. Der unverseifbare Anteil enthält ein Phytosterin,  $C_{29}H_{50}O$ , das mit dem 22.23-Dihydrostigmasterin ident. sein dürfte, F. 135,5—136°; *Acetat*,  $C_{31}H_{52}O_2$ , F. 118,5—119°; *Benzoat*,  $C_{33}H_{54}O_2$ , F. 141—142°. (J. org. Chemistry 10. 516—19. Nov. 1945.) 146.4425

Elisabeth Wallrabe, *Über die Wirkung von Licht verschiedener Wellenlänge auf die Blütenbildung und die Sukkulenz der Blätter bei der Kurztagpflanze Kalanchoe Blossfeldiana.* Vff. untersuchte die Abhängigkeit der Blütenbildg. u. der Blattsukkulenz von der Wellenlänge des Lichtes bei der Kurztagpflanze *Kalanchoe Blossfeldiana*. Der Kurztag betrug 9 Stdn. u. wurde wenige Tage bis zu mehreren Monaten angewandt; die beobachteten Wrkgg. wurden durch Belichtung der Gesamtpflanzen, aber auch einzelner Pflanzenpartien bzw. -blätter erhalten, vorausgesetzt, daß die Intensität der Belichtung von Einzelblättern zur Bildg. von genügend Blühormon ausreichte. Das benötigte Licht wurde durch Filterung des Tageslichtes mit Hilfe von Farbbsgg. oder -folien u. durch Hg- bzw. Hg-Cd-Lampen hergestellt. Blauviolette Licht (490—400  $m\mu$ ) erzeugte bereits nach 8 Kurztagen Blühwrkg., rotes (715—608  $m\mu$ ) nach durchschnittlich 12 Kurztagen. Entsprechend gestaltete sich die Wirksamkeit von monochromat. Licht (436 u. 644  $m\mu$ ), während 615  $m\mu$  unwirksam waren. — Der grüne Spektralbereich (587—490  $m\mu$ ) u. monochromat. Licht von 546  $m\mu$  waren wirkungslos, sie hemmten die Infloreszenzbildg. in Verb. mit wirksamem Licht jedoch nicht. Eine Trennung von Metaplasinwrkg. (also Blattsukkulenz) u. Blühormoneffekten hat sich bei der Anwendung verschied. Wellenlängen nicht ergeben. Das rote u. blaue Licht erhöhte die Blattsukkulenz, das grüne nicht. Ebenso wurde die photoperiod. bedingte Internodienverkürzung durch rotes u. blaues, kaum jedoch durch grünes Licht hervorgerufen. (Botanisches Arch. 45. 281—316. 1944. Göttingen, Univ., Botan. Anstalten.) 273.4450

F. J. Richards, *Physiologische Studien über Pflanzenernährung.* XI. Mitt. *Die Wachstumswirkung von Rubidium bei geringer Kaliumzufuhr und die Beeinflussung dieser Wirkung durch andere Nährstoffe.* Teil II. *Wirkung auf die Trockensubstanzverteilung, den Assimilationsgrad, die Schößlingsbildung, die Fruchtbarkeit usw.* (XI. Teil I vgl. C. 1942. II. 2157; XII. vgl. ARCHBOLD, C. 1944. II. 29.) Ausgedehnte Unterss. an Gerste über die Wrkg. von Rb bei K-Mangel, wobei außerdem der P-Geh. u. das Verhältnis  $NH_3:Ca$  variiert wurde. Der P-Spiegel war von dominierender Bedeutung für den Assimilationsgrad u. die Schößlingsbildg., wodurch die Wrkg. des Rb teilweise überdeckt wurde. Letzteres

hemmte zunächst die rasche Sproßblgd., vergrößerte jedoch, selbst bei niedrigerem P-Geh., die endgültige Zahl der Schößlinge. P vermehrte, Rb senkte den Wassergeh. der Pflanzen. Das Verhältnis abgestorbene Sprossen zu lebenden wurde durch Erhöhung des K-Spiegels verkleinert, noch stärker war die Wrkg. des Rb. P dagegen erhöhte das Verhältnis, indem zunächst der Assimilationsgrad u. dann die Wasseraufnahme verstärkt wurde u. beides zuletzt zum Absterben von Blättern u. Spitzen führte. Die Abhängigkeit der Ähren- u. Körnerblgd. schien komplexer Natur zu sein. Sicher erwies sich ein Zusammenhang zwischen dem Assimilationsgrad während der vegetativen Periode u. der Ähren- u. Samenentwicklung. (Ann. Botany [N. S.] 8. 323—356. Okt. 1944. London, Imperial Coll. of Science and Technology, Res. Inst. of Plants Physiol.) 273.4470

H. K. Archbold und C. Datta, *Physiologische Studien über Pflanzenernährung*. XIV. Mitt. *Der Zuckstoffwechsel im Gerstenstamm in Beziehung zur Entwicklung der Ähren*. (XIII. vgl. C. 1944. II. 30; vgl. auch vorst. Ref.) Vff. untersuchten die Wrkg., die eine Abschirmung der Belichtung der Stämme oder eine Entfernung von Ähren oder Blättern auf die Zus. der einzelnen Organe bei Gerste ausübten. Die Abschirmung erfolgte durch Kupferhüllen, die in passender Weite u. Länge über die Stengel gezogen wurden. Nach Beendigung der Verss. wurde die Trockensubstanz der Organe in wasserlös. u. -unlös. Anteile zerlegt u. deren Zus. mit Kontrollpflanzen verglichen. In der wasserlös. Trockensubstanz zeigte nur der Zuckergeh. Änderungen durch die Behandlung. Beschattung der Stengel wirkte sich auf alle Organe aus. Die Behandlung nach den ersten 50 oder 66 Wachstumstagen, während also normalerweise der Zuckergeh. der Organe noch zunimmt, hatte Hemmung der Zuckermenge u. Abnahme der wasserunlös. Trockensubstanz zur Folge. Nach 80 Wachstumstagen, das heißt zur Zeit des maximalen Zuckergeh., wurde dagegen kein Zucker- oder Polysaccharidabbau beobachtet. Alle Verminderungen des Zuckerspiegels durch die Behandlung waren nur zeitlich u. nach einer Woche behoben. — Entfernung der Blätter verhinderte Zuckersammlung u. hemmte die Zunahme der Trockensubstanz, während bei Entfernung der Ähren allg. Anwachsen des Zuckerspiegels, aber ebenfalls verminderte Trockensubstanzblgd. erfolgte. Bei Fehlen von Blättern u. Ähren war geringe Erhöhung des Zuckergeh. zu verzeichnen. — In den Stengeln trat der maximale Zuckergeh. stets zur gleichen Zeit auf u. sank bis zum 115. Tage auf Null ab. — Vff. folgern aus den Ergebnissen, daß der freie Zucker im Stengel keine Vorstufe für die Stärkeblgd. im Korn darstellt u. daß die Zuckerabnahme im Stengel einen Stoffwechselfvorgang u. keine Abwanderung zur Ähre hin bedeutet. Es findet kein wesentlicher Abbau von Polysacchariden statt, so daß die Ähre auf prim. Assimilationsprodd. angewiesen ist. Die Frage der Versorgung der Ähre mit Assimilationsprodd. aus dem Stengel ist also zur Zeit unklar. (Ann. Botany [N. S.] 8. 363—385. Okt. 1944. London, Imperial Coll. of Science and Technology, Res. Inst. of Plants Physiol.) 273.4470

F. W. Went und D. M. Bonner, *Wachstumsfaktoren, die das Wachstum von Tomatenpflanzen im Dunkeln beeinflussen*. Vff. zeigten, daß das Wachstum von Tomatenpflanzen durch Zucker, *Auxin* u. *Caulocalin* beeinflusst wird. Im Dunkeln sank das Wachstum der Stengel bald bis auf Null, konnte jedoch durch Eintauchen der Blätter in 10%ig. Zuckerlsg. wieder angeregt werden; es nahm proportional der Zahl der behandelten Blätter zu u. konnte größer sein als bei den im Licht gehaltenen Kontrollpflanzen. Auf die Dunkelverss. war *Auxin* ohne Einfl., es zeigte nur seine bekannte Wachstumswrkg. bei Anwendung auf dekapitierte Tomatenstengel. Der hierbei verwendete Wuchsstoff war *Indolelessigsäure*. Abgeschnittene Pflanzen stellten nach ca. 20 Stdn. ihr Wachstum ein, da kein *Caulocalin* mehr von der Wurzel geliefert wurde. In bes. Verss. wurde nachgewiesen, daß die Wurzeln *Caulocalin* bilden. Tauchte man ein Blatt der abgeschnittenen Pflanzen in Zuckerlsg. u. ein anderes in Lsgg. von *Caulocalin*extrakten, so setzte wieder Wachstum ein. Vor allem Cocosuðmilch u. Erbsenextrakte schienen *Caulocalin* zu enthalten. (Arch. Biochemistry 1. 439—452. 1943. Pasadena, California Inst. of Technology, W. G. Kerckhoff Labor. of biol. Sci.) 273.4480

D. Dykyj-Sajfertová und J. Dykyj, *Untersuchungen über Samenkeimung und synthetische Wuchsstoffe*. 1. Mitt. *Einfluß von Quellungstemperatur und Wuchsstoffkonzentration auf die Keimung des Weizens*. In zahlreichen Verss. mit Winterweizen („Imperial“) wurde die Keimungshemmung durch synthet. Wuchsstoffe studiert. Die Behandlung bestand in 24std. Quellung der Körner in Lsgg. von  $\alpha$ -Naphthylelessigsäure (I) oder *Heteroauxin* (II), u. zwar in Konz. von  $0,2-2,0 \cdot 10^{-3}$  mol/Liter u. bei Quellungstemp. von 0, 10, 17, 20 u. 25°. Keimungstemp. waren 10 u. 20°. In allen Verss. wurde die Keimungsenergie herabgesetzt, also die mittlere Keimungsdauer verlängert. Der Einfl. vergrößerte sich mit steigender Konz. u. Temp. der Lösungen. Aus der Hemmung der Keimungsenergie wurde auf die Permeabilität der Wuchsstoffe in das Korn geschlossen, da zur direkten Messung der Wuchsstoffpermeabilität keine geeigneten Methoden vorlagen. Bei ge-

gebener Temp. wuchs die mittlere Keimungsdauer proportional der Konz. von I (soweit die Keimfähigkeit unbeschädigt blieb). Bei II war die Abhängigkeit weniger regelmäßig. Die Geschwindigkeit der Keimungshemmung wuchs bei allen Konz. von I mit steigender Temperatur. Bei II dagegen wurde für niedrige Konz. eine Senkung der Hemmungsgeschwindigkeit mit der Temp. beobachtet. Alle diese Angaben bezogen sich auf die Quellungstemperaturen. Höhere Keimungstemp. verkürzte die mittlere Keimungsdauer bedeutend, schien jedoch von geringerem Einfl. auf die Hemmung der Keimungsgeschwindigkeit. — Stärkere Wuchsstoffkonz. hatten morpholog. Veränderungen im Keimling zur Folge, vor allem ein Anschwellen der Coleorhiza. — Über die Reaktionsänderungen, die die Wuchsstoffe im keimenden Korn hervorrufen, ließ sich noch keine Aussage machen. (Angew. Bot. 25. 274—300. 1943. Brüner Station d. Forschungsinst. d. Zuckerindustrie f. Böhmen u. Mähren.) 273.4480

**Tsung-Le Loo**, *Vergleich zwischen der Wachstumswirkung von Spurenelementen und von Indolessigsäure oder Colchicin*. Die Keimung von Reis, Weizen u. Roggen wird durch Lsgg. von Mn-Salzen ( $10^{-2}$ — $10^{-8}$  mol/Liter) begünstigt. Eine Vorbehandlung der Samen mit diesen Lsgg. hat ähnlichen Einfluß. Auch *Colchicin* (I) fördert die Keimung u. das Sproßwachstum, allerdings nur in Konz. von  $10^{-4}$  mol/Liter an abwärts, während die Wrkg. von *Indolessigsäure* (II) — abgesehen von den größten Verdünnungen — hemmend ist. Auch andere Spurenelemente (z. B. Zn, Sr, Mo, Cu, Fe, Ni) begünstigen die Keimung der Samen. — Unters. an Pollen von Reis, Weizen, Tabak, Tee u. a. zeigen, daß Lsgg. von Mn-Sulfat, I u. II in Verdünnungen von  $10^{-5}$ — $10^{-10}$  mol/Liter die Keimung u. das Wachstum des Pollenschlauches fördern, u. zwar steigt die Wrkg. mit der Konzentration. Der Effekt von Mn u. I ist größer als von II, letztere hemmt in den höheren Konz. u. liefert kurze, verdickte Pollenschläuche. — Bei der Behandlung dekapitierter Sonnenblumenstengel mit Mn-Sulfatpaste findet n. Entw. statt; Paste von I liefert einen Kallus mit polyploiden Riesenzellen, II starke Kallusbldg., Adventivwurzeln u. Wachstumshemmung der Seitenzweige. — Werden Weizenpflänzchen im Dunkeln in den Lsgg. der betreffenden Stoffe gezüchtet, so zeigt sich, daß II in größerer Konz. als  $10^{-7}$  mol/Liter hemmend auf das Längenwachstum der Koleoptilen wirkt, in stärkerer Verdünnung ohne Einfl. ist, während Mn-, Zn-Sulfat u. Borsäure das Wachstum proportional der angewandten Konz. fördern. Formaldehyd, Chloralhydrat u. I üben schwache bzw. wechselnde stimulierende Wrkg. aus. — Vf. zweifelt auf Grund der vorst. Ergebnisse an der Berechtigung, II als Wuchsstoff zu bezeichnen. (Ann. Botany [N. S.] 8. 357—362. Okt. 1944. Chekiang, China, Nat. Univ., Labor. f. Pflanzenphysiol.) 273.4480

**Ernst Gäumann**, *Pflanzliche Infektionslehre*. Lehrbuch der allgemeinen Pflanzenpathologie für Biologen, Landwirte, Förster und Pflanzenzüchter. Basel: Birkhäuser. 1946.

**K. Schärer**, *Biochemie der Spurenelemente*. 2. Aufl. Berlin: P. Parey. 1944. (319 S.)

### E<sub>6</sub>. Tierchemie und -physiologie.

**Emil Abderhalden**, *Einige Gedanken zur Verwendung von Hormonen in der Therapie*. Überblickt man die Auswirkungen von Hormonen u. die Schwierigkeiten einer kausalen Behandlung hormonaler Störungen, so erkennt man, daß die Hormontherapie eine sehr große Erfahrung erfordert. Vf. gibt in übersichtlicher Weise die Wirkungsweisen der bisher zur Verwendung gekommenen Hormone wieder. (Schweiz. med. Wschr. 73. 1157 bis 1159. 24/9. 1943. Halle/S., Univ., Physiol. u. Physiol.-chem. Inst.) 160.4558

**Ralph I. Dorfman**, *Das Verhalten von Testosteron im Menschen*. Die Umwandlung von *Testosteron* zu *Äthiocholan-3-ol-17-on* (I) u. *Androsteron* im menschlichen Organismus konnte bestätigt werden. Bei der Isolierung von I wurden aus 24 Liter Harn 150 mg *Androsteron* u. 40 mg I erhalten. Die gleiche Umwandlung findet auch bei kastrierten männlichen Personen statt. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 45. 739—740. Nov. 1940. Conn., New Haven, Yale Univ., Lab. of Physiol. Chem.) 160.4559

**W. U. Gardner, Edgar Allen und G. M. Smith**, *Hyperplasie und Hypertrophie der Muskeln des großen Gallenduktus bei Mäusen nach Östrogengaben*. Eine Hypertrophie des Gallenduktus wurde bei vielen Mäusen beobachtet, die *Östroidipropionat* u. *Östrol-dibenzoat* in ölgiger Lsg. in Mengen von 16,6 bis 50 g wöchentlich erhalten haben. Hyperplasie tritt ebenso häufig auf. Unbehandelte Tiere zeigen diese Eigenheiten nicht. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 46. 511—513. März 1941. Yale Univ., School of Med., Dep. of Anatomy.) 160.4559

**G. Brownlee**, *Die physiologische Basis für die Anwendung von Östrogenen in der Veterinärpraxis*. I. Mitt. *Die klinische Anwendung von Stilböstroidipropionat*. Vf. entwickelt

seine Auffassung des hormonalen Geschehens im Cyclus der Kuh, die teilweise von den herrschenden Ansichten abweicht: der Cyclus beansprucht von Östrus zu Östrus 21 Tage (12 Tage Metöstrus, 6 Tage Diöstrus u. 3 Tage Proöstrus). Die Hitze u. Ovulation fällt an den Beginn des Metöstrus. Während der nächsten 6—7 Tage steigt unter dem Einfl. des sich bildenden Corpus luteum das Progesteron im Blut an u. beherrscht das Verh. des Uterus (Ruhigstellung gegenüber dem Einfl. des Hinterlappenhormons). Vom 8. Tag des Metöstrus an beginnt sich der Einfl. des sich neu bildenden Follikels durch Ansteigen des Östrogengeh. des Blutes zu erkennen zu geben, so daß am 12. Tag der Diöstrus beginnt, der die Rückbildg. des Corpus luteum einleitet. Am 18. Tag wird der Einfl. des Follikelhormons dominant u. führt zum Proöstrus. Das Ansteigen des Östrogenblutspiegels wird einerseits auf den schwindenden Einfl. des Corpus luteum, andererseits auf eine Stimulierung der Hypophyse zur Sekretion gonadotroper Hormone zurückgeführt, wobei dem vom Ovarium sezernierten Östrogen die regulierende Funktion zugeschrieben wird. In der Gravidität bewirkt das eingebettete Ei zunächst die Persistenz des Corpus luteum. Später übernimmt die Placenta die Funktion des Östrogenprod. u. führt zu zunehmender Rückbildg. des Corpus luteum u. zu Sensibilisierung des Uterus für Hinterlappenhormon, die schließlich die Geburt auslöst. Beim Absterben der Placenta wird der die Geburt auslösende Mechanismus gestört. Andererseits können auch die Placentarreste nach Abort Persistenz des Corpus luteum bedingen u. so einen Circulus vitiosus schaffen, in dem der Placentarest das Corpus luteum u. dieses den Placentarest erhält. *Stilböstrol*-Injektion vermag die patholog. Kondition zu durchbrechen. Es bleibt dahingestellt, ob zusätzliche Hinterlappenhormoninjektion erforderlich ist. Einige klin. Fälle verschied. Autoren werden mit Hilfe der zitierten Annahmen erklärt. Vf. erblickt in *Stilböstrol* ein hochwirksames Mittel, in kleinen Dosen die Hypophysensekretion anzuregen, in großen Dosen sie zu hemmen. (Veterin. Rec. 54. 104—105. 7/3. 1942. Beckenham, Wellcome Physiol. Res. Labor.) 120.4559

G. N. Gould, *Die physiologische Basis für die Anwendung von Östrogenen in der Veterinärpraxis*. II. Mitt. *Die Anwendung von Stilböstrol in der Praxis*. (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. bestätigt, daß *Stilböstroldipropionat* in Gaben von 10—20 mg den Anöstrus von Färsen zu beheben in der Lage ist. Der Östrus tritt meist innerhalb 6 Tagen nach der Injektion ein. Gedeckt sollte erst bei dem 21 Tage später folgenden Östrus werden. Der Anwendung sollte eine genaue Unters. auf Schwangerschaft vorangehen, da Vf. fürchtet, daß ein so potentes Mittel die Schwangerschaft unterbrechen könnte. *Stilböstrol* war nach den Erfahrungen des Vf. beim Anöstrus jedenfalls wirksamer als gonadotrope Hormone. Intravaginale Injektionen von 20 mg bewährten sich bei der Behandlung nichtspezif. u. auf Trichomonasinfektion beruhender Pyometra. Auch intramuskuläre Injektion wirkte analog. Ein Corpus luteum persistens brauchte nicht vorhanden zu sein. Kombination der Behandlung mit Lugolspülungen ist möglich. (Veterin. Rec. 54. 105. 7/3. 1942. Southampton.) 120.4559

K. Stuart, *Die physiologische Basis für die Anwendung von Östrogenen in der Veterinärpraxis*. III. Mitt. *Zwei Fälle von mumifiziertem Fötus unter Stilböstrolbehandlung*. (II. vgl. vorst. Ref.) Klin. Bericht über eine Kuh mit mumifiziertem Fötus u. fühlbarem Corpus luteum. Injektion von 25 mg *Stilböstroldipropionat* bewirkte beginnenden Abgang des Fötus nach 2 Tagen, der am 3. Tag nach Injektion von 10 Einheiten Hinterlappenhormon komplett wurde. Das Corpus luteum war nach 8 Tagen (es trat Östrus auf) nicht mehr fühlbar. Bei einem anderen Tier bewirkte Injektion von 25 mg den Abgang des Fötus u. Auftreten von Östrus in 6 Tagen. (Veterin. Rec. 54. 106. 7/3. 1942. Haywards Heath.) 120.4559

J. Anderson, *Eine Bemerkung über die Einleitung des Östrus bei der Kuh durch Östradiolbenzoat*. Vf. hat sich davon überzeugt, daß die Angaben der Literatur hinsichtlich der Möglichkeit, durch Injektion von 50 000 Einheiten = 5,0 mg *Östradiolbenzoat* bei der Kuh Östrus u. das Ingangkommen eines n. Zyklus auszulösen, zutreffen. Er wünscht die Indikation jedoch auf Fälle von Anöstrus ohne persistierendes Corpus luteum begrenzt zu sehen, da er in letzteren Fällen der manuellen Expression den Vorzug gibt. (Veterin. Rec. 54. 318. 8/8. 1942. Naivasha, Kenya, Exper. Station.) 120.4559

—, *Die Anwendungen von Stilböstrol in der Rinderpraxis*. Kurzer Bericht über ein Meeting der N. V. M. A. Offices u. die dabei über die Anwendung von *Stilböstroldipropionat* bei der Behandlung verschied. Erkrankungen des Rindes geführten Diskussionen. Es besteht Einigkeit darüber, daß bei Färsen durch einmalige intramuskuläre Injektion von 10—20 mg Östrus ausgelöst werden kann, dem meist eine Reihe n. Östrusperioden folgt. Ob beim ersten durch *Stilböstrol* ausgelösten Östrus tatsächlich auch eine Ovulation erfolgt, bleibt noch zu klären. Analoge Überlegungen gelten für die Anwendung beim



Anöstrus bei der Kuh bei Abwesenheit eines Corpus luteum u. bei ausgeprägtem Hypoöstrismus. Beim Corpus luteum persistens der Kuh vermag die Stilböstrolbehandlung die manuelle Expression zu ersetzen, ihre Gefahren zu vermeiden u. den patholog. Zustand in physiol. Weise zu beheben. Mumifizierte Föten wurden nach Injektion von 25 mg nach 3—6 Tagen ausgestoßen, wofür die Sensibilisierung des Uterus für Hinterlappenhormon verantwortlich gemacht wird. Auch die Ausstoßung retinierter Fötalmembranen kann durch Stilböstrolinjektion befördert werden. In analoger Weise ist auch die Entleerung einer Pyometra sowohl in Ggw. wie bei Abwesenheit eines Corpus luteum möglich. Die Wichtigkeit sorgfältiger klin. Indikationsstellung bei der Anwendung dieses wertvollen, hochwirksamen Mittels wird hervorgehoben, vor seiner kritiklosen Anwendung wird gewarnt. (Veterin. Rec. 54. 103—104. 7/3. 1942.) 120.4559

**Christina G. Grieve**, *Stilböstrol und Mißehe*. Bei einer Hündin wurden bei Verdacht auf unerwünschte Gravidität 2 cem *Hypoloid* (Stilböstroldipropionat, B. WELCOME & Co.) gegeben. 2½ Tage später wurde das Tier brünstig. Trotzdem stellte sich später heraus, daß das Tier doch gravid war, als es n. Junge zur Welt brachte, die als Prod. der Deckung vor der Stilböstrolbehandlung aufgefaßt werden mußten. (Veterin. Rec. 55. 7. 2/1. 1943. Aylesbury.) 120.4559

**L. E. A. Rowson** und **D. N. Spriggs**, *Die Diagnose und Behandlung der Pyometra beim Rind*. Nach klin. Vorbemerkungen über die Diagnose der Pyometra werden die möglichen Behandlungsweisen diskutiert: 1. Spülung durch doppelläufigen Katheder, verbunden mit Massage vom Rectum aus; 2. Expression des meist vorhandenen Corpus luteum persistens u. 3. Injektion von 20—25 mg *Stilböstroldipropionat*. Der letzteren Maßnahme, die bei Mißerfolg wiederholt werden kann, wird der Vorzug gegeben, da die ersten beiden Behandlungsarten schwierig, oft nicht durchführbar u. mit Gefahren verknüpft sind. Das Stilböstrol bewirkt erhöhte muskuläre Aktivität der Geschlechtswege, Sensibilisierung des Uterus für das oxytox. Hormon des Hinterlappens, Dilatation des Muttermundes, leichte Schwellung der Vulva, Verflüssigung des Schleims, erhöhte Aktivität der Mamma, Rückbildg. eines vorhandenen Corpus luteum. Im Anschluß werden die Behandlungsergebnisse bei 15 Fällen geschildert. (Veterin. Rec. 54. 309—311. 1/8. 1942. Uttoxeter.) 120.4559

**Kin-Ichiro Hanaoka**, *Geschlechtsänderung bei einem Salamander, *Hynobius retardatus*, durch Einpflanzung von Testis und Hypophyse*. Stücke von Hypophyse u. Testis eines jungen Salamanders (*Hynobius retardatus*) wurden in die Larven der gleichen Art eingepflanzt zur Geschlechtsänderung. Durch den Einfl. der jungen Hypophysenhormone wurde der halbgeschlechtliche Charakter der Wirtstiere geändert, u. die Testis differenziert von Anfang an in die männliche Richtung. (Jap. J. Zool. 8. 255—264. 15/10. 1939. Sapporo, Hokkaido Univ., Fac. of Science, Zoolog. Inst.) 160.4559

**Meave Kenny** und **Doreen Daley**, *Erfahrungen bei der intravenösen Verwendung von Follikelhormon des Hypophysenvorderlappens bei menstruellen Störungen*. Vff. konnten die Wrkg. eines Follikelstimulationshormons mit der Bezeichnung *Gestyl* bei der intravenösen Therapie untersuchen. Die von den Vff. angewandte Dosis war durchschnittlich 500 Einheiten *Gestyl*. In 3 von 4 Fällen zeigt sich n. Menstruation, in 2 Fällen wurde die Ovulation bestimmt erzeugt. Die sonstigen Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß die Behandlung mit solchen Erzeugnissen mit Vorsicht aufzunehmen ist. (Proc. Roy. Soc. Med. 34. 804—810. Oktober 1941. The British Postgraduate Med. School, Dep. of Obs.) 160.4560

**Choh Hao Li**, **William R. Lyons** und **Herbert M. Evans**, *Studien am Hypophysenlactationshormon*. III. Mitt. *Löslichkeiten von Schaf- und Rinderhormonen*. (II. vgl. C. 1941. II. 1839.) Die verwendeten Hormone wurden wie früher (vgl. Cold Spring Harbor Sympos. quantit. Biol. 5. [1937.] 198) beschrieben, hergestellt. Sie enthielten ca. 30 Einheiten im Milligramm. Best. der Löslichkeit des lactogenen Hormons vom Schaf in 0,302 mol. NaCl bei p<sub>H</sub> 2,02 unter Variation der Mengen des Bodenkörpers zeigt Unabhängigkeit der gelösten Menge von der Menge des Bodenkörpers, welches Verhalten für einheitliche Substanzen charakterist. ist. Ebensowenig war die Löslichkeit eines Präp. aus Rinderdrüsen in dest. W. (0,102 g je Liter) abhängig von der Bodenkörpermenge (Versuchstemp. 7—8°). Die bei Zimmertemp. angestellten Aussalzstudien deckten bei beiden Hormonen ebenfalls keine Inhomogenität auf, wohl aber Löslichkeitsdifferenzen, die auf eine Speziesverschiedenheit der beiden Hormone zurückgeführt werden müssen. (J. gen. Physiol. 24. 303—309. 20/1. 1941. Berkeley, Cal., Univ., Dep. of Anat. and Inst. für Exper. Biol.) 120.4560

**L. C. Glass**, *Die Wirkung der Injektion von Antuitrin G auf einen Stamm von Hasenscharten-Mäusen*. Es wird untersucht, ob phänotyp. n. Tiere in einem Stamm von Hasen-

schartenmäusen etwa durch äußere Einfl. zustande kommen. Beginnend mit dem Deckakt werden die Muttertiere mit 0,2 bzw. 0,1 Einheiten Antuitrin G durch 10 Tage (das ist die Zeit, die für das Zusammenwachsen der Kiefer- u. Gaumenfortsätze erforderlich ist) behandelt. Nach 0,1 Ratteneinheit wurden 46,7%, nach 0,2 Einheiten 29,4% u. bei den Kontrollen 30,2% Nachkommen mit Hasenscharten beobachtet. Anscheinend begünstigt die Dosis von 0,1 Einheit das Manifestwerden der Störung. Die Größe der Würfe wurde nach 0,1 Einheit erhöht, durch 0,2 Einheiten vermindert, das Gewicht der Würfe wurde in jedem Fall durch die Behandlung vermindert. Durch die Injektionen scheint die bilaterale u. die linke Type der Hasenscharte gegenüber der rechten Type begünstigt zu werden. Die Tragezeit wurde durch die Injektionen verkürzt (auf durchschnittlich 17,3 Tage). Häufige Frühgeburten u. protrahierte Würfe. (Amer. Naturalist 74, 566—568 Nov./Dez. 1940. Idaho, Univ.) 120.4560

**F. Verzár**, *Nebennierenrinde und Schilddrüse*. Vf. teilt mit, daß bei adrenaletomierten Katzen ca. 0,4 mg DOC (*Desoxycorticosteron*) pro Kilogramm u. Tag die untere Grenzdosis ist, bei welcher ein Tier noch keine pathol. Erscheinungen zeigt. Bei 3 thyreoidektomierten (I) u. adrenaletomierten (II) Männchen war das einmal mit 0,1 mg, sonst auch nur mit 0,4 bis 0,8 mg möglich. Ebenso war bei II u. I Weibchen einmal 0,1, einmal anfangs 0,2, beim dritten bereits 0,4 mg pro Kilogramm u. Tag nötig. Es ist demnach möglich, I u. II Katzen mit so geringen DOC-Mengen am Leben (u. sogar gravid) zu erhalten, wie das bei nicht II nie gelingt. 0,1 mg genügt gegenüber 0,4 mg pro Kilogramm. Allerdings hat bereits eine einmalige Krise zur Folge, daß höhere Dosen gebraucht werden. Dieses Resultat erklärt sich wohl so, daß die nach Thyreoidektomie verminderten Umsatzprozesse auch weniger Aufbauprozesse u. dementsprechend weniger DOC benötigen. (Schweiz. med. Wschr. 73. 1163—1165. 24/9. 1943. Basel, Univ., Physiol. Inst.) 160.4561

**Derek Richter**, *Die Wirkung von Adrenalin bei Beklemmung*. Durch die anregende Wrkg. des *Adrenalins* sind Beziehungen zwischen Beklemmungserscheinungen u. der Verabreichung des Präp. gegeben. Bei Schizophrenie spricht Adrenalin nicht an. Es wird über das Verh. von Adrenalin im Körper berichtet. (Proc. Roy. Soc. Med. 33. 615 bis 618. August 1940.) 160.4561

**J. O. Crider und J. Earl Thomas**, *Ein Unterschied in der Wirkung des destillierten Wassers und isotonischer Lösungen im Darm auf die Sekretion der Pankreas*. Während reines W. im Darm eine Sekretion der Bauchspeicheldrüse verursacht, sind isoton. Lsgg. inerte Substanzen in W. wirkungslos. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 44. 299—301. Mai 1940. Jefferson Coll. of Philadelphia, Dep. of Physiol.) 160.4564

**E. R. Jones**, *Chemische Zusammensetzung des Blutes von Ankolet- und Zebu-Rindern in Uganda*. Als Durchschnittswerte bei 41 gesunden Tieren werden gefunden: Erythrocyten 8,8 Millionen, Leukocyten 10 961, Färbeindex 1,03, Hämoglobin 11,7%, Glucose 63,3 mg%, NaCl 483,5 mg%, Cholesterin 162 mg%, Rest-N 27,5 mg%, Harnstoff-N 11,9 mg% (= 42% des Rest-N), Amino-N 6,2 mg%, Harnsäure 1,7 mg%, Kreatinin 1,6 mg%, anorgan. P. 5,8 mg%, Ca 11,5 mg%, Mg 2,76 mg% u. Gesamtprotein 8,3%. Streuungsbreite, sowie die weiteren statist. Daten werden berechnet. Vergleichszahlen aus der Literatur werden angegeben. Die Ergebnisse bei 30 Versuchstieren (die Tiere waren sonst gesund, waren jedoch vorher zur Gewinnung von Rinderstierseum verwendet worden) waren wenig abweichend. Nur bei Glucose (45,2 mg%), NaCl (463 mg%), Amino-N (5,5 mg%), Harnsäure (2,1 mg%) u. Mg (2,2 mg%) fanden sich statist. signifikante Abweichungen. (Veterin. Rec. 55. 128—129. Entebbe, Uganda, Veter. Res. Labor.) 120.4572

**Pekka Brummer**, *Über den Glykogengehalt des Blutes*. Der Glykogengehalt im Blut gesunder Personen ist sehr niedrig u. beträgt nur wenige mg%. Nach Zuckerbelastung u. Insulininjektion können in den Glykogenwerten keine Veränderungen festgestellt werden; ebensowenig bei Diabete. so daß nach Ansicht des Vf. dem Glykogen des Blutes keine Bedeutung im Kohlenhydratstoffwechsel zukommt. Erhöhte Werte werden nur bei Pneumonie in der oberfl. kruppösen Form gefunden. Diese Erhöhung kommt möglicherweise von den Bacterienpolysacchariden. (Acta med. scand. 114. 373—378. 1943. Helsingfors, Städt. Krankenhaus Kivellä, Med. Abt.) 160.4572

**Kurt Salomon**, *Untersuchungen an Wirbellosenhämoglobinen (Erythrocruorinen)*. *Erythrocruorin* des Regenwurms (*Lumbricus terrestris*) wurde durch wiederholte Aus-salzung oder durch Ultrazentrifugieren bei 67 000 U/min aus gereinigten Wurmextrakten gewonnen. Das Lumbricuserythrocruorin ist lösl. in Wasser. Beim Stehen einer Lsg. in Phosphatpuffer pH 7,0 im Eisschrank tritt nach 7 Tagen Braunfärbung u. Erscheinen der *Ferrierythrocruorin*bande bei 645  $\mu$  auf. Die Bande läßt sich durch Red. mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

zum Verschwinden bringen. Sättigung einer solchen Lsg. mit O<sub>2</sub> läßt wieder eine scharfe Oxyerythrocyruorinbande unter Dunkelrotfärbung der Lsg. auftreten. Die Absorptionsspekttra von menschlichem *Oxyhämoglobin* u. Oxyerythrocyruorin vom Regenwurm sind identisch. Nur die Bande in Rot bei 640  $\mu$  ist um 50 Å nach der Seite langer Wellenlängen verschoben. Ebenso wie beim menschlichen Hämoglobin kann diese Bande durch NaF bei pH 5,0 nach 610  $\mu$  verschoben werden. Das Regenwurmerythrocyruorin wird durch dieselben Reagenzien oxydiert wie menschliches Hämoglobin. Schütteln in Phosphatpuffer bei pH 7,5 u. 37° bewirkte Denaturierung des Oxyerythrocyruorins. Eine Bldg. von „grünem Hämoglobin“ wie beim Hühnerhämoglobin findet beim Belüften einer Lsg. von Erythrocyruorin in sek. Phosphat unter Zusatz von KCN nicht statt. Das Spektrum der CO-Verb. von menschlichem Hämoglobin u. von Erythrocyruorin von *Lumbricus terrestris* war identisch. Das Chromoprotein läßt sich bei pH 5,0 an Aluminiumhydroxyd adsorbieren u. bei pH = 8,0 eluieren. Krystall-Verss. scheiterten. Der isoelekt. Punkt des Erythrocyruorins war 5,28. Aus *Glycera dibranchiata* Ehlers wurde ebenfalls Erythrocyruorin gewonnen, teils aus zytolysiertem Blut, teils aus analogen Extrakten, wie beim Regenwurm. Wegen des geringeren Mol.-Gew. des Erythrocyruorins von *Glycera* konnte Ultrazentrifugieren jedoch nicht angewendet werden. Isolierung des Hämins aus dem *Glyceraerythrocyruorin* führte zu demselben Prod. wie aus menschlichem Hämoglobin. Der aus *Glyceraerythrocyruorin* bzw. dem daraus gewonnenen Hämin hergestellte *Mesoporphyrindimethylester* war nach F. u. Misch-F. ident. mit dem von H. FISCHER synthet. hergestellten *Mesoporphyrin IX-dimethylester*. Spektroskop. wurden zwischen *Glyceraerythrocyruorin* u. menschlichem Hämoglobin, auch im Verh. gegen Ferricyanid, NaF u. CO, keine Unterschiede aufgedeckt. Die Dissoziation des Oxyerythrocyruorins von *Glycera* war ebenso groß wie die von menschlichem Oxyhämoglobin (Best. durch Zugabe von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nach ROUGHTON u. MILLIKAN (vgl. Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A. 155. [1936.] 258; C 1937. I. 2535). Das Erythrocyruorin von *Neries virus* war ebenso wie das *Glyceraerythrocyruorin* spektroskop. in seiner oxydierten Form mit menschlichem Oxyhämoglobin identisch. (J. gen. Physiol. 24. 367—375. 20/1. 1941. New Haven, Yale Univ., School of Med., Dep. of Physiol. Chem., and Pharmacol.) 120.4572

John Elliott, G. F. Busby und W. L. Tatum, *Einige Faktoren und Beobachtungen über die Herstellung und Konservierung von verdünntem Plasma*. Blut wird von den Spendern direkt im Vakuumbehälter gewonnen. Unverdünntes Plasma neigt zu Fällungen, die teils aus Fett bestehen, was zwar durch Verwendung nüchterner Spender weitgehend ausgeschaltet werden kann, teils jedoch auch in fettfreiem Plasma auftreten. Zentrifugieren früher als 24 Stunden nach der Abnahme begünstigte das Auftreten von Fällungen. Bei älterem Blut kann sich Hämolyse störend bemerkbar machen. Es erwies sich als zweckmäßig, nach dem Zentrifugieren die Zentrifugenbehälter erst 12 Stdn. in der Kälte in Ruhe stehen zu lassen u. erst dann das Plasma abzuziehen. Bei guter Asepsis wurden keine Insterilitäten beobachtet, doch erwies sich Zusatz von 1:10000 Merthiolat als nützlich. Als Verdünnungsmittel hat 5% ig. Glucose in physiol. NaCl-Lsg. vor der einfachen NaCl-Lsg. Vorteile hinsichtlich Verhütung von Ndd. u. Farbänderungen. Die im Plasma auftretenden Ndd. erweisen sich als Eiweiß (N-Geh. 12,48%), vermutlich Fibrin. Obwohl Aufbewahrung in der Kälte zweifellos optimal ist, hat dennoch längere Zeit bei Raumtemp. gelagertes Plasma keine nachteiligen Eigg. erworben, wohl aber seine therapeut. Eigg. bewahrt, sofern man von der Erhaltung von Immun- u. Antikörpern absieht. Unter 482 Infusionen mit verd. konserviertem Plasma wurden nur 3 Fälle mit Nebenwirkungen beobachtet. Sie waren regelmäßig durch mangelhafte Sauberkeit der Infusionsapp. bedingt u. nicht dem Plasma zur Last zu legen. (J. Amer. med. Assoc. 115. 1006 bis 1008. 21/9. 1940 Salisbury, N. C., Rowan Memorial Hosp., Labor. of Pathol.) 120.4572

Charles Hamilton Norris, *Die Tension an der Oberfläche und andere physikalische Eigenschaften des kernhaltigen Erythrocyten*. Es wird eine Mikromanipulatormeth. entwickelt, um die Tension an der Oberfläche von Triturus-Erythrocyten zu messen. Die Zellen werden mit einer nichtflexiblen Mikronadel festgehalten u. dann mit einer flexiblen Nadel (es werden Nadeln verschied. Biegefestigkeit verwendet) gestreckt. Aus der Durchbiegung der geeichten Nadel u. der Formänderung der Zelle werden die Oberflächkräfte berechnet. Vorverss. an *Arbaciaeiern*, deren Oberflächenspannung bekannt ist, ergaben die Brauchbarkeit der Anordnung. Leicht gedehnte Zellen nahmen, sofern sie unverletzt blieben, rasch ihre Ausgangsform wieder an. Verletzte Zellen verfielen der Lyse. Die Oberflächenspannung war an unverletzten Zellen höher als an hämolysierten Zellen. Die Streckungsmöglichkeit war bei den Blutzellen größer (200%) als bei *Arbaciaeiern* (100%). Letztere glitten von den Nadeln ab, gelegentlich ein Tröpfchen daran zurücklassend, bei ersteren riß ein Stückchen der Zellohülle ab, das an der Nadel hing blieb. Dies spricht für eine solidere Struktur der Erythrocytenhülle gegenüber der mehr

fl. Arbaciaezellmembran. Die Oberflächenspannung des Erythrocyten ist jedoch niedrig, 1,4 dyn für die maximal elongierte Zelle je Zentimeter. Ebenso wie mechan. Verletzung setzte Lysis durch Saponin die Oberflächenspannung herab. Beobachtungen über das Verh. verschied. kernhaltiger Erythrocyten u. ihrer Kerne gegenüber mechan. Einwirkungen, lassen das Fehlen irgendeines Gerüsts, oder eines bes. viscosen Zellinhaltes wahrscheinlich erscheinen. Mit Ausnahme des Kerns ist der Zellinhalt flüssig. Daher scheint nur die Zellwand für die Formgebung der Zelle verantwortlich zu sein. (J. cellular comparat. Physiol. 14. 117—133. 20/8. 1939. Princeton, Univ., Physiol. Labor., and Woods Hole, Mass., Marine Biol. Labor.) 120.4573

R. B. Dean, T. R. Noonan, L. Haege und W. O. Fenn, *Permeabilität von Erythrocyten für radioaktives Kalium*. Das radioaktive K wurde durch Bombardierung von reinem KCl durch Elektronenstrahl hergestellt. Es wurde zur Trennung von allfalls entstandenem radioaktivem Cl als Chlorat gefällt u. wieder in das Chlorid verwandelt. Die Diffusionskoeffizienten in  $\text{Min.}^{-1}$  für akt. K wurden in vitro- u. in vivo-Verss. ermittelt. Der Diffusionskoeffizient war beim Menschen 0,2 bis  $0,25 \cdot 10^{-3}$ , beim Kaninchen 0,32 bis  $0,665 \cdot 10^{-3}$  u. bei der Ratte  $1,0 \cdot 10^{-3}$ . In vivo waren Kanincherythrocyten stärker permeabel als in vitro. Aus den Versuchsergebnissen sei angeführt, daß in vitro an Menscherythrocyten 12,4 bis 14,5% des Zell-K mit dem Plasma-K ausgetauscht werden (innerhalb 10 Stdn.), bei Kaninchenblutkörperchen werden in 6 Stdn. 29% in vitro, in vivo 59% in 7,9 Stdn. ausgetauscht. Bei Rattenblutkörperchen sind in vitro in 10 Stdn. 55% in 18 Stdn. 79% ausgetauscht. Die Austauschfähigkeit ist nicht auf eine bestimmte K-Fraktion begrenzt. Die Gründe, warum früheren Untersuchern die Permeabilität der Blutzellen für K entgangen ist, werden diskutiert. (J. gen. Physiol. 24. 353—65. 20/1. 1941. Rochester, Univ., School of Med., Dep. of Physiol.) 120.4573

Arthur J. Dziemian, *Der Lipoidgehalt und die Permeabilität des Erythrocyten*. Best. des Lipoidgeh. u. der Lipoidfraktionen in roten Blutzellen verschied. Tierarten. Die Permeabilität wird mit 2 Methoden bestimmt: Hämolyse durch mol./6-Lsgg. von Ammoniumacetat-formiat, -salicylat oder -benzoat oder durch Verfolgung der Schwellung der Erythrocyten in mol./6-Lsgg. dieser Salze in Ggw. von 1% NaCl u. Phosphatpuffer pH 7,0. Mit letzterer Meth. wurden außerdem noch Ammoniumpropionat u. Ammoniumbutyrat geprüft. Dar Gesamtlipoidgeh würde im allg. mit der Annahme einer mono- oder dimol. Lipoidgrenzschicht übereinstimmen. Die Extraktionsverhältnisse lassen jedoch das Vorliegen eines Lipoidweißkomplexes in der Membran wahrscheinlich erscheinen. Die Fettsäuresalze diffundieren umso rascher, je länger die C-Kette der Fettsäure ist. Entgegen HÖBER permeiert Benzoat stets rascher als Salicylat. Die verschied. Tierarten ordnen sich hinsichtlich der Geschwindigkeit des Eindringens der Salze verschied. an, je nachdem welches Salz für die Unters. benutzt wird. Eine Beziehung der Permeabilität zum Lipoidgeh. besteht nicht, gleichgültig ob er je Erythrocyt, je Volumeneinheit oder je Oberflächeneinheit berechnet wird, u. auch unabhängig davon ob der Phosphorlipoid- oder Cholesteringeh. der Beurteilung zugrundegelegt wird. Die Artunterschiede im Lipoidgeh. sind überdies nicht weniger beträchtlich als die individuellen Unterschiede innerhalb derselben Spezies. (J. cellular comparat. Physiol. 14. 103—116. 20/8. 1939. Princeton, Univ., Physiol. Labor., and Woods Hole, Mass., Marine Biol. Labor.) 120.4573

J. Anderson, *Die klinische Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration des Samen des Bullen*. Der Samen n. Stiere ist sauer. Ejakulate von Tieren mit Epididymitis oder kleinen Hoden sind alkalisch. So wurde bei 30 Ejakulaten von Tieren mit Epididymitis ein pH  $7,618 \pm 0,07$  gefunden. Nur 6% dieser Ejakulate hatten ein pH unter 7,0. Konz. u. Beweglichkeit der Spermien war umso geringer je alkal. die Rk. der Ejakulate war. Die Rk. der Ejakulate von 6 Tiere mit kleinen Hoden entsprach einem pH von 7,73 im Durchschnitt. Bei Wiederholung der Abnahme war die Alkalinität in den folgenden Ejakulaten stärker als in dem ersten. Auch das pH des Samen von Stieren mit äußerlich n. Hoden aber mit schlechter Spermienprod. war relativ hoch. (Veterin. Rec. 54. 317—318. 8/8. 1942. Naivash, Kenya, Exper. Station.) 120.4578

Donal B. Waugh und Leuman M. Waugh, *Wirkungen natürlicher und raffinierter Zucker auf orale Milchsäurebacillen und Caries unter den primitiven Eskimos*. In 3 entlegenen Siedlungen primitiver Eskimos wird der Bevölkerung zu ihrer n. Kost eine Zulage von Süßigkeiten, die teils aus Prodd. mit natürlichen Zuckern, teil aus solchen mit raffinierten Zuckern bestanden, verabfolgt. Bei der n. Kost dieser Eingeborenen, die weitgehend frei von raffinierten Zuckern ist, finden sich selten Milchsäurebacillen im Speichel u. die spontane Carieshäufigkeit ist sehr gering. Die Zulagen von Süßigkeiten wurden mindestens durch 2 Wochen, vielfach auch über längere Zeiträume gegeben.

Eine Gruppe cariesfreier Personen war zu Versuchsbeginn zu 86,7% frei von *Lactobacillen* in der Mundhöhle; sie wurde mit natürlichen Zuckern bedacht. Innerhalb 2 bis 5 Wochen fand keine Zunahme des Prozentsatzes der Milchsäurebacillenträger statt. Eine analoge prim. cariesfreie Gruppe mit 81,8% milchsäurebacillenfrieren Personen erhielt Süßigkeiten mit raffinierten Zuckern. Hier wiesen nach 2 Wochen 88%, nach 5 Wochen 100% Milchsäurebacillen im Speichel auf. Eine zu 92,3% cariesfreie Versuchsgruppe hatte nach Zugabe von natürlichen Zuckern bei 7,7% der prim. cariesfreien Auftreten von Caries u. bei 57,2% der prim. mit Caries behafteten eine Zunahme der Zahl der Cavitäten zu verzeichnen. Zugabe von raffinierten Zuckern bewirkte bei einer zu 27,3% prim. cariesfreien Versuchsgruppe bei 73,7% der prim. cariesfreien Personen Auftreten von Caries u. bei 100% der prim. mit Caries behafteten eine erhebliche Zunahme der Kavitätanzahl. (Amer. J. Diseases Children 59. 483—89. März 1940. New York.) 120.4586

**F. J. McClure**, *Beobachtungen an experimenteller Caries bei Ratten.* — II. Mitt. *Wirkung von Fluorid auf Rattencaries und die Zusammensetzung von Rattenzähnen.* Ratten werden 15 Wochen bei einer carieserzeugenden Maismehldiät gehalten. Fluoridzufuhr im Trinkw. oder in der Diät hemmt die Cariesentw. deutlich. Durch Injektion zugeführtes Fluorid ist ohne Einfluß. Der Aschegeh. der Zähne wurde durch die Fluoridzufuhr nicht beeinflusst. Eine Fluoranreicherung im Zahn fand wohl statt, ihr Ausmaß stand jedoch in keiner Beziehung zur Verhinderung der Caries. Vf. diskutiert die Gründe, die dafür sprechen, daß die Fluoranreicherung im Zahn als resorptive Wrkg. u. nicht als eine Adsorption von F aus der Mundhöhle aufzufassen ist. Die Wrkg. des F auf die Caries wird durch seine hemmende Wrkg. auf fermentative Vorgänge gedeutet. (J. Nutrit. 22. 391—398. 10/10. 1941. Bethesda, Ma., U. S. Public Health Service, Nat. Inst. of Health.) 120.4586

**Bernard L. Oser, Daniel Melnick und Melvin Hochberg**, *Physiologische Ausnutzung der Vitamine.* Kritik an den bisherigen Untersuchungsmethoden. Zwecks zuverlässiger Prüfung der physiol. Verwertung von wasserlös. Vitaminen, bes. wenn sie in Kapseln u. Tabletten nicht zerkleinert eingenommen werden, schlagen Vf. (vgl. C. 1940. I. 2181) die Unters. des Harns nach der Einnahme der Präpp. vor. Als Vgl. werden Harnunters. nach Verabreichung wss. Lsgg. der reinen Vitamine durchgeführt. Die Zuverlässigkeit des neuen Biovers. wurde geprüft: 1. An der Multivitamin-Mineraltablette A (enthält Vitamin A u. D, ferner Riboflavin [I], Nicotinamid [II], Thiamin [III] u. Ascorbinsäure [IV]; nur III u. IV waren mit einer wasserunlös. enzymwiderstandsfähigen Schicht überzogen), 2. an der Tablette B (enthält die Vitamine wie in Tablette A, jedoch hatten alle wasserlös. Vitamine den Überzug wie in A) u. 3. an der B-Komplekkapsel E (I u. III waren von Fullererde adsorbiert). Der Vitamingeh. der von jeder Versuchsperson eingenommenen 15 Tabletten entsprach dem Vitamingeh. der wss. Vergleichslösung. Es konnte zuverlässig nachgewiesen werden, daß die wasserlös. Vitamine der Tablette A genau so gut aufgenommen werden wie die Vitamine der wss. Vergleichslösung. Auch bei Tablette B zeigte sich, daß II, III u. IV ebensogut wie bei Tablette A aufgenommen wurden, daß jedoch nur I zu 55% aufgenommen und ausgeschieden wurde, eine Folge der begrenzten Wasserlöslichkeit von I. Aus der B-Komplekkapsel E wurde III nur zu 40% vom Körper aufgenommen, I zu ca. 79%. Auch hier erwies sich die Harnunters. anderen Untersuchungsmethoden entschieden überlegen. — Es wird noch ein indirektes Verf. angegeben, um die physiol. Verwertung von fettlös. Vitaminen in Multivitaminprodd. festzustellen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 405—11. 20/7. 1945. Long Island City, Ford Res. Labor.) 140.4587

**Charles D. May, Kenneth D. Blackfan, John F. McCreary und Fred H. Allen jr.**, *Klinische Untersuchungen des Vitamins A bei Kleinkindern und Kindern.* Es wird eine Meth. zur Mikrobest. von Vitamin A in Blut oder Plasma beschrieben. 1 ccm Blut oder Plasma wird mit 2 ccm 95%ig. A. versetzt u. umgeschüttelt, dann werden 2 ccm PAe. (U. S. P.) zugegeben, worauf nach 10 Min. langem Schütteln zentrifugiert wird. Mit 1 ccm des PAe.-Extraktes wird mit Hilfe eines photoelektr. Mikrokolorimeters unter Benutzung des Filters 440 der Gesamtcarotinoidgeh. u. in einer 2. Probe nach Ausführung der Antimontrichloridrk. mit Filter 620 die Blaufärbung kolorimetriert. Aus den beiden erhaltenen Werten läßt sich der Vitamin A-Geh. berechnen. Der Vitamin A-Geh. schwankt bei n. Kindern, wahrscheinlich als Folge der verschied. hohen Zufuhr in weiten Grenzen (von 3,1 bis 75,7 Einheiten je 100 ccm). Dagegen sind die Schwankungen während des Tages oder von Tag zu Tag beim selben Individuum gering. Das Gleiche gilt für den Carotinoidgehalt. Zugaben von A-Konzentraten erhöhen den Blutspiegel, der dann in 24 Stdn. zur Norm zurückkehrt. Bei fieberhaften Erkrankungen kommen vorübergehende Senkungen des A-Spiegels vor, ohne daß dazu eine verminderte Zufuhr notwendig wäre. Red. A-Zufuhr greift zuerst die Depots an, dann sinkt der Carotinoidspiegel u. zuletzt der A-Spiegel im Blut. Bei n. Kuhmilchernährung ist die A-Zufuhr ausreichend. Die

A-Resorption wurde durch Verabfolgung einer Standarddosis geprüft, nach der ein durchschnittliches Ansteigen der Blutwerte um 130 Einheiten in 3 bis 5 Stdn. eintrat. Gestörte Vitamin A-Resorption wurde gefunden bei Ocliteration der Gallengänge, Pankreasfibrose, Durchfallerkrankungen u. Kretinismus. Gestörte Resorption kann durch Zufuhr großer oraler Dosen überwunden werden. Die Symptome der A-Insuffizienz treten später auf als das Absinken des A-Spiegels im Blut. Die Diagnose kann daher schon vor dem Auftreten klin. Erscheinungen aus dem Blutbild gestellt werden. Die Wiederherst. eines n. Blutspiegels durch die Therapie erfolgt rasch. Zur Aufrechterhaltung eines n. Blutspiegels muß jedoch die Zufuhr so lange fortgesetzt werden, als eine Resorptionsstörung besteht. Der Blutspiegel ist, wie an einem Patienten gezeigt werden konnte, durch A-Zufuhr schon zu einer Zeit normalisiert, zu der die Depots noch nicht wieder aufgefüllt sind (kenntlich an dem raschen Absinken des Blutspiegels bei Unterbrechung der Zufuhr u. bewiesen durch die Unters. der Leber nach neuerlicher Zufuhr bei n. Blutspiegel). (Amer. J. Diseases Children 59. 1167—1184. Juni 1940. Boston, Harvard Med. School, Infants and Children's Hosp., Toronto, und Holyoke, Mass) 120.4587

**Edward Jackson, Vitamin A und Dunkeladaptation.** Vi. bespricht den Vorschlag von HARRIS u. ABBASY (C. 1940. I. 1691), die Dunkeladaptation als Test für Vitamin-A-Mangel zu verwenden. Dabei ist zu beachten, daß die Adaptation am Anfang sehr groß ist. ADLER gibt  $\frac{1}{2}$  Stde. an; aber bis zur Vollständigkeit vergehen noch 4 Stdn. An Stelle einer Dunkelheit von 10 Min. hält Vf. es für besser, das Auge  $\frac{1}{2}$  Stde. oder länger im Dunkeln zu halten. (Amer. J. Ophthalmol. 23. 705. Juni 1940.) 160.4587

**S. B. Wolbach und Otto A. Bessey, Vitamin-A-Mangel und das Nervensystem.** Nach dem Absetzen von der Mutter Vitamin-A-frei ernährte Ratten zeigen in der 6. bis 9. Lebenswoche an den Hinterbeinen beginnende Paresen. Das Einsetzen der Nervenläsionen tritt annähernd in der Zeit ein, in der auch die Gewichtskurve unter A-Mangel zu fallen beginnt. Ältere nicht mehr wachsende Tiere entwickeln diese Nervenläsionen nicht, obwohl alle anderen Zeichen des A-Mangels sichtbar werden. Die pathologisch-anatom. Unters. decken den Ursprung der Nervenstörungen in der ungleichen Wachstumshemmung des Skeletts u. des Hirns bzw. Rückenmarks auf. Diese führt zu multiplen Herniationen des Hirns u. Rückenmarks in die venösen Sinus sowie der Nervenwurzeln in die Foramina intervertebralia, Hereindrängen des Kleinhirns in das Foramen magnum. Die Nervenstörung gleicht sich aus, wenn das Wachstum sich entsprechend verlangsamt. Die Regenerationsfähigkeit ist demnach nicht beeinträchtigt. (Arch. Pathology 32. 689 bis 722. Nov. 1941. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Pathol. and Biol. Chem.) 120.4587

**Thomas T. Mackie, Vitaminmangel und Dünndarm.** An Hand der einschlägigen Literatur u. eigener Erfahrungen werden die Mangelerscheinungen am Dünndarm bei B-Avitaminosen besprochen. Sie sind röntgenolog. nachweisbar. Sie sind mit Störungen der Resorption verbunden. Anscheinend bestehen Beziehungen zur Innervation des Darms. Funktionelle Störungen sprechen gut auf Behandlung mit Vitamin-B-Komplex oder Leberpräpp. an, organ. Schäden u. Degenerationen nicht mehr. Thiamin, Riboflavin u. Nicotinsäure sind ohne Einfl., so daß also andere Bestandteile des B-Komplexes, wie er in Leberpräpp. oder in Hefeextrakten vorliegt, für die therapeut. Wrkg. verantwortlich sein müssen. (J. Amer. med. Assoc. 117. 910—912. 13/9. 1941. New York, Roosevelt Hosp., Gray Service.) 120.4587

**Ross Golden, Der Dünndarm bei Vitamin-B-Mangel.** (Vgl. vorst. Ref.) An Erfahrungen an 100 Fällen wird eingehend über die röntgenolog. nachweisbaren Erscheinungen eines Vitamin-B-Mangels berichtet, die sich am Dünndarm äußern. Bei leichten Fällen sind sie auf das mittlere Drittel beschränkt u. bestehen nur in Motilitätssteigerung u. Tonussteigerung. Bei schweren Fällen ergreifen sie den ganzen Dünndarm, u. sie können dann zu Tonusverlust u. Motilitätsbeschränkung sowie zu charakterist. Veränderungen des Schleimhautreliefs führen. Resorptionsstörungen, kenntlich am Auftreten von Gas u. Flüssigkeitsspiegeln, können dazutreten. Die ursächliche Bedeutung des B-Mangels wird durch den Erfolg der Therapie gesichert. Oft ist nur parenterale Behandlung erfolgreich. Die Wahrscheinlichkeit einer ursächlichen Beteiligung einer Schädigung der vegetativen Innervation des Darms wird diskutiert. Vitamin-B-Mangel scheint sowohl als prim. Ursache wie auch als sek. bei mit B-Mangel einhergehenden Erkrankungen eine häufige Quelle von Beschwerden der Abdominalorgane zu sein. (J. Amer. med. Assoc. 117. 913—917. 13/9. 1941. New York, Presbyterian Hosp., Dep. of Radiology, and Columbia Univ. Coll. of Physicians and Surgeons.) 120.4587

**Michael J. Lepore und Ross Golden, Syndrom infolge Mangels des Vitamin-B-Komplexes.** (Vgl. vorst. Ref.) Kritik des Begriffs des B-Vitaminkomplex-Mangels. Da objektive

Laboratoriumsmethoden der klin. Diagnose fehlen, ist man auf die Diagnose ex iuvantibus angewiesen, die von vielen Autoren nicht anerkannt wird. Sorgfältige klin. Beobachtung läßt jedoch ein Syndrom erkennen, das als Ausdruck des B-Vitaminskomplex-Mangels angesprochen wird. Aus Erfahrungen an 30 Fällen werden die Symptome eingehend geschildert. In der Anamnese finden sich: unzureichende B-arme Ernährung, reich an Kohlenhydraten u. arm an Fett u. Protein, Gewichtsverlust, Asthenie, Appetitlosigkeit, Reizbarkeit u. Persönlichkeitsveränderungen, Schwäche u. Müdigkeit nach den Mahlzeiten, gastrointestinale Störungen, wie Flatulenz, Schmerzen, Durchfälle oder Obstipation. Objektiv findet sich eine flache Glucosetoleranzkurve, abnormale röntgenograph. Befunde am Dünndarm, schlechter Ernährungszustand, Hypochlorhydrie oder Achlorhydrie, verminderte Kapillarresistenz. Bei den beobachteten Fällen fehlten Dermatitiden, Steatorrhöe, Glossitis oder schwerere Anämien. 80% der Patienten waren Frauen. Perorale Behandlung mit Vitamin-B-Komplex-Sirup aus Hefe, ein bis drei Teelöffel täglich, war erfolgreich. Entscheidende Besserungen, auch der objektiven Befunde, wurden in 2 bis 3 Monaten erzielt. (J. Amer. med. Assoc. 117. 918—23. 13/9. 1941. New York, Presbyterian Hosp., Dep. of Radiology and Med., and Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons.) 120.4587

Harold R. Street, *Studien über die Rattenwachstumsauswertungsmethode für Riboflavin*. Ratten von 40 bis 55 g erhalten folgende Vitamin B-Komplex-freie Grunddiät: vitamin-freies Casein 10, Maisstärke 63, hydriertes Baumwollsaamenöl 12, Dorschlebertran 3 u. Salzgemisch U. S. P. XI Nr. 2. 4. Zusätzlich wird 3 mal wöchentlich wss. Reiskeleieextrakt (käufliches Prod., zu spez. Gewicht von 1,38 eingeengt u. filtriert) als Quelle der übrigen B-Faktoren in einer Dosis entsprechend 15  $\gamma$ -Thiamin je Ratte u. Tag gegeben. Diese Diät gestattet ein geringes Wachstum u. zeichnet sich vor anderen Diäten durch ihre leichte Zugänglichkeit u. Zubereitung aus. Die Ratten sind zur Auswertung geeignet, wenn die Gewichtszunahme in 10 Tagen 4 g oder weniger beträgt; dazu sind 2 bis 4 Wochen Fütterung mit der Diät erforderlich. Vitaminzulagen zu dieser Kost bewirken Gewichtsanstieg. Zwischen Tagesgaben von 2,5—10  $\gamma$  Riboflavin besteht Proportionalität der Gewichtszunahmen je  $\gamma$  Riboflavin Tagesdosis in 4 Wochen, so daß aus dem Erfolg einer einzigen Dosierung der Vitamingeh. einer unbekannteren Kostform errechnet werden kann. Im Frühling u. Sommer dauert die Einstellungszeit der Ratten bei vitaminfreier Ernährung länger, die Gewichtszunahmen während dieser Zeit sind größer. Die Brauchbarkeit der Meth. unter verschied. Bedingungen wird demonstriert. Die Überlegenheit der Reiskeleie gegenüber der Verwendung von Weizenextrakt, der hinsichtlich anderer wasserlös. Faktoren unterwertig ist u. daher bei Prüfung unbekannter Kostformen die Resultate beeinflussen kann, wird unter Beweis gestellt. (J. Nutrit. 22. 399—408. 10/10. 1941. Rensselaer, N. Y., Wintthrop Chem. Comp., Inc., Research Labor.) 120.4587

Samuel H. Eppstein und Sergius Morgulis, *Der Mindestbedarf von Kaninchen an dl- $\alpha$ -Tocopherol*. Kaninchen von 400 bis 600 g werden der Fütterung mit 2 E-vitamin-freien Diätformen unterworfen. Die Beurteilung erfolgte klin. nach den Symptomen der auftretenden Muskelatrophie u. der 2 bis 3 Tage später einsetzenden Abnahme der Gewichtskurve. dl- $\alpha$ -Tocopherolacetat wurde in Tagesgaben von 0,25 bis 6,0 mg (berechnet auf freies Tocopherol) täglich oder in einzelnen Stößen verabreicht. Es besteht bei Gesamtdosen von Tocopherol bis zu 60 mg lineare Beziehung zwischen der Tocopherolmenge u. der Zeit des durch sie bewirkten Schutzes; höhere Gaben sind weniger wirksam vermutlich weil wegen der Sättigung der Gewebe ein Teil ungenutzt ausgeschieden wird. Der Durchschnittstagesbedarf läßt sich mit 0,32 mg freies Tocopherol als Acetat je kg u. Tag berechnen. Geschlecht u. Alter der Tiere spielten hinsichtlich der Tocopherolwirksamkeit keine Rolle. Parenterale Anwendung von Tocopherolacetat oder von freiem Tocopherol waren unwirksam. (J. Nutrit. 22. 415—424. 10/10. 1941. Omaha, Nebr. Univ., Coll. of Med., Dep. of Biochem.) 120.4587

M. C. G. Israëls, *Erythropoese bei Skorbut*. Kurzer Bericht über 3 Fälle von Skorbut. Knochenmarkunters. zeigte bei 2 Fällen Hemmung der Erythropoese ohne Zeichen einer Schädigung der Reifung der Erythrocyten. Bei dem 3. Fall war das Knochenmark normal. Alle 3 Fälle sprachen auf Vitamin-C-Gaben mit gesteigerter Erythropoese an, die im Knochenmark dem bei der Regeneration nach Blutverlusten gewohnten Bild entsprach. Auf die Möglichkeiten des Vitamin-C-Mangels als Ursache für Anämien bei einseitiger Ernährung wird hingewiesen. (Lancet 244. 170—72. 6/2. 1943. Manchester, Univ., Dep. of Clin. Investigation, and Royal Infirmary.) 120.4587

M. M. Shemiakin, L. A. Schukina und J. B. Shvezov, *Mechanismus der biologischen Wirkung von Vitamin K und seinen synthetischen Homologen*. Vff. widersprechen der Auffassung von FLEISER (vgl. J. Amer. chem. Soc. 61. [1939] 3467; C. 1940. I. 3115), daß

die meisten der synthet. Homologen des Vitamins K dadurch wirken, daß sie im Körper in die dem natürlichen Vitamin entsprechenden Chinone übergehen können. Diese Annahme erklärt nicht die, wenn auch schwache, Wrkg. von *Phthalsäure* u. die starke Wirksamkeit von *Phthalsäurediäthylester*. Die Umwandlung von Phthalsäureverbh. in 1.4-Naphthochinone im Organismus erscheine höchst unwahrscheinlich. Vff. nehmen daher an, daß die Stoffe mit Vitamin-K-Wrkg. dadurch wirksam sind, daß sie im Organismus in Phthalsäure übergehen können. Der mögliche Mechanismus eines solchen Überganges wird diskutiert. (*Nature* [London] 151. 585—586. 22/5. 1943. Moscow-Tomsk, All-Union Inst. of Exper. Med.) 120.4587

**Ramsdell Gurney**, *Beitrag zur Physiologie der Atmung*. Vf. bespricht den Sauerstoffmangel, die Stimulation des Atmungszentrums, die nervöse Kontrolle der Respiration, sowie die Auffindung einer Carboanhydrase. Die Arbeit ist in Form eines Vortrages gehalten. (*Med. Rec.* 154. 255—258. 1/10. 1941. Buffalo, N. Y.) 160.4596

**Ray Treichler** und **H. H. Mitchell**, *Der Einfluß des Ernährungsregimes und der Umgebungstemperatur auf die Beziehung zwischen Grundumsatz und endogenem Stickstoffwechsel bei nachfolgender Bestimmung*. Versuchsgruppen von Ratten wurden mit verschieden. Diäten ernährt. Diät I enthielt 1,68% N u. 4,8 Calorien je g, Diät II 0,69% N u. 4,65 Calorien je g, Diät III 0,04% N u. 4,57 Calorien je g. Außer in den Kälteverss. wurden die Tiere bei 28° gehalten. Die Grundumsatzbestimmungen wurden bei 28° ausgeführt, ebenso die Bestimmungen der endogenen N-Ausscheidung. Die Kälteexposition erfolgte bei 4° durch mindestens eine Woche. Zunächst wurde eine Versuchsgruppe mit 37,51 Calorien Diät I ernährt, wobei keine Gewichtszunahme stattfand, während eine 2. Gruppe mit 45,43 Calorien leichte Gewichtszunahmen verzeichnete. Der Grundumsatz der besser ernährten Tiere war um 8% höher. Die endogene N-Ausscheidung war bei der reichlicheren Ernährung um 4% niedriger, doch war diese Differenz nicht signifikant. Das Verhältnis der endogenen N-Ausscheidung zur Gesamtkreatinin-N-Ausscheidung war in beiden Gruppen unverändert. Nach dem Vorst. sinkt durch die reichlichere Ernährung das Verhältnis zwischen endogener N-Ausscheidung u. Grundumsatz deutlich (von 2,18 auf 1,85). Die Kälteexpositionsverss. ergeben, daß der Grundumsatz nur erhöht wird, wenn gleichzeitig mit der Kälteapplikation auch die Calorienzufuhr erhöht wird. Das wirksame Agens ist demnach nicht die Kälteexposition, sondern die erhöhte Calorienaufnahme. Anders verhielt sich die endogene N-Ausscheidung. Sie war stärker erhöht bei während der Kälteexposition nicht erhöhter Nahrungszufuhr. Das wirksame Agens ist hier also die Umgebungstemperatur. Das für die Ratte angenommene Verhältnis von 2 mg endogener N-Ausscheidung je Calorie Grundumsatz kann demnach durch verschied. Einfl. verändert werden: durch Erhöhung des Grundumsatzes bei unveränderter endogener N-Ausscheidung durch erhöhte Nahrungszufuhr oder durch Erhöhung der endogenen N-Ausscheidung bei unverändertem Grundumsatz durch vorangehende Kälteexposition bei unveränderter Calorienzufuhr. (*J. Nutrit.* 22. 333—343. 10/10. 1941. Urbana, Ill., Univ., Animal Nutrition Div.) 120.4596

**R. B. French**, **J. I. Routh** und **H. A. Mattill**, *Der Einfluß des vorangehenden Regimes der Eiweißernährung auf den endogenen Stickstoffwechsel von Ratten*. Ratten werden, nachdem sie vorangehend mit verschied. Kostformen ernährt waren, mit einer proteinfreien Diät (0,05% N) bis zum Erreichen einer gleichmäßigen endogenen N-Ausscheidung gefüttert. Die dazu erforderliche Zeitspanne war je nach der vorangehenden Diät verschied. lang. Bei wachsenden Tieren wurde Konstanz nach 4 Tagen eiweißfreier Ernährung erreicht. Wurden die Tiere anschließend wieder eiweißreich ernährt u. dann wiederum eine eiweißfreie Ernährung eingeschaltet, so war das Intervall bis zum Auftreten konstanter N-Ausscheidung verlängert. Bei erwachsenen Tieren war eine derartige Differenz bei wiederholter Exposition nicht nachweisbar. Die jugendlichen Tiere überkompensieren demnach ihren Eiweißverlust während der Zwischenfütterung, so daß die Erschöpfung der Vorräte bei einer 2. nachfolgenden eiweißarmen Ernährung länger dauert. Bei erwachsenen Tieren ist eine derartige Überkompensation zwar auch vorhanden, nach 2monatlicher Fütterung jedoch schon ausgeglichen. Entsprechend der längeren Dauer bis zum Erreichen endogener N-Ausscheidung sinkt das Körpergewicht bei Tieren, die nach einer vorangehenden eiweißreichen Periode bei der Realimentation ihre Depots stärker aufgefüllt haben, bei neuerlicher eiweißreicher Diät stärker ab als bei Kontrolltieren. (*J. Nutrit.* 22. 333—389. 10/10. 1941. Iowa City, Univ., Biochem. Labor.) 120.4596

**S. C. Werch** und **A. C. Ivy**, *Eine Untersuchung über den Stoffwechsel zugeführten Pektins*. Unterss. an n. Versuchspersonen nach Einnahme von 30 g Pektin im Vgl. mit Kontrollperioden pektinfreier Ernährung. Nach Pektinzulage fand sich, ebenso wie auch



bei pektinfreier Ernährung keine Galakturonsäure im Harn (Best. nach KAPP; vgl. Biol. Chemistry 134. [1940] 143; C. 1940. II. 2790). Ebensowenig nahm die red. Substanz in Harn u. Kot durch Pektineinnahme zu. Eine deutliche Zunahme von Ameisensäure oder Essigsäure im Harn konnte gleichfalls nicht beobachtet werden, dagegen war im Kot eine leichte Zunahme der flüchtigen Säuren nachweisbar. Resorptionsvers. mit reiner *Galakturonsäure* in Darmfisteln von Hund u. Mensch ergaben höchstens sehr geringe Resorption, während einer 2std. Verweildauer in den untersuchten Darmabschnitten. Es wird geschlossen, daß der bakterielle Abbau des Pektins im Colon nicht soweit geht, daß die Ausscheidung flüchtiger Säuren nennenswert beeinflusst wird. Die Wrkg. des Pektins muß daher entweder auf seine physikal. Eigg. oder auf Prodd., die bei der bakteriellen Zers. entstehen u. vielleicht auf die Enteritis verursachenden Keime hemmend wirken, zurückgeführt werden. Die mangelnde Resorption der Galakturonsäure schließt auch eine Beteiligung der letzteren an der Wrkg. durch Unterstützung der entgiftenden Funktion der Leber aus. (Amer. J. Diseases Children 62. 499—511. Sept. 1941. Chicago, Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Physiol. and Pharmacol.) 120.4596

J. A. Shannon und F. R. Winton, *Die renale Ausscheidung von Inulin und Kreatinin durch den narkotisierten Hund und durch das Pumpenlungennierenpräparat*. An mit 0,1 g Chloralose je kg intravenös narkotisierten Hunden oder in einem durch eine Pumpe betriebenen Lungen-Nieren-Präp. werden Plasmakonz. von 150—200 mg% Inulin u. 20 mg% Kreatinin hergestellt u. durch Dauerinfusion aufrecht erhalten. Beim narkotisierten Hund lagen die Clearancewerte für Kreatinin u. Inulin unabhängig von der Harn-Plasma-Relation etwas unterhalb der beim n. Tier bekannten Werte. Bei der isolierten Niere lagen die Werte allg. niedriger, waren für Kreatinin u. Inulin aber nur bei Harn-Plasma-Relationen bis zu 40 gleich. Bei hohen Harn-Plasma-Relationen wichen sie deutlich ab, indem sich mit zunehmender Harnkonz. eine steigende Rückresorption von Kreatinin bemerkbar machte. Der Einfl. von Änderungen des arteriellen Druckes auf die Clearance war in beiden Versuchsanordnungen gleich. Harnstoff-Diurese beseitigt die Abweichungen der Kreatininclearance bei niedriger Harnsekretion u. hoher Harn-Plasma-Relation. (J. Physiology 98, 97—108. 14/3. 1940. New York, Univ. Coll. of Med., Dep. of Physiol., and Cambridge, England, Physiol. Labor.) 120.4596

Elisabeth Assmann, *Die Erfolge intensiver Hormonbehandlung bei Erkrankungen am weiblichen Genitalorgan*. (80 gez. Bl.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Freiburg, Med. F., Diss. v. 12/6. 45.

A. L. Bascharah, *Science and nutrition*. 2nd ed. Vol. I. London: Watts & Co. 1945. (142 S.)

Bruno Camerino, *Untersuchungen über blutgerinnungshemmende Stoffe*. Zürich: Leemann. 1945. (45 S.) 8<sup>o</sup> Phil. F. II. Sekt., Diss.

Werner Evers, *Der Blutzuckerspiegel am Ende der Gravidität, intra partum und post partum*. (Unter Berücksichtigung der Schwangerschaftsglykosurie und der Diabetes. (76 gez. Bl. m. eingekl. Darst. 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Greifswald, Med. F., Diss. v. 11/11. 46.

W. Winkelmann, *Les vitamines. Cè qu'elles sont; comment elles agissent*. Vol. I. Basel: Appollonia. 1945. (68 S.)

### E<sub>g</sub>. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

W. Heubner, M. Kiese und K. Tauschwitz, *Bemerkungen zur Eisentherapie*. Innerliche Gaben von Ferro-Ammoniumsulfat (MOHRsches Salz) bewirken gleichen Anstieg des Serum-Fe wie ebensolche von FeCl<sub>2</sub>. Ferri-Ammonsulfat ist nur etwa 3 mal schwächer wirksam als das Ferrosalz, Eisenzucker 5 bis 10 mal. „Ce-Ferro“ ist, auf gleiche Eisendosis berechnet, deutlich schwächer wirksam als „Ferro-stabil“. Intravenös gegebenes Fe sinkt im Blut bei experimenteller Anämie deutlich rascher ab als in der Norm. (Schweiz. med. Wschr. 73. 1176—79. 24/9. 1943. Berlin, Univ., Pharmakol. Inst.) 160.4605

Howard A. Linsberg, Maurice H. Wald und M. Herbert Barker, *Beobachtungen von pathologischen Wirkungen bei Thiocyanat*. Verabreicht man an n. Tiere für längere Zeiträume tox. Dosen von Thiocyanat, so wird eine ausgeprägte mikrocytische Anämie u. eine Abnahme des Blutcholesterins, sowie der Gesamtserumeiweißkörper erreicht. Gewebestudien ergaben bei diesen Tieren ausgeprägte Leber- u. Knochenmarkveränderungen. Die angewandten tox. Mengen betragen 20 bis 60 mg/%. (Amer. Heart J. 21. 605—16. Mai 1941. Northwestern Univ., Med. School, Dep. of Med.) 160.4608

L. W. Rowe, *Vorläufige antispasmodische Untersuchungen einer Reihe von Morpholin- und anderen Verbindungen*. Unters. am überlebenden Darm von Kaninchen u. Meer-schweinchen, wobei die Wrkg. der einzelnen Verbb. mit der von Papaverin, HCl u. Trantenin verglichen wurde. Die Toxizität (mg je g Maus, die 60% der Tiere töten) wurde intraperitoneal bestimmt. Nächst werden die untersuchten *Morpholin*-(I)-Verbb. aufgeführt, wobei bei jeder Verb. die Toxizität u. ihre relative spasmolyt. Wirksamkeit

(Papaverin = 100) angegeben wird: *N*-β-1-Äthyl-diphenylchloracetamid-HCl, 0,5, 50; β-4-1-Äthyl-diphenylacetat-HCl, 0,8, 75; Diphenylacetessigsäure-β-1-äthylamid-HCl, 0,3, 20; β-4-1-Äthylcinnamat-HCl, 1,5, 40; γ-4-1-Propyl-diphenylacetat-HCl, 0,35, 75; β-4-1-Äthylbenzilat-HCl, 0,3, 25; ε-4-1-Butyl-diphenylacetat-HCl, 0,3, 60; β-Methyl-β-4-1-propyl-diphenylacetat-HCl, 0,7, 60; β-4-1-Äthyltriphenylacetat-HCl, 0,4, 25; β-4-1-Äthyl-diphenylchloracetat-HCl, 0,2, 75; γ-4-1-Propyl-diphenylacetatbrombenzylat, 0,04, 50; β-4-1-Äthyl-dibenzylacetat-HCl, 0,6, 60; γ-Methyl-β-4-1-äthyl-diphenylacetat-HCl, 0,1, 60; β-4-1-Äthyl-cyclohexancarboxylat-HCl, 2,5, 10—20; β-Methyl-β-4-1-*i*-propanol, 0,7, 5—10; β-4-1-Äthyl-*tert*.-butylacetat-HCl, 1,0, 5—10; β-4-1-Äthyltrimethylacetatsulfat, 1,25, 5; β-4-1-Äthylphenylacetat-HCl, 1,50, 10; β-4-1-Äthyl-diphenylpropionat-HCl, 0,5, 50; β-4-1-Äthyl-2-camphancarboxylat-HCl, 0,35, 60; Dimethyl-4-1-propyl-diphenylacetat-HCl, 1,2, 200; 4-1-*N*-Hexyldiphenylacetat-HCl, 0,4, 150; β-4-1-Äthyl-diphenylacetat-HBr, 0,8, 40; β-4-1-Äthyl-*N,N*-diphenylcarbamat-HCl, 0,35, 30; β-4-1-Äthylphenylcyclohexanacetat-HCl, 0,4, 100; Phenylcyclohexanacetessigsäure-β-4-1-äthylamid-HCl, 0,3, 50; Dimethyl-4-1-propylphenylcyclohexanacetat-HCl, 0,5, 10; β-4-1-Äthylacetoxydiphenylacetat-HCl, 0,3, 25; Dimethyl-4-1-propyl-diphenylacetatsulfat, 1,0, 200; Dimethyl-4-1-propyl-diphenylacetatbenzyl-HBr, 1,1, 100; Dimethyl-4-1-propylbenzoat-HCl, 0,9, 40; Dimethyl-4-1-propylcinnamat-HCl, 1,0, 40; ferner wurden noch untersucht: Papaverin-HCl, 0,15, 100; *Trasentin*, 0,35, 100; *Diphenylhydantoin-Na*, 0,15, 25; β-Diäthylaminoäthylbenzylat-HCl, 0,1, 50; β-Diäthylaminoäthyl-diphenylchloracetat-HCl, 0,18, 50; γ-Diäthylaminopropyl-diphenylchloracetat-HCl, 0,06, 75; *N*-Methylcyclohexylamin-HCl, 0,4, 10; Diäthylaminohydroxypropyl-diphenylacetat-HCl, 0,18, 30; Dimethylbutylaminopyridin-HCl, 0,6, 20; β-Diphenylacetaminopyridin-HCl, 0,4, 10; β-Äthylphenylaminoäthyl-diphenylacetat-HCl, 0,4, 10; Methylphenylpiperidin-carbonsäureäthylester, 1,75, 5. Am aussichtsreichsten erscheint demnach Dimethyl-4-1-propyl-diphenylacetat. (*J. Amer. pharm. Assoc., sci. Edit.* 31. 57—59. Febr. 1942. Detroit, Mich., Parke, Davis and Comp., Res. Labor.) 120.4608

**E. Rothlin**, *Experimentaluntersuchungen über das Schicksal von nativen und dihydrierten Mutterkornalkaloiden im Organismus*. Mittels des biol. Nachw. am isolierten Uterus des Kaninchens oder am isolierten Samenleiter des Meerschweinchens, die noch 0,003 bis 0,0017 γ/ccm der Lsg. eines Alkaloids zu erkennen gestatten, wurde festgestellt, daß bei 4 Ratten, denen insgesamt 2,7 mg *Ergocornin*tartrat intravenös gegeben worden waren, sich nur noch  $\frac{1}{1000}$  davon, also 2,7 γ, nach 24 Stdn. im Harn fanden, während von 45 mg in das Blut eines Kaninchens injizierten *Dihydroergotamin*tartrats nach ca. einer Min. so gut wie das ganze Alkaloid verschwunden war u. nur eine winzige Menge während 2 Stdn. verblieb. (*Helv. chim. Acta* 29. 1290. 1/8. 1946. Basel, Sandoz S. A., Labor. de pharmacologie.) 101.4608

**C. A. McIntosh** und **J. G. Petrie**, *Anwendung des Chloräthylsprays bei Weichteilverletzungen*. Besprayen mit Chloräthyl bei nichtinfektiösen Erkrankungen der Gelenke, Bänder u. Muskeln führt während des Besprayens zu Schmerzsenation, die danach Schmerzlosigkeit Platz macht u. somit akt. Bewegungen ermöglicht. Oft genügt eine einzige Behandlung. Bewegung der betroffenen Teile sollen dann auch weiter vorgenommen werden u. begünstigen, gegebenenfalls unter Unterstützung durch weitere Applikationen von Chloräthyl, den Heilungsverlauf. (*Lancet* 243. 279—280. 5/9. 1942. Canadian General Hosp.) 120.4614

**Arnold K. Henry**, *Frieren mit Chloräthyl zur Schmerzlinderung und bei Bewegungs-verlust*. (Vgl. vorst. Ref.) Bericht über eine Anzahl von Fällen aus dem hervorgeht, daß Besprayen mit Chloräthyl bei schmerzhaften, mit Bewegungsstörungen einhergehenden Erkrankungen des Muskel- u. Bänderapp. oft rasch zu auffallender Schmerzlinderung u. Wiederherstellung der Funktion führt; es handelt sich nach Ansicht des Vf. dabei nicht um eine Suggestivwrkg., denn auch bei einem Hund wurde ein analoger Erfolg erzielt. (*Lancet* 243. 280—281. 5/9. 1942. Univ. of Egypt.) 120.4614

**Margot W. Goldschmidt**, *Zwei Komplikationen mit Trichloräthylennarkose*. Bericht über Narkosekollaps mit initialen Krämpfen anlässlich einer Trichloräthylennarkose wegen Bruchreposition u. über das Auftreten eines Exanthems bei einem 2. Fall. Das maculopapulöse Exanthem schwand bei Vertiefung der Narkose. (*Lancet* 245. 414. 2/10. 1943. Edinburgh, Royal Infirmary and Royal Hosp. for Sick Children.) 120.4614

**Paul Holinger**, **Felix P. Basch** und **Henry G. Poncher**, *Der Einfluß von Expektorantien und Gasen auf das Sputum und die Schleimhäute des Tracheobronchialbaumes*. Die Sekretion des Tracheobronchialbaumes erfährt von den kleinsten Bronchien ausgehend nach außen hin eine zunehmende Verdünnung, die physiologischerweise das Abhusten der Bronchialsekrete erleichtert. Die üblichen Expektorantien wirken nur auf die oberen Partien des Bronchialbaumes ein. Das in den tieferen Partien sitzende bes. zähe Sekret wird, wie sich

durch bronchoskop. Unters. u. Absaugung des Sekretes nachweisen läßt, nicht beeinflusst. Vff. schreiben dem zähen, in den unteren Abschnitten auftretenden schleimig-eitrigen Sekret, das zum vollkommenen Verschluss des Lumens führen kann, eine bedeutende Rolle bei der Entstehung von Eiterungen bei Bronchiektasien zu. Sie unterstreichen die Bedeutung der Aspiration als Behandlung der Bronchiektasien. Inhalation von Dampf oder Aufenthalt in mit Feuchtigkeit gesätt. Atmosphäre sind in der Lage, das Sputum auch in den tieferen Anteilen des Bronchialbaumes zu verflüssigen. Noch wirksamer in dieser Richtung ist jedoch die Anwendung von CO<sub>2</sub>, welches nicht nur die Atmung vertieft, sondern das Sputum (sowohl das in den größeren Bronchien als auch das sonst nur durch Absaugung unter Bronchoskopie erhaltliche aus den kleineren Bronchien) verflüssigt, seine Viscosität u. Aschegeh. vermindert u. außerdem zu einer erwünschten Hyperämie der Schleimhäute führt. CO<sub>2</sub> wird demnach als hochwirksames Expektorans bezeichnet. O<sub>2</sub> dagegen wirkt als Antiexpektorans. Diese unerwünschte Wrkg. des O<sub>2</sub> kann durch Beimengung von Dampf oder 5—10% CO<sub>2</sub> ausgeglichen werden. Längere Anwendung von Atropin oder Codein wird als kontraindiziert bezeichnet. 3 eindrucksvolle Fälle, die die Wrkg. von CO<sub>2</sub> demonstrieren, werden beschrieben. (J. Amer. med. Assoc. 117, 675—678. 30/8. 1941. Chicago, Univ., Coll. of Med., Dep. of Pediatrics and Dep. of Laryngol., Otol. and Rhinology, and Children's Memorial Hosp.) 120.4618

Alexander Fleming, Dorothy S. Russell, Murray A. Falconer, L. P. Garrod und E. M. Cowell, *Diskussion über die Wirkung von Antiseptica auf Wunden*. Beim Studium der Antiseptica soll mehr die bakterioostat. Wrkg. als die baktericide beobachtet werden. Es werden verschied. Antiseptica u. ihre Anwendung bei Wunden besprochen. Weiter werden die bisher bekannten Antiseptica in ihrer chem. Konst. u. ihrer verwendbaren Konz. besprochen. (Proc. Roy. Soc. Med. 33, 487—502. Juni 1940. London.) 160.4619

A. J. Ewins, E. C. B. Butler, H. Moreland McCrea und G. Melton, *Diskussion über klinische Erfahrungen mit Sulfathiazol bei der Therapie von Staphylokokken-Infektionen*. Es wird in einer Vortragsreihe über die chem. Konst. der Sulfonamide u. speziell des Sulfathiazols sowie seine Anwendung gegen Staphylokokkeninfektionen berichtet. Die einzelnen Referenten besprechen Fälle aus ihrer Praxis. (Proc. Roy. Soc. Med. 33, 673—684. August 1940.) 160.4619

John Gordon, *Fall von Staphylokokkenpneumonie. Genesung mit Sulfathiazol*. Bericht über einen Fall, der sich trotz 4stündlicher peroraler Gabe von Sulfapyridin immer weiter verschlechterte. Am 10. Tage wurde die Behandlung auf 4stündlich 2 g Sulfathiazol umgestellt, worauf nach 2 Tagen Besserung eintrat, die rasch in Heilung überging. Während unter der Sulfapyridinbehandlung die Leukozytenzahlen niedrig waren, erhöhten sie sich unter der Sulfathiazolbehandlung. (Lancet 243, 281. 5/9. 1942.) 120.4619

David R. Climenko und Arthur W. Wright, *Wirkungen fortgesetzter Anwendung von Sulfathiazol und Sulfapyridin bei Affen*. 27 Rhesusaffen werden täglich in gleichmäßigen Abständen von 8 Stdn. mit der Schlundsonde mit Suspensionen der untersuchten Sulfonamide gefüttert. Bestimmungen der Sulfonamidkonz. im Blut wurden 4 Stdn. nach der morgendlichen Fütterung vorgenommen. Dazu wurde eine Modifikation der Meth. von MARSHALL (Fällung des Eiweißes durch Einbringen des Blutes in 19 Teile A.) verwendet. Alle Tiere mit Ausnahme der mit 0,5 g Sulfathiazol (I) je kg u. Tag behandelten zeigten mehr oder weniger schwere Erscheinungen: Appetitverlust, Nausea mit u. ohne Erbrechen, häufig Hämaturie, schließlich klon. Krämpfe u. Tod in Koma. Tagesgaben von 0,5 g Sulfapyridin (II) führten nach 14—25 Tagen zum Tode. Neben tox. Splenitis u. degenerativen Veränderungen in der Leber wurden die wesentlichsten Schäden in Form von Konkrementbldg. u. ihren Folgen in der Niere u. den ableitenden Harnwegen gefunden. Die gleiche Dosierung von I bewirkte nur Durchfälle bei 28 tägiger Anwendung. Der Blutspiegel bei dieser Dosierung ist bei II höher als bei I. Die Differenz betrifft nach längerer Versuchsdauer bes. die gebundene Form. Bei Tagesgaben von 1 u. 2 g verschwinden die Toxizitätsunterschiede zwischen I u. II. Auch die Unterschiede hinsichtlich der Blutspiegel an Gesamtsulfapyridin sind bei dieser Dosierung weniger ausgeprägt. Das geringere Ausmaß der Acetylierung bei I bleibt jedoch deutlich. (Arch. Pathology 32, 794—817. Nov. 1941. Rensselaer, Winthrop Chem. Comp. Inc., Res. Labor., and Albany, N. Y., Med. Coll., Dep. of Pathol. and Bacteriol.) 120.4619

H. Vernon Williams, *Hepatosplenomegalie mit anderen klinischen Reaktionen auf Sulfapyridin*. In einem Beobachtungsgut von 1000 Gonorrhöefällen, die mit 4 g Sulfapyridin täglich meist bis zu 10 Tage ein- oder mehrmalig behandelt wurden, wurden 7% Hautausschläge als Nebenwrkgg. beobachtet. Öfters ging damit eine Vergrößerung der Lymphknoten, Milz- u. Leberschwellung, gelegentlich mit Ikterus, Hautblutungen sowie Ödemen des Gesichts u. Konjunktivitis einher. 3 einschlägige Fälle werden eingehender

geschildert, die Symptome von 12 Fällen sowie die zugehörigen hämatolog. Befunde werden tabellar gebracht. Lichteinw. spielt keine Rolle bei der Entw. der Erscheinungen. Begrenzung der Behandlungsdauer auf 7 Tage wird zur Verhütung derartiger Nebenwrkkg. empfohlen. (Lancet 244. 105—106. 23/1. 1943. RAMC.) 120.4619

**H. C. Swann**, *Die lokale Anwendung von Sulfonamiden in der Veterinärpraxis*. Es werden zunächst eingehend die theoret. Voraussetzungen einer lokalen Anwendung von Sulfonamiden besprochen. Wesentlich ist enger Kontakt mit dem zu behandelnden Gewebe u. Aufrechterhaltung einer genügend hohen Konz. für genügend lange Zeit am Ort der gewünschten Wirkung. Möglichst frühzeitige Anwendung sichert bessere Erfolge. Voraussetzung ist weiter die Empfindlichkeit der vorhandenen Bakterien für Sulfonamide u. das Fehlen einer Allgemeininfektion. Die Toxizität der Sulfonamide spielt nach Ansicht des Vf. bei lokaler Anwendung in der Veterinärpraxis keine Rolle, selbst wenn stark vascularisierte Organe, wie der Uterus, lokal behandelt werden. Die Technik der Anwendung als Pulver, Paste oder Lsg. wird beschrieben. Das für lokale Anwendung bes. geeignete Präp. ist *Sulfanilamid*. Es wird dann die lokale Therapie bei verschied. Indikationen (Gelegenheitswunden, komplizierte Frakturen, zur Infektionsprophylaxe bei Operationen, bei Hauterkrankungen u. Verbrennungen, bei Verletzungen u. Erkrankungen des äußeren Ohrs, zur Verhütung von Metritis u. Vaginitis post partum u., letzteres allerdings bisher mit mangelhaftem Erfolg, zur Behandlung der Streptokokkenmastitis besprochen. (Veterin. Rec. 54. 171—174. 2/5. 1942. King's Lynn.) 120.4619

**A. D. McEwen, N. H. Pizer und J. D. Paterson**, *Vorläufige Versuche über die Anwendung des Sulfonamides E.O.S. und von 4.4'-Diaminodiphenylsulfon an normalen Rindern und an Rindern mit Streptokokkenmastitis*. Verss. an Färsen von ca. 500 kg mit E.O.S. (= *sulfanilamid-N-äthylsulfonsaures Na*) u. 4.4'-Diaminodiphenylsulfon. Ersteres ist ein leicht in W. lösl., bes. leicht in saurer Lsg. bald freies Sulfanilamid abspaltendes Präparat. Der Nachw. der Präpp. in Blut u. Milch erfolgte nach Enteiweißen mit p-Toluolsulfosäure durch Diazotieren u. Kuppeln mit Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin. Orientierende Verss. an Meerschweinchen ließen wegen starker Reizwrkkg. die subcutane Injektion von E.O.S. unzweckmäßig erscheinen. Nach intravenöser Injektion an der Färse (45 bzw. 90 g) verschwand E.O.S. sehr rasch aus Blut u. Milch. Die Spitzenkonz. nach 90 g war innerhalb 10 Min. nach der Injektion 22 mg%. Zwischen 6. u. 12. Stde. nach peroraler Gabe war der Geh. des Blutes an E.O.S. relativ konstant. Bei Wiederholung der Gabe alle 12 Stdn. nahm die E.O.S.-Konz. im Blut u. in der Milch bis zum 2. oder 3. Behandlungstag zu. Von dann an blieb der Blutspiegel unter gelegentlichen Schwankungen konstant. Die erreichten Konz. variieren von Tier zu Tier stark bei gleicher Dosierung. Wenn nach einer Initialdosis von 180 oder 360 g E.O.S. alle 12 Stdn. 90 bzw. 180 g gegeben wurden (oral), so wurden in Blut u. Milch niedrigere Durchschnittskonz. an Sulfanilamid erzielt, als wenn freies *Sulfanilamid* (Initialdosis 150 bzw. 180 g, Folgegaben 50 bzw. 90 g) gegeben wurde. Als Nebenwrkkg. wurden Durchfälle, Appetitlosigkeit, Red. der Milchleistung u. gelegentlich nervöse Störungen beobachtet. Die höchsten Konz. von 4.4'-Diaminodiphenylsulfon traten 9 Stdn. nach oraler Gabe von Einzeldosen auf. Nach wiederholten Gaben (dabei wurde die Initialdosis 4 mal so hoch wie die folgenden Gaben gehalten) wurde ein relativ konstanter Blutspiegel erzielt. Die Verträglichkeit war im allg. gut, nur ein Tier, das 180 g gefolgt alle 12 Stdn. von 90 g erhalten hatte, zeigte Lähmungserscheinungen, Appetitlosigkeit, Abnahme der Milchleistung u. leichte Durchfälle. Die Behandlungsergebnisse bei Streptokokkenmastitis waren mit E.O.S. unbefriedigend. Dagegen sind die vorläufig allerdings zu bindenden Schlüssen noch nicht ausreichenden Behandlungserfolge mit Diaminodiphenylsulfon mindestens erfolgversprechend. Die Toxizität dieses Mittels für Rinder ist gering. Die klin. Erscheinungen an dem infizierten Euter verschwinden rasch, so daß weitere Verss. befürwortet werden. (Veterin. Rec. 53. 429—436. 26/7. 1941. Wye, Kent., South-Eastern Agricult. Coll.) 120.4619

**W. Alex Caldwell und S. W. Hardwick**, *Behandlung von chronischer Flexnerruhr mit Succinylsulfathiazol*. Bericht über einen chron. Fall von FLEXNER-Ruhr, der durch wiederholte energ. Behandlung mit *Sulfaguavidin* nicht geheilt werden konnte, auf eine 7 Tage lang mit Tagesdosen von 9 g in 3 fach unterteilter Gabe durchgeführte Behandlung mit *Sulfasuxidin* (Succinylsulfathiazol) unter Negativwerden des Bacillenbefundes u. Beseitigung der Allgemeinerscheinungen rasch geheilt wurde. (Lancet 245. 544. 30/10. 1943. Epsom, West Park Hosp.) 120.4619

**J. M. Robson und G. I. Scott**, *Lokale Chemotherapie bei experimentellen Augenläsionen durch Staphylococcus aureus*. An Kaninchen werden durch Injektion von Kulturverdünnungen von *Staphylococcus aureus* mit 1500 Keimen im ccm in die Cornea Infektionen gesetzt. Sie sind an beiden Augen desselben Tiers sehr gleichmäßig. Von Tier

zu Tier variiert ihr Ausmaß beträchtlich. Behandlung durch stündliche Anwendung verschied. Lsgg. mindestens durch 48 Stdn. beginnend 1 Stde. nach der Infektion. Gute Wrkgg. wurden erzielt durch nicht genau definierte Lsgg. von *Penicillin* sowie durch 30%ig. u. 10%ig. *Natriumsulfacetamid*, während *Sulfathiazolnatriumformaldehydsulfoxylat* 15%ig. überraschend unwirksam war, ebenso wie 2,5%ig. *Natriumsulfacetamid* oder *Tyothricin*. *Penicillin* u. *Natriumsulfacetamid* 10%ig. waren bei Behandlungsbeginn 24 Stdn. nach der Infektion nicht mehr wirksam. Bei rechtzeitiger Anwendung von *Penicillin* wurde Beseitigung der Staphylokokken aus dem Konjunktivalsack erzielt, was mit *Natriumsulfacetamid* nicht erreichbar war. Auf die Dringlichkeit rechtzeitiger klin. Behandlung wird bes. hingewiesen. (*Lancet* 244. 100—103. 23/1. 1943. Edinburgh, Univ., Dep. of Pharmacol.) 120.4619

**Max S. Wien** und **Eugène P. Lieberthal**, *Pemphigus-foliaceus-ähnliche Eruption nach Anwendung von Sulfanilamid und Sulfapyridin*. Es werden die Nebenwrkgg. von *Sulfanilamid*, *Sulfapyridin* u. *Sulfathiazol* nach der Literatur zusammengestellt. Anschließend wird über einen eigenen Fall berichtet, der wegen Mastoiditis längere Zeit mit *Sulfanilamid* behandelt worden war. Nachdem ein morbilliformes Exanthem aufgetreten war, wurde die Behandlung mit *Sulfanilamid* abgebrochen u. nach dem Abklingen des Exanthems die Operation der Mastoiditis angeschlossen. Einige Zeit später trat ein generalisiertes pemphigus-foliaceus-ähnliches Exanthem auf, dem der Kranke nach anfänglichem günstigem Verlauf plötzlich erlag. Die Gefahren der Sulfonamidbehandlung werden gewürdigt. (*J. Amer. med. Assoc.* 117. 850—852. 6/9. 1941. Chicago, Ill., Michael Reese Hosp., Dermatol. Service.) 120.4619

**Franklin D. Murphy**, **Alfred C. la Boccetta** und **John S. Lockwood**, *Behandlung des menschlichen Milzbrandes mit Penicillin. Mitteilung von 3 Fällen*. Bericht über 3 Fälle von cutanem Milzbrand. Fall 1 erhielt 175 000 Einheiten als intravenöse Dauerinfusion u. anschließend 300 000 Einheiten intramusculär in Einzelgaben von 12 500 Einheiten alle 2 Stdn. in insgesamt 3 Tagen. Fall 2 erhielt 225 000 Einheiten als Dauerinfusion in 35 Stdn. gefolgt von alle 2 Stdn. wiederholten intramusculären Einzelgaben von 8 333 Einheiten (im ganzen 100 000 Einheiten intramusculär). Fall 3 erhielt in 48 Stdn. 100 000 Einheiten als Dauerinfusion. Kultur u. Abstrich wurden zusammen mit der klin. Besserung bei den ersten beiden Fällen im Laufe der Behandlung negativ, bei dem dritten verschwanden die Erreger bald nach Abschluß der Behandlung. Es wird geschlossen, daß als Mindestdosierung für die Behandlung des Hautmilzbrandes 100 000 Einheiten zu gelten haben. Zweckmäßig sind 200 000—400 000 Einheiten in Tagesgaben von 100 000 zu verwenden. Bei Milzbrand der inneren Organe werden vermutlich höhere Gaben erforderlich sein. In vitro wirken 0,25—1,0 Einheiten *Penicillin* wachstumshemmend auf Milzbrandbacillen. Höhere Konz. bewirken komplette Unterdrückung des Wachstums. (*J. Amer. med. Assoc.* 126. 948—949. 9/12. 1944. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, School of Med., Harrison Dep. of Surgical Res., and Philadelphia Hosp. for Contagious Diseases.) 120.4619

**Donald Genge**, *Behandlung der Pneumokokken-Meningitis mit Penicillin*. Bei 70-jähriger Patientin wurden neben einer *Sulfathiazol*-Behandlung in 6std. Intervallen 10 000 Einheiten *Penicillin* intrathekal u. alle 3 Stdn. 2000 Einheiten intramusculär gegeben. Nach 24 Stdn. nur noch wenig Pneumokokken im Liquor. Nach 6 Stdn. war der Liquor klar. Die *Penicillin*konz. betrug mehr als 50 Einheiten/ccm/Liquor u. fiel nach 36 Stdn. nach Beendigung der Behandlung auf 10. Ein 2. Fall erhielt in 6std. Abständen 8400 Einheiten intrathekal u. 16 800 Einheiten alle 3 Stdn. intramusculär durch 4 Tage. Die Temp. war am 3. Tag n. u. der Liquor steril. Rückfall nach 48 Stdn. u. Tod trotz Wiederholung der *Penicillin*-Behandlung. (*Brit. med. J.* 1945. 369. März. Cambridge, Addenbrooke's Hosp.) 120.4619

**Alexander Fleming**, *Streptokokkenmeningitis, mit Penicillin behandelt. Messung der bakteriostatischen Kraft des Blutes und der Cerebrospinalflüssigkeit*. Eingehender klin. Bericht über einen schon unter anderen Fällen von FLOREY (vgl. *Lancet* 244. [1943] 387; *C.* 1943. II. 742) beschriebenen Fall von Streptokokkenmeningitis. Der Fall war mit *Sulfapyridin* u. *Sulfathiazol* mit gewissem Erfolg anbehandelt, jedoch unter dieser Behandlung sulfonamidfest geworden. Es folgte durch 13 Tage intensive Allgemeinbehandlung mit *Penicillin* (Tagesdosen von 30 000—240 000 Einheiten in Einzelgaben mit 2stündlichen Abständen intramusculär) u. an 4 Tagen zusätzliche intrathekale Injektionen von 2500—5000 Einheiten. Der Erfolg war sehr gut. Weiter werden die Methoden geschildert, mit denen in kleinen Mengen die Best. des *Penicillingeh.* von Blut u. Liquor bei diesem Fall vorgenommen wurde: Objektträgermeth., Capillarröhrchenmeth. u. die Benutzung der Hämolyse durch Streptokokken als Indicator des Ausbleibens der *Penicillin*-Wirkung. Eine 2fache Verdünnung des Blutes war während der ganzen Behandlung gegen Staphylo-

coccus bakteriostat., während der infizierende Streptococcus durch das unverd. Serum komplett gehemmt wurde. Gelegentlich war auch die 8fache Verdünnung noch gegen Staphylococcus wirksam. Im Liquor konnte 24 Stdn. nach intrathekaler Injektion noch in Verdünnung 1 : 160 volle Bakteriostase nachgewiesen werden, während das Serum zur gleichen Zeit 1 : 2 wirksam war. (Lancet 245. 434—438. 9/10. 1943. Paddington, St. Mary's Hosp., Inoculation Dep.) 120.4619

Leslie B. Smith, Frank Cohen und Ralph G. Nichols, *Agranuloctyosebehandlung mit Penicillin*. Bericht über 2 Fälle von PLAUT-VINCENTscher Angina, die durch Penicillin-allgemeinbehandlung 20000 Einheiten alle 4 Stdn. intramusculär bzw. 10000 Einheiten alle 3 Stdn. geheilt wurden. (J. Amer. med. Assoc 126. 1027—1028. 16/12. 1944. U. S. Army, Med. Corps.) 120.4619

B. H. Burns und R. H. Young, *Behandlung komplizierter Femurfrakturen mit Penicillin*. Klin. Bericht über das Ergebnis der Allgemeinbehandlung (20000 i.E. 3stündlich intramusculär durch 5 Tage) bei 70 komplizierten Femurfrakturen infolge Kriegsverletzung. Die Mehrzahl war schon vorher allerdings unregelmäßig mit *Penicillin* u. *Sulfonamid*-salbenverbänden vorbehandelt. Voller Wundschluß erwies sich unter dieser Behandlungsweise als günstig, partielle Naht öffnete eher einer Reinfektion die Tür. Entfernung von Knochensplintern war ebenfalls weitgehend überflüssig. Sie wurden meist revaskularisiert u. in die Callusmasse einbezogen. Von 48 Fällen, bei denen vollkommener Wundschluß möglich war, heilten 40 in einem Monat, weitere 4 in 3 Monaten, von 17 partiell verschlossenen Verletzungen heilten 11 in 3 Monaten, von 5 nicht genähten Fällen heilten nur 2. Fisteln blieben bei 13 Fällen zurück. Die Vereinigung der Bruchenden erfolgte im allg. rascher als bei der bisher üblichen Behandlung. Vff. erwarten, daß 40—50% ihrer Fälle ohne Funktionsstörungen bleiben werden. (Lancet 248. 236—238. 24/2. 1945. St. Georgs Hosp., and Botleys Park War Hosp.) 120.4619

F. H. Bentley und Scott Thomson, *Behandlung komplizierter Frakturen durch frühe Wundnaht und Penicillin*. (Vgl. vorst. Ref.) Die guten Erfahrungen, die mit der Behandlung von Weichteilverletzungen durch die lokale Anwendung von *Penicillin* erzielt worden waren, wurden nunmehr auch auf komplizierte Frakturen angewendet. Es kamen 62 Fälle, größtenteils Kriegsverletzungen, zwischen 3. u. 20. Tag nach der Verletzung in Behandlung. Nach Revision der Wunde u. allfälliger Exzision der Wundränder u. allg. Säuberung der Wunde erfolgte Wundnaht unter Einführung von ein bis mehreren Drains, die eine Berieselung der Wunde mit Penicillinlsg. erlaubten. Beim Wundschluß wurden 5 ccm mit 500 Einheiten je ccm in die Wunde gegeben, anschließend 3 ccm 2mal täglich durch jedes Drain durch 5 Tage. Ergebnis: 58 prim. Heilungen, 2 Heilungen nach Fremdkörperentfernung u. 2 Versager. Behandelt wurden Brüche der verschiedensten Knochen. Für die Auswahl der Fälle war nur die Möglichkeit der Wundnaht Voraussetzung. Zusätzliche gelegentlich durchgeführte Allgemeinbehandlung mit *Penicillin* verbesserte das Resultat nicht sichtlich. Auf die Notwendigkeit der Beseitigung von Fremdkörpern u. auf die Unmöglichkeit der Wrkg. von *Penicillin* in nichtvaskularisierten Knochenteilen wird nachdrücklich hingewiesen. Letzteres ist jedoch bei lokaler Anwendung bis zu einem gewissen Grade möglich. (Lancet 248. 232—236. 24/2. 1945. A British General Hosp.) 120.4619

William L. White, E. Emory Burnett, Charles P. Bailey, George P. Rosemond, Charles W. Norris, Grant O. Favorite, Earl H. Spaulding, Amedeo Bondi jr. und Russell H. Fowler, *Anwendung von Penicillin bei der Verhütung des postoperativen Empyems nach Lungenresektion*. Behandlung mit *Penicillin* (täglich 150000 Einheiten intramusculär unterteilt in 12 Einzelinjektionen) 7 Tage vor u. 2 Wochen nach dem chirurg. Eingriff ist wirksam im Sinne der Verhütung postoperativer Empyeme nach Lobektomien u. Pneumonektomien, bes. solchen wegen Bronchiektasien oder multiplen Lungenabszessen. Die so behandelten Fälle hatten weniger Fieber, brauchten nur kürzere Zeit drainiert zu werden, konnten früher aufstehen u. entlassen werden als entsprechende Kontrollfälle. Empyeme, die sich bei den Kontrollfällen entwickelten, wurden mit wechselndem Erfolg mit *Penicillin* behandelt. Dabei wurden Tagesgaben von 50000—100000 Einheiten intravenös oder intramusculär zur Allgemeinbehandlung oder tägliche lokale Applikationen von 8000 bis 50000 Einheiten benutzt. Merkwürdigerweise enthielt das postoperative Exsudat bei den mit *Penicillin* vorbehandelten Fällen kein *Penicillin*. Die Konz. des *Penicillins* im Blut der prophylakt. behandelten Fälle schwankte zwischen 0,03 u. 0,36 Einheiten je ccm. Tuberkulöse Prozesse wurden durch *Penicillin* nicht beeinflusst. (J. Amer. med. Assoc 126. 1016—1024. 16/12. 1944. Washington, D. C., Office of Scientific Res. and Development and Univ. of Pennsylvania.) 120.4619

Henry Welch, Lawrence E. Putnam, William A. Randall und Robert P. Herwick, *Penicillin X. Erfolgreiche Behandlung der Gonorrhöe mit einer einzigen intramusculären*

*Injektion. Penicillin X* enthält, mit der Zylindermeth. ausgewertet, 900 Einheiten im mg gegenüber 1650 Einheiten bei handelsüblichem kryst. Penicillin G. In Verdünnungsreihen geprüft ist es gegenüber einem Stamm von Klebsiella pneumoniae Type A u. einem Stamm von Bacillus cereus wirksamer als Penicillin G. An mit der 10000fachen letalen Dosis von Pneumokokken Type I infizierten Mäusen ist Penicillin X 3—5 mal wirksamer als Penicillin G. Bei Testung gegenüber 4 verschied. Stämmen von Staphylococcus aureus fand sich kein Unterschied der beiden Penicilline. In Verss. an 35 männlichen u. 33 weiblichen Gonorrhöepatienten, von denen die meisten sulfonamidresistent waren, wurden 94% durch eine einzige intramusculäre Injektion von Penicillin X geheilt. Gegeben wurden 25000 Einheiten. Ein Vergleichsvers. mit einer Injektion von 25000 Einheiten Handelspenicillin an 31 Männern u. 27 Frauen ergab nur 64% Heilungen. Bestimmungen der Penicillinkonz. im Blut wurden bei einer Reihe von Patienten vorgenommen, wobei Bacillus subtilis aus Testkeim diente. Die Konz. von Penicillin X erwies sich dabei während der ersten 2 Stdn. nach der Injektion als deutlich höher als die von gewöhnlichem Handelspenicillin. Während der ersten 2 Stdn. nach der Injektion wurden 59% Penicillin X gegenüber 68% des Handelspenicillins im Harn ausgeschieden, nach 8 Stdn. betrug die Gesamtausscheidung für Penicillin X 71%, für Handelspenicillin 80%. (J. Amer. med. Assoc. 126. 1024. 16/12. 1944. Washington, D. C.) 120.4619

James McIntosh und F. R. Selbie, *Zinkperoxyd, Proflavin und Penicillin bei experimenteller Clostridium-welchii-Infektion*. Verss. an Mäusen, die mit 2000—4000 Millionen Keimen einer 18-Stundenkultur von Clostridium welchii auf 4%ig. Difco-Proteose-Pepton intramusculär infiziert wurden. Diese Dosis war in 24 Stdn. tödlich. Lokalbehandlung unmittelbar nach der Infektion mit 40 mg Sulfanilamid (I) erhöhte die durchschnittliche Lebensdauer auf 1,9 Tage, ebenso wirksam war analoge Behandlung mit Zinkperoxyd (20 mg) (II). 0,5 mg Proflavin (III) erhöhten die Lebensdauer auf 2,4 Tage, während nach 34 Einheiten Penicillin (IV) alle Tiere am Leben blieben. Verzögerung der Behandlung machte die Wrkg. von II sehr rasch illusor., während bei III u. IV auch nach 1—2 Stdn. eine gewisse Schutzwrg. zu erzielen war. Die Behandlung mit 2  $\gamma$  Tyrothricin war trotz hoher in-vitro-Wirksamkeit dieses Präp. prakt. erfolglos. 0,5 mg III waren auch besser wirksam als 40 mg Sulfathiazol. Der Wert der einzelnen Behandlungsmethoden wird diskutiert. (Lancet 243. 750—752. 26/12. 1942. London, Univ., Middlesex Hosp., Bland-Sutton-Inst. of Pathology, and Central Pathology Labor.) 120.4619

J. E. R. McDonagh, *Sowjetisches Gramacidin*. Vf. schlägt vor, die stark proteolyt. Eigg. von Proteus anserogenes therapeut. Zwecken nutzbar zu machen. (Brit. med. J. 1945. I. 385. März.) 120.4619

C. S. Bryan, M. L. Weldy und J. Greenberg, *Die mit Tyrothricin bei der Behandlung von 157 Kühen mit Streptokokkenmastitis erhaltenen Ergebnisse*. Als optimale Dosis für die Injektion eines Euterviertels werden 150 mg in 25 ccm W. bezeichnet. Zur Herst. der Lsg. wurden 600 mg Tyrothricin in 5 ccm 95%ig. A. gelöst u. dann mit 100 ccm sterilem W. geschüttelt. Die wss. Lsg. wirkte weniger reizend als Lsgg. in Mineralöl. Abmelken nach 6 Stunden. Abnahme der Milchleistung um 1—50% für 2—5 Tage folgte der Behandlung. 105 Tiere wurden durch eine einmalige Behandlung geheilt, 25 mit 2, 8 mit 3 u. 1 mit 4 Behandlungen. (Veterin. Med. 37. [1942.] 364. Ref. nach Veterin. Rec. 55. 50. 23/1. 1943.) 120.4619

W. Lyle Stewart und H. Draper Crofton, *Parasitäre Gastritis beim Schaf. Feldversuche mit Phenothiazin und mineralischen Zusätzen*. Auf 2 Farmen werden an Gruppen von Schafen Verss. über den Einfl. der Gabe von Phenothiazin (monatlich einmal) sowie der Zufütterung von mineral. Ergänzungsstoffen (Co, Mn, Cu, Fe u. J) u. der Kombination dieser beiden Maßnahmen angestellt. Auf der einen Farm war das Ergebnis unklar. Auf der anderen war ein deutlicher Einfl. beider Behandlungsarten u. bes. der Kombination auf den Gesamtzustand der Tiere sowie der Phenothiazinbehandlung auf den Geh. des Kotes an Wurmeiern festzustellen. Die statist. Auswertung der Ergebnisse wird anschließend von R. A. Fisher gegeben. (Veterin. Rec. 55. 3—4. 2/1. 1943. Newcastle-upon-Tyne, King's Coll.) 120.4620

G. P. Kauzal und L. K. Whitten, *Mitteilung über das Versagen von Phenothiazin als Anthelminticum gegen gewöhnliche Nematoden beim Hund in Australien*. 5 Jungtiere u. 7 erwachsene Hunde erhielten Einzelgaben von 1—10 g Phenothiazin oder wiederholte Dosen von 1—3 g gegen Infektionen mit Trichuris, Ascaris oder Ankylostoma per os. Es wurde nur eine vorübergehende Red. der Anzahl der Parasiteneier im Kot erzielt. (Austral. veterin. J. 17. [1941.] 185. Ref. nach Veterin. Rec. 54. 432. 17/10. 1942.) 120.4620

—, *Phenothiazin sollte mit Vorsicht angewendet werden.* Es wird auf die widerspruchsvolle Beurteilung des *Phenothiazins* u. auf die nach anfänglicher Begeisterung sich nunmehr häufenden Berichte über unerwünschte Nebenwrkkg. hingewiesen. (Veterin. Rec. 53. 437. 26/7. 1941.) 120.4620

**E. L. Taylor**, *Eine Bemerkung über Phenothiazinvergiftung mit besonderer Berücksichtigung von Mitteilungen über ihr Vorkommen bei Pferden.* Die in der amerikan. u. engl. Literatur beschriebenen Vergiftungsfälle mit *Phenothiazin* werden zusammengestellt u. krit. besprochen. Es ergibt sich, daß in seltenen, ursächlich bisher nicht geklärten Fällen n. therapeut. Gaben von Phenothiazin tödliche Vergiftungen auftreten können. Die dabei beobachteten Erscheinungen bestehen in Unruhe oder Mattigkeit, schwachem, raschen Puls, Durchfällen oder Verstopfung, Anämie, Icterus u. großer nachhaltiger Muskelschwäche. Die Symptome treten 6 Stdn. nach der Einnahme oder später auf. Die Körpertemp. ist bis kurz vor dem Tode nicht erhöht. Patholog.-anatom. finden sich Leber, Niere u. Herz vergrößert, ferner Zeichen von Icterus u. Hämoglobinurie. Therapeut. wird Bluttransfusion u. im übrigen symptomat. Behandlung empfohlen. Die Zwischenfälle sind immerhin so selten, daß sie die Anwendung des sonst vorzüglichen Mittels nicht verbieten. (Veterin. Rec. 54. 95—97. 28/2. 1942. Ministry of Agricult., Veter. Labor.) 120.4620

**J. N. Oldham**, *Scabies.* Zusammenfassende Darst., in der Geschichte, Epidemiologie, Biologie des Erregers, Klinik u. Behandlung der Scabies eingehend besprochen werden. Die verschied. Formen der Behandlung mit Schwefel, die Benutzung von Schwefelverbb. (*Mitigal*, *Tetraäthylthiurammonosulfid*), sowie die Anwendung von *Derrispräpp.* u. *Benzylbenzoat* werden besprochen. (Veterin. Rec. 54. 388—391. 26/9. 1942.) 120.4628

**Louis Tulipan**, *Behandlung von Intertrigo (chaving) mit Gerbsäure und Brillantgrün.* Einfache Fälle von Intertrigo reagieren gut auf Bespraysen mit 5%ig. Tanninlg. unter Bldg. eines festen Schorfes u. Nachlassen der Beschwerden. Infizierte Fälle werden zweckmäßig nach vorheriger gründlicher Reinigung mit einer Kombination von Tannin 5%ig. u. Brillantgrün 2%ig. in W. behandelt. Anwendung 1—3mal täglich je nach Schwere des Falles. (J. Amer. med. Assoc. 116. 1518—1519. 5/4. 1941. New York, Univ., Coll. of Med., Dep. of Dermatology, and Bellevue Hosp., Service of Dr. Frank C. Combes, Med. Div.) 120.4628

**Edward J. McCormick** und **Thomas L. Ramsey**, *Postoperative granulomatöse Entzündung des Bauchfells, verursacht durch Magnesiumsilicat.* Nach kurzer Besprechung einschlägiger Erfahrungen der Literatur wird über 2 Fälle berichtet, bei denen als Folge der Verwendung von Magnesiumsilicat (*Talkum*) als Puder für die chirurg. Handschuhe bei Abdominaloperationen granulomatöse Entzündungen des Peritoneums auftraten. Diese machten eine neuerliche Laparatomie erforderlich, die den patholog. Befund erbrachte, zusammen mit dem Nachw. von Magnesiumsilicatkrystallen in den Granulomen, die vielfach vom Typ des Fremdkörpertuberkels waren. Vor der Verwendung von Talkum oder auch *Lycopodium* als Puder für chirurg. Handschuhe wird gewarnt, da vermutet wird, daß derartige Gewebsrkk. viel häufiger sind, als sie diagnostiziert werden. (J. Amer. med. Assoc. 116. 817—821. 1/3. 1941. Toledo, Ohio, St. Vincent's Hosp., Dep. of Pathol. and Surgery.) 120.4650

**John P. Steel**, *Phosgenvergiftung.* Bericht über 2 Fälle nach Exposition gegen  $\text{COCl}_2$ . Beide gingen mit Temperatursteigerung, Bewußtseinstörung u. (als ungewöhnlicher Befund mit retrograder Amnesie) einher. Bei dem schwereren Falle entwickelte sich das gewohnte Lungenödem, der leichtere zeigte nur bronchit. Reizerscheinungen. Beide Fälle waren nur relativ niedrigen, für gewöhnlich als unschädlich erachteten Konz. von  $\text{COCl}_2$  ausgesetzt gewesen. Die Richtlinien der Behandlung: Ruhe,  $\text{O}_2$ -Zufuhr, Wärme, Flüssigkeitszufuhr u. Linderung des Hustens u. Schutz vor Infektion werden besprochen. (Lancet. 242. 316—317. 14/3. 1942. Municipal Hosp.) 120.4650

**Allen H. Bunce**, **Francis P. Parker** und **George T. Lewis**, *Unfalltod durch Resorption von Lösung für hitzefreie Dauerwellen.* Bericht über plötzlichen Todesfall bei 39jähriger Patientin während der Herst. „hitzefreier Dauerwellen“. Die Prozedur bestand in Besprühen der Haare im Kreislauf unter dicht schließender Gummikappe mit einer Lsg. von *Ammonsulfid* (8%ig.). Die Erscheinungen u. das Ergebnis der Sektion machen  $\text{H}_2\text{S}$ -oder Ammonsulfidvergiftung infolge Resorption durch die Kopfhaut wahrscheinlich. (J. Amer. med. Assoc. 116. 1515—1517. 5/4. 1941. Atlanta, Ga., Emory Univ., School of Med., Crawford W. Long Memorial Hosp.) 120.4650

**Leon Schiff**, *Kollaps nach parenteraler Applikation einer Lösung von Thiaminhydrochlorid.* Bei längerer Zeit wegen Ischias mit Thiamin HCl-Injektionen behandelter Patien-



tin trat im Anschluß an eine Injektion schwerer Kollaps auf. Sensibilitätsprüfungen ließen die bei den verschied. verwendeten Präpp. gebrauchten Konservierungsmittel (Chloreton, Oxychinolinulfat) als unschädlich erscheinen. Wohl aber war Überempfindlichkeit gegen Thiamin nachweisbar. (J. Amer. med. Assoc. 117. 609. 23/8. 1941. Cincinnati, Univ., Coll. of Med., Dep. of Internal Med., and General Hosp.) 120.4650

Daniel L. Sexton, George M. Pike und Arthur Nielson, *Exfoliative Dermatitis und Tod infolge Phenobarbital*. Nach kurzer Rekapitulation analoger Fälle der Literatur wird über einen Fall von Magenulcus berichtet, der zunächst durch 8 Tage mit Injektionen von Phenobarbital (Gesamtdosis 1,36 g) u. anschließend durch 5 Tage mit peroralen Gaben (Gesamtdosis ebenfalls 1,36 g) u. mit Atropin u. Sippydiät behandelt wurde. Unter Fieber trat dann schwere exfoliative Dermatitis auf, die trotz Absetzen des Mittels in wenigen Tagen zum Tode führte. (J. Amer. med. Assoc. 116. 700—701. 22/2. 1941. St. Louis, City Hosp., Med. Service, Unit II.) 120.4650

S. Schönberg, *Kohlenoxyd und Zigarettenrauchen*. Vf. berichtet über eine Reihe von plötzlichen Todesfällen meist im Anfall von Angina pectoris, welche auf zu starkes Zigarettenrauchen mit Inhalieren des Rauches zurückgeführt wird. Auf Grund zweier Beobachtungen von plötzlichem Tod bei zwei Gasarbeitern u. auf Grund zahlreicher Unterss. in der Literatur wird als Ursache der Herz- u. Gefäßschädigung neben dem Nicotin insbesondere auf die Wrkg. des CO im Tabakrauch hingewiesen. Ferner teilt Vf. einen Fall einer akuten tödlichen CO-Vergiftung infolge zu starken Zigarettenrauchens bei einer 32jährigen Frau mit. (Schweiz. med. Wschr. 73. 1210—1213. 24/9. 1943. Basel, Univ., Gerichtsmed. Inst.) 160.4650

A. J. E. Needham, *Verdacht auf Vergiftung mit geborgenem Sojabohnenmehl*. Eine Reihe unklarer Vergiftungsfälle bei Kühen wird auf eine Vergiftung mit Sojabohnenmehl, das im Futter aller beobachteten Fälle festgestellt worden war, zurückgeführt. Die Symptome waren: Speichelfluß, Larynxklähmung, Erblindung, schwankender Gang, Muskelzuckungen in Rücken u. Nacken u. Tod unter Konvulsionen. Die tox. Erscheinungen traten mit einer erheblichen Latenz unter Umständen erst nach Absetzen des angeschuldigten Sojabohnenmehls auf. (Veterin. Rec. 53. 310—311. 31/5. 1941. Ashbourne, Derby.) 120.4650

Renate Abdank, Veränderungen am EKG unter der Wirkung von Strophanthin und Digitalis. (64 gez. Bl. in eingekl. graph. Darst.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Jena, Med. F., Diss. v. 28/6. 46.

Enno Bitter, Herzscheidigungen durch Kohlenoxyd. (22 gez. Bl.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Münster, Med. F., Diss. v. 22/10. 46.

Brita Frey, Die Wirkung des Penicillins auf das Blut und die blutbildenden Organe. Dietik n-Zeh; Hummel. 1946. (28 S.) 8<sup>o</sup> Zürich, Med. F., Diss.

Rosemarie Klose, Zur Frage der Sulfapyrimidinbehandlung der Säuglingsdyspepsien. (11 gez. Bl.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Kiel, Med. F., Diss. v. 16/8. 46.

Ilse Köhl, Über die Chemotherapie der Gonorrhoe mit Sulfonamiden und die Methoden und Ergebnisse der Behandlung bei 425 gonorrhoeerkrankten Frauen, die in der Zeit vom September 1942 bis Mai 1945 in der Universitäts-Hautklinik Jena behandelt wurden. Jena. 1946. (34 gez. Bl.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Jena, Med. F., Diss. v. 28/5. 46.

Werner Moll, Zur Toxikologie des Allylisopropylacetylcarbamids (Sedormid). Basel: Schürpf. 1945. (24 S.) 8<sup>o</sup> Basel, Med. F., Diss. v. 3/3. 44.

A. Rottmann, Neue Wege in der Diagnostik und Therapie der Lues. Wien: Hollinek. 1946. (128 S. m. 1 Taf.) gr. 8<sup>o</sup> S 9.00.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

Karel Pozbyl, *Über das Zerfallen von Pillen*. Prakt. Rezepte über die Zus. von im Magensaft leicht zerfallenden Pillen für verschied. Zwecke nach Arbeiten von BRENNER (Pharmac. Acta Helvetiae 18. [1943.] 283) u. a. Autoren. (Lékárnický Věstník 4. 65—68. 12/4. 1945.) 259.4766

F. N. Van Deripe und R. A. Konnerth, *Die Bewertung der gelben Mercurioxyd-Salbe U. S. P. XI*. Die Untersuchungsmeth. nach U. S. P. XI für Unguentum hydrargyri praecipitati flavi liefert nach längerer Lagerung der Salbe zu niedrige Werte, vermutlich weil ein Teil des Hg infolge Umsetzung mit den Fettbestandteilen des Best. entgeht. Es wird eine Untersuchungsmeth. beschrieben, die diesen Nachteil nicht besitzt. Sie beruht auf der Fällung des Hg mit H<sub>2</sub>S aus einer Lsg. der eingewogenen Salbenprobe (2,5 g) in 100 ccm eine Gemisches von 13 Volumenteilen Bzl., 2 Teilen Eisessig u. 5 Teilen 90%ig. A. während 10 Min. bei 50<sup>o</sup> u. Wägung des Sulfidniederschlags. (J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 31. 56—57. Febr. 1942. Brooklyn, N. Y., E. R. Squibb & Sons, Pharmaceutical and Chemical Labor., Analytical Dep.) 120.4880

Carl J. Wessel, Stanley W. Drigot und George W. Beach, *Bestimmung von Glycerin in Gegenwart großer Mengen Gelatine*. Ist Glycerin (I) neben viel Gelatine vorhanden, z. B. in Gelatinekapselfchaln, so kann die Gelatine in befriedigender Weise nur durch Natriumwolframat in saurer Lsg. ausgefällt werden, wobei die Biuretprobe zur Prüfung der Vollständigkeit der Ausfällung dient. Die Best. des I im verbleibenden Filtrat wird dann in üblicher Weise nach der A. O. A. C.-Meth. (Assoc. Official Agr. Chem., Official and Tentative Methods of Analysis, 5<sup>th</sup> ed., [1940.] 480) mit  $K_2Cr_2O_7$  u. Eisenammoniumsulfat vorgenommen. Die erhaltenen I-Werte in Gelatinekapselfchaln stimmen mit gleichen Werten in reinen I-Gelatinelsgg. gut überein. Die n. Abweichung beträgt  $\pm 0,43\%$ . (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 440—42. 20/7. 1945. Detroit, Mich., Gelatin Products Corp.) 140.4880

Pharmachemie G. m. b. H., Chemisch-Pharmazeutische Fabrik, Deutschland, *Herstellung von komplexen Magnesiumsalzen für therapeutische Zwecke*. Eine Lsg. eines anorgan. Mg-Salzes, vorzugsweise eine solche von  $MgSO_4$ , wird einer Lsg. von mehreren verschied. mehrbas. Oxycarbonsäuren zugegeben u. die Lsgg. im Vakuum bis zur Kristallisation der Mg-Salze eingedampft. Diese sind komplexer Natur, Mg läßt sich daraus, z. B. mit  $Na_2CO_3$ , nicht mehr ausfällen. Man verwendet dazu vorzugsweise ein Gemisch aus einer mehrbas. Oxycarbonsäure mit einer einzigen OH-Gruppe u. einer solchen mit mehreren OH-Gruppen u. erhitzt die Mg-Salz-Lsg. auf 100—120°. Man löst z. B. 246,5 g  $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$  in 1 Liter kochendem dest. W. u. gießt diese Lsg. in eine solche von 100°, die 150 g Weinsäure u. 210 g Citronensäure enthält. Das Gemisch wird auf 30° abgekühlt u. das W. bei 20 mm Druck verdampft, wobei eine vollkommen trockene Kristallmasse entsteht. Die Kristalle sind in W. mit saurer Rk. restlos löslich. (F. P. 904 120 vom 8/5. 1944, ausg. 26/10. 1945. D. Prior. 8/5. 1943.) 805.4806

\* Ward, Blenkinsop & Co. Ltd. und Ernst Katscher, *Sulfanilylguanidin und Abkömmlinge*. Sulfanilylfluorid wird mit Guanidin oder dessen Alkyl-, Aryl- oder Aralkylderivv. umgesetzt. Z. B. versetzt man eine eisgekühlte Lsg. von 1 Mol Guanidinsulfat in 2,5 Mol 30% ig. NaOH mit einer Lsg. von 1 Mol Sulfanilylfluorid in Aceton u. schüttelt mehrere Stunden. Es entsteht *Sulfanilylguanidin* (F. 187—189°). (E. P. 571 722, ausg. 6/9. 1945.) 809.4806

Sehering A. G., Deutschland, *Herstellung von Sulfonamidderivaten* der allg. Formel  $R \cdot SO_2 \cdot NH \cdot X$ , in der R einen arom. Kern, der in p-Stellung eine Aminogruppe oder einen in eine solche Gruppe überführbaren Rest enthält, u. X einen heterocycl. Rest mit 3 N-Atomen, der Substituenten, wie Alkyl- oder Arylreste, tragen kann, bedeuten, nach an sich üblichen Verfahren. — Z. B. erhitzt man eine Lsg. von 82 g 2-Amino-1.3.4-triazol in 200 cem Pyridin mit 248 g p-Carbäthoxyaminobenzolsulfonsäurechlorid 3—4 Stdn. am Rückfluß, verd. das Gemisch mit W., säuert mit 2nHCl an, wobei die Carbäthoxyverb. kristallin. ausfällt, wäscht sie mit W. u. HCl, erwärmt sie mit 300 cem 25% ig. NaOH, säuert die Lsg. mit HCl bis pH 2 an, stellt das pH mit Na-Acetat auf 7. Kristallin. Nd. von p-Aminobenzolsulfonyl-2'-amino-1'.3'.4'-triazol, F. 231°. — Aus p-Acetylaminoobenzolsulfonsäurechlorid u. 2-Amino-5-methyl-1.3.4-triazol ein Prod., das mit HCl zu 4-Aminobenzolsulfonyl-2'-(5'-methyl-1'.3'.4'-triazol)-amid hydrolysiert wird. F. 239—240°. Anstatt der Aminobenzolsulfonsäurehalogenide können auch Aminopyridin-, Aminochinolin-sulfonsäurehalogenide usw. verwendet werden. — Die Verbb. sind Heilmittel u. Zwischenprod. für die Herst. von Heilmitteln u. Schädlingsbekämpfungsmitteln. Sie bilden Alkalisalze, die sich zu fast neutralen, intravenös u. intramuskulär injizierbaren Lsgg. lösen. (F. P. 891 561 vom 26/2. 1943, ausg. 10/3. 1944. D. Prior. 27/2. 1942.) 832.4806

Deutsche Hydrierwerke A.-G., Deutschland, *Herstellung von Derivaten des Sulfanilamids* durch Umsetzung von Benzolsulfonsäuren, welche in Parastellung eine Aminogruppe enthalten, mit Aminobenzolalkylsulfonsäuren, welche im Alkylrest 1—4 C-Atome enthalten, — oder man geht aus von Benzolsulfonsäureamiden, welche in Parastellung eine Aminogruppe enthalten, u. setzt diese um mit Halogenbenzolalkylsulfonen, welche in der Alkylgruppe höchstens 4 C-Atome enthalten. An Stelle der Sulfonsäuren können auch die Anhydride, Chloride, Amide u. Ester benutzt werden. Als Ausgangsstoffe sind z. B. genannt die 4-Amino-5-methyl-2-methoxybenzolsulfonsäure, die 2.5-Dichlor-4-aminobenzolsulfonsäure, 2.4-Diaminobenzolsulfonsäure, 4-Methylaminobenzolsulfonsäure, 4-Dimethylaminobenzolsulfonsäure, 1-Aminobenzol-3.5-disulfonsäure, 4-Acetaminobenzolsulfonsäure, 4-Nitrobenzolsulfonsäure, 4-Sulfonamido-2'.4'-diamino-1.1'-azobenzol. Als Aminosulfone kommen für die Umsetzung z. B. in Betracht das Methyl-3-aminophenylsulfon, Äthyl-3-aminophenylsulfon, Butyl-3-aminophenylsulfon,  $\beta$ -Oxäthyl-3-aminophenylsulfon, 4-Aminodiphenylsulfon, Methyl-4-aminophenylsulfon, Hexyl-4-aminophenyl-

sulfon. Von den Halogenbenzolalkylsulfonen sind z. B. genannt das 4-Bromphenylmethylsulfon, 1-Chlor-2,4-di-(methylsulfonyl)-benzol. Die Kondensation wird gegebenenfalls in Ggw. von Kondensationsmitteln, Katalysatoren oder Verdünnungsmitteln durchgeführt. — Nach den erwähnten Umsetzungen werden z. B. folgende Sulfonamide herv. hergestellt: 4-Aminobenzolsulfonyl-(4'-methylsulfonylphenyl)-amid, 4-Aminobenzol-1-sulfonyl-(3'-methylsulfonylphenyl)-amid, 4-Aminobenzol-1-sulfonyl-(3'-oxyäthylsulfonylphenyl)-amid. — 23,3 Gewichtsteile *p*-Acetaminobenzolsulfonsäurechlorid werden in Ggw. von wasserfreiem Na-Acetat in eine benzol. Lsg. von 17,1 3-Aminophenylmethylsulfon allmählich eingetragen. Nach kurzem Stehen wird das Reaktionsgemisch 4 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Umsetzung wird das Lösungsm. abgetrieben u. der verbleibende Rückstand aufgearbeitet, wobei 33,8 Gewichtsteile *p*-Acetaminobenzolsulfonyl-(methylsulfonyl)-phenylamid gewonnen werden. Diese werden in der 4—5fachen Gewichtsmenge einer 10%ig. NaOH gelöst u. durch mehrstd. Kochen unter Rückfluß verseift. Dabei erhält man das 1-(4'-Aminobenzolsulfonyl)-amidophenylmethylsulfon von der Formel  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$  in Form eines grauweißen kristallinen Pulvers. Es wird aus A. umkryst., F. 194—196°. — 50 Gewichtsteile 4-Aminophenyl-*n*-butylsulfon werden in 150 Vol.-Teilen Aceton gelöst u. nach Zusatz von 40 (Gewichtsteilen)  $NaHCO_3$  wird bei 10—15° eine Lsg. von 60 4-Acetaminobenzolsulfonsäurechlorid in 200 Vol.-Teilen Aceton zugegeben. Man bringt das Reaktionsgemisch innerhalb von 2½ Stdn. auf 50° unter Rühren u. filtriert die warme Lösung. Beim Abkühlen scheidet sich das 4-(Acetylsulfanilamino)-phenyl-*n*-butylsulfon aus. Es wird aus Eisessig kristallisiert, F. 228—230°. — In gleicher Weise wird das 4-(Sulfanilamino)-phenylmethylsulfon (F. 195—196°) hergestellt. (F. P. 899 781 vom 15/11. 1943, ausg. 11/6. 1945. D. Prior. 1/6. 1939.) 808.4806

\* **Monsanto Chemical Co.**, übert. von: Lucas P. Kyrides, *Baktericid und insektizid wirkende Verbindungen. Substituierte 4,5-Dihydroimidazole* von der allg. Formel  $NR \cdot CR' : N \cdot CH_2 \cdot CH_2$  werden durch Acetylierung von Äthylendiamin u. Behandlung des Reaktionsprod. mit CaO zwecks Ringschließung zu einem 2-substituierten 4,5-Dihydroimidazol hergestellt. Durch Einw. von Alkyl- oder Alkenylhalogenid erhält man dann 1,2-disubstituierte 4,5-Dihydroimidazole. Hierbei ist R ein Alkyl- oder Alkenylradikal mit 10—16 C-Atomen u. R' ein Alkyl- oder Alkenylradikal mit 1—5 C-Atomen. Auf diesem Wege können z. B. folgende Derivv. von 4,5-Dihydroimidazol (I) hergestellt werden: 2-Methyl-I, Kp. 195—198°; 1-Dodecyl-2-methyl-I, Kp. 177—184°; 1-Decyl-2-methyl-I, Kp. 151—155°; 1-Tetradecyl-2-methyl-I, Kp. 190—193°; 2-Amyl-I, Kp. 150 bis 157°; 1-Dodecyl-2-amyl-I, 1-Hexadecyl-2-amyl-I, 1-Hexydecyl-2-methyl-I, 1-Tridecyl-2-methyl-I, 1-Dodecyl-2-äthyl-I, 1-Dodecyl-2-propenyl-I, 1-Dodecyl-2-isopropyl-I, 1-Dodecyl-2-isobutenyl-I, 1-(1,2-Tetradecenyl)-2-propenyl-I, 1-(11-Dodecencyl)-2-methyl-I. (A. P. 2 392 326, ausg. 8/1. 1946.) 805.4806

**Fritz Hauschild**, Deutschland, *Herstellung konzentrierter wässriger Lösungen von Theophyllin (I)* durch Umsetzung von I mit Aminen der Zus.  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \rangle N$ -Alkohol ( $R_1$  u.  $R_2$  bedeuten Wasserstoff oder Alkylreste) u. Auflsg. der Prodd. in Wasser. Im allg. wendet man äquimol. Mengen an. — 180 g I werden innig mit 117 g  $\beta$ -Diäthylaminoäthanol gemischt u. das Prod. mit W. auf 450 ccm aufgefüllt. Klare Lsg. mit einem Geh. von 40% I. — Weitere Beispiele für die Umsetzung von I mit Isopropylaminoäthanol bzw. Äthylaminoäthanol. (F. P. 893 975 vom 5/1. 1943, ausg. 11/12. 1944. D. Prior. 1/6. 1942.) 832.4806

\* **National Oil Products Co.**, *Vitaminskonzentrate*. Vitaminhaltige Öle werden farb- u. geruchlos gemacht, wenn sie mit einem Adsorptionsmittel, wie akt.  $Al_2O_3$  oder C, in Ggw. einer geringen Menge eines natürlichen, aus Pflanzen gewonnenen Antioxydationsmittels behandelt werden. Aktivität u. Stabilität der Präpp. werden dadurch nicht beeinträchtigt. (E. P. 558 922, ausg. 27/6. 1945.) 805.4809

\* **National Oil Products Co.**, *Vitaminskonzentrate*. Die unverseifbare Fraktion von Fischöl wird einer selektiven Veresterung unterworfen, indem man sie zunächst nur so lange acyliert, daß nur die Vitamin A-Alkohole verestert werden. Das Reaktionsgemisch wird dann zunächst mit einem KW-stoff-Lösungsm. u. dann mit einem hydrophilen Lösungsm. behandelt, das nicht mit den KW-stoffen u. dem unveresterten Vitamin D, jedoch mit dem veresterten Vitamin A mischbar ist. Die beiden Flüssigkeitsschichten werden getrennt, das Lösungsm. vom Vitamin A-Ester verdampft, dieser verseift u. schließlich mit Pae. extrahiert. Aus der Lsg., die Vitamin D enthält, wird dieses mit einem spezif. Lösungsm. gewonnen. (E. P. 564 283, ausg. 21/9. 1945.) 805.4809

\* **Je. A. Pawlow**, *Äther für Anästhesiezwecke*. Techn. Ae. wird bei n. Temp. eine Zeitlang mit *Na-Amalgam* behandelt. Dieses wird zur Wiederverwendung bei dem genannten Verf. durch Waschen mit W. oder schwachen Alkalien regeneriert. (Russ. P. 66 503, ausg. 30/6. 1946.) 805.4817

**R. Schneider & Co.**, Deutschland, *Zahnpflegemittel*. In Zahnpasten, die *Kaliumchlorat* enthalten, wird das Auskrystallisieren desselben bei der Lagerung durch Zusatz von organ. *Sulfonaten*, z. B. solchen von aliphat. Carbonsäuren u. aliphat. Alkoholen vermieden. Es bildet sich hierdurch ein sehr beständiges koll. Syst. aus Chlorat, Sulfonat u. Wasser. Ein erfindungsgemäßes Präp. wird hergestellt, indem man eine konz. warme Lsg. von KCl zu einer Lsg. von einem oder mehreren Sulfonaten zugibt, das Gemisch abkühlt u. die entstehende Paste nochmals längere Zeit erhitzt. Es entsteht dann eine Paste, die nicht mehr die geringste Spur von  $\text{KClO}_3$ -Krystallen enthält, u. der keines der für Zahnpasten üblichen Binde- u. Plastifizierungsmittel mehr zugesetzt zu werden braucht. Man mischt z. B. eine konz. Lsg. von 100 g  $\text{KClO}_3$  mit einer solchen von 50 g eines Kondensationsprod. von Ölsäure mit Methylaminoäthan-Na-sulfonat u. setzt dem Gemisch 550 g gefälltes  $\text{CaCO}_3$  zu. Nach Wiedererwärmung u. Zusatz von Aromastoffen ist das Präp. gebrauchsfertig. (F. P. 895 691 vom 6/5. 1943, ausg. 31/1. 1945. D. Prior. 2/5.1939.) 805.4823

**Georg Banzer**, *Klinisches Rezept-Taschenbuch für praktische Ärzte*. 65. Aufl. Berlin: Urban & Schwarzenberg. 1946. (496 S.) RM 10,00.

**L. Heilmeyer und K. Werner**, *Rezepttaschenbuch*. 7. Aufl. Jena: Gustav Fischer. 1946. (410 S.) RM 6,80.

**Ferdinand Roland**, *Untersuchungen über die Wirksamkeit verschiedener seifenfreier Desinfektionsmittel*. (30 gez. Bl.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Münster, Med. F., Diss. v. 21/3. 46.

## G. Analyse. Laboratorium.

**K. S. Kemmerer**, *Laboratoriumsschnellverdampfer*. Zum Konzentrieren u. Destillieren von Fl., deren Menge zu klein ist, um in Betriebsapp. aufgearbeitet zu werden, deren Menge aber doch so groß ist, daß die Aufarbeitung in den üblichen Laboratoriumsgeräten zu lange dauern würde, wird eine Vakuumapp. (Zeichnung) beschrieben, in der die Fl. in einem Heizröhrensystr. erhitzt wird u. dann im Wirbelstrom in einen 5-Liter-Kolben einströmt, aus dem die Dämpfe in einem bes. wirksam konstruierten Kühler kondensiert in einen 22-Liter-Kolben gelangen. Die Eindampffl. kann durch einen mit einer besonderen Vorr. versehenen unteren Abfluß über einen 1 Liter fassenden Kolben über das Heizröhrensystr. zurück zum 5-Liter-Kolben zirkulieren oder, wenn genügend eingedampft, unterhalb des 1-Liter-Kolbens abgezogen werden. Es können so in der Stde. 10—12 Liter bei wss. Lsgg. bei 40—50° u. 25 mm Druck, 30—40 Liter Aceton bei 250 mm u. 30 bis 35 Liter bei 70%ig. A. unter ähnlichen Bedingungen dest. werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 466. 20/7. 1945. Evansville, Ind., Mead Johnson & Co.) 140.5038

**E. L. Ruh, G. E. Conklin und J. E. Curran**, *Thermostat für niedrige Temperaturen*. An Hand einer Zeichnung u. einer Photographie wird ein Thermostat beschrieben, der hauptsächlich zu Viscositätsbestimmungen bei niedriger Temp. Verwendung finden soll u. wirksam bei Temp. zwischen +40 u. —70° F arbeitet. Er besteht aus 3 Gefäßen, von denen das erste Trockeneis u. Isopropylalkohol enthält u. mit einer Kupferschlange mit dem mit Aceton gefüllten Gefäß 2 verbunden ist, das Instrumente zur groben automat. Temperaturkontrolle enthält u. ebenfalls mit einer Kupferschlange ausgerüstet ist, die zum Gefäß 3, einem ebenfalls mit Aceton gefüllten DEWAR-ähnlichen Behälter führt, in dem die eigentlichen Messungen ausgeführt werden u. der Vorrichtungen zur Feinkontrolle der Temp. enthält. Durch Umpumpen wird die Kühfl. in den einzelnen Gefäßen verteilt. Es kann eine Temperaturkontrolle von  $\pm 0,1^{\circ}$  F erreicht werden. Die Temp. im ersten Gefäß muß wenigstens um 30° F unter der im DEWAR-Gefäß gewünschten Temp. liegen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 451—52. 20/7. 1945. Bayonne, Standard Oil Development Co., Standard Inspection Labor.) 140.5048

**G. D. Rochester und L. Janossy**, *Herstellung und Wirksamkeit von schnellen Geiger-Müller-Zählrohren*. Untersucht wurde die Abhängigkeit der Wirksamkeit eines schnellen GEIGER-MÜLLER-Zählrohres von den Partialdrucken von Ar u. Äthanol. Es wurde keine Änderung der Wirksamkeit eines mit Ar-Äthanol gefüllten Zählrohres festgestellt, wenn der Ar-Druck von 11 cm bis 74,5 cm geändert wurde. (Physic. Rev. [2] 63. 52—54. 1/15. 1. 1943. Manchester, Univ., Physical Labor.) 110.5052

**M. H. Wilkening und W. R. Kanne**, *Das Lokalisierungsphänomen in Geiger-Müller-Zählrohren*. Untersucht wurde die Lokalisierung der Entladung in GEIGER-MÜLLER-Zählrohren. Spalten der Kathode lokalisiert die Entladung, wenn die Trennung genügend

groß ist. Ein ähnlicher hemmender Effekt für die Ausbreitung der Ladung entlang dem Draht wurde beobachtet, wenn man Isolationsmaterial verschied. Form u. an verschied. Stellen des Zählers unterbringt. Das Isolationsmaterial red. die Feldintensität durch die Anhäufung von Oberflächenladungen. Das Lokalisierungsphänomen wurde nicht beobachtet bei Füllen des Zählrohres mit Ar oder  $H_2$ . Die erhaltenen Ergebnisse sind eine Bestätigung der Theorie, daß hauptsächlich Photonen die neuen Ionen für die Ausbreitung der Entladung entlang des Drahtes erzeugen. (Physic. Rev. [2] 63. 63. 1/15. 1. 1943. Illinois Inst. of Technology.) 110.5052

Alois Langer, *Makro- und Mikroapparaturen für die polarographische Analyse*. In den Makro- u. Mikroapp. (3 Abb.) kann eine externe Kalomelelektrode u. im Innern befindliches Hg als Anode verwendet werden. Beide Gefäße sind für Titrationszwecke geeignet. Die Makroapp. ähnelt der von MAASSEN (C. 1937. II. 1412) beschriebenen, die Mikroapp. ist in Anlehnung an die von MAJER (C. 1935. II. 326<sup>7</sup>) vorgeschlagene App. entwickelt worden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 454—56. 20/7. 1945. East Pittsburgh, Westinghouse Electric Corp.) 140.5054

L. Marton und R. G. E. Hutter, *Über Aperturen von Elektronenmikroskopen vom Transmissionstyp mit magnetischen Linsen*. Die numer. Apertur von Lichtmikroskopen ist größer als die von Elektronenmikroskopen in ihrer heutigen Form um einen Faktor von 100—1000. Dies beruht darauf, daß die Linsen des Elektronenmikroskops höhere Aberrationen haben als die hochkorr. Glaslinsensysteme in den modernen Lichtmikroskopen. Bei dem Entwurf von Elektronenmikroskopen muß man daher dafür Sorge tragen, daß die eigentliche numer. Apertur die bestmögliche Aufslg. gibt. Die meisten Elektronenmikroskope vom Transmissionstyp benutzen gegenwärtig magnet. Linsen. Es werden für magnet. Linsen mit der axialen Feldverteilung  $[H(z) = H_0/1 + (z/a^2)]$  die optimalen Bedingungen für Größe u. Lage der Apertur angegeben. (Physic. Rev. [2] 65. 151—67. 1/15. 3. 1944. Stanford Univ., Cal., Division of Electron Optics.) 110.5056

Egil R. Nygaard, *Quantitative Emissionsspektalanalyse ohne Leitproben*. Vf. beschreibt die von der Fa. ZEISS (Broschüre 266/III) empfohlene Bestimmungsmeth. mit Hilfe des Funkens u. eines Stufenfilters oder des „Dreitilnverfahrens“. (Tidsskr. Kjem. Bergves. Metallurgi 4. 32—33. April 1944.) 185.5063

Saul Levy, *Vereinfachte Methode zur Plattenkalibrierung in der analytischen Spektroskopie*. Die Sensitometerkurven von reinen unsensibilisierten Silberbromidemulsionen lassen sich durch einparametr. Ausdrücke darstellen. Dies ermöglicht eine Vereinfachung der Plattenkalibrierung durch Verwendung eines Paares von Spektrallinien von konstantem Intensitätsverhältnis. Abschwächer von bekannter Durchlässigkeit sind nicht erforderlich. (Physic. Rev. [2] 65. 253. 1/15. 4. 1944. Carnegie, Ill., Steel Corp.) 194.5063

D. M. Smith, *Eine Einführung in die metallurgische Spektalanalyse*. Qualitative u. halbquantitative Analyse, genaue Analyse mit dem Mikrophotometer, Effekte der Legierungsteilnehmer u. metallurg. Vorgeschichte des Probestückes, Zurichtung der Elektroden, Analysengenauigkeit, Prüfung der Genauigkeit von Spektralanalysen. (Foundry Trade J. 75. 55—56. 18/1. 1945.) 259.5063

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

A. E. Rushle und D. A. Shoek, *Potentiometrische Titration kleiner Mengen Bor*. Durch eine Zeichnung erläutert wird eine potentiometr. Titrationsmeth. zur Best. kleiner Mengen Bor bes. in  $MgCl_2$ -Lsgg. beschrieben. Vorgenommen wird die Titration in einem mit einer 50-cem-Bürette, einer Mikrobürette u. einer blanken Platinelektrode versehenen geschlossenen ERLENMEYER-Kolben, der über eine bewegliche Brücke mit einer Kalomel-normalelektrode verbunden ist. In den Stromkreis ist ein Galvanometer u. ein 5 × 100 000-Ohm-Rheostat eingeschaltet. In dem ERLENMEYER-Kolben löst man 20 g des Musters in 250 cem sd. W., gibt einige Tropfen Methylrot u. konz. HCl bis zur sauren Rk. u. bis zur Lsg. des gesamten MgO hinzu. Man kühlt dann ab, gibt 50 mg Chinhydrin hinzu, läßt 5 Min. einen  $N_2$ -Strom durchströmen u. titriert zuerst aus der großen Bürette mit 0,1 n NaOH u. dann mit 0,01 n NaOH aus der Mikrobürette, bis der Nullpunkt erreicht ist. Man gibt dann 10 g reinen Mannit in den Erlenmeyer, läßt wieder  $N_2$  durch das Gemisch strömen u. titriert erneut mit 0,01 n NaOH bis zum Nullpunkt. Aus der Differenz der beiden Ablesungen an der Mikrobürette kann dann der Borgeh. errechnet werden. Man erhält sehr gut übereinstimmende Werte auch im Vgl. mit der Destillationsbestimmungsmethode. Die Best. in z. B.  $MgSO_4$ , Dolomit oder Flußspat gibt gut übereinstimmende Borwerte. Fehlerquellen, die z. B. durch zu große Salzkonz. verursacht werden, können durch entsprechende Maßnahmen ausgeschaltet werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 453—54. 20/7. 1945. Austin, Tex., International Minerals & Chemical Corp.) 140.5151

**M. F. Adams und J. L. St. John**, *Colorimetrische Bestimmung von Kalium*. Die colorimetr. Unterss. mit einem COLEMAN-Doppelmonochromatorspektrophotometer werden mit Kaliumchloroplatinat (I) (30- $\mu$ -Schlitz) u. mit Kaliumjodoplatinat (II) (5- $\mu$ -Schlitz) durchgeführt. Als Lösungsm. für I wird 0,1n KCl verwendet. Die Wellenlänge 410  $\mu$  wird für eine Konz. bis 2 mmol, 470  $\mu$  für eine Konz. bis zu 6 mmol auf den Liter empfohlen. Die Meth. erfordert weniger Zeit als die gravimetr. Best. u. liefert bessere Ergebnisse bei Mustern mit weniger als 30 mg I. Eine Genauigkeit von 2% kann bei Proben erreicht werden, die 0,2 mg oder mehr K enthalten. Für die colorimetr. Best. von II wurden reine I-Proben in 2n KJ-Lsgg. gelöst. Die Unterss. zeigten, daß die II-Meth. ca. 100 mal empfindlicher ist als die I-Meth., doch werden langsame Farbveränderungen beobachtet. Es muß daher hier bes. sorgfältig gearbeitet werden. Wenn auch das Arbeiten mit I zuverlässiger u. besser ist, kann auf die Bestimmungsmeth. mit II, bes. beim Vorliegen sehr kleiner Mengen K, nicht verzichtet werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 435—36. 20/7. 1945. Pullman, Wash., Agricultural Experiment Station.) 140.5166

**Ernst Jacobi**, *Trennung des UZ von UX*. Bei der vorgeschlagenen Trennungsmeth. des UZ vom UX handelt es sich um eine Abänderung der von GUY u. RUSSELL (J. chem. Soc. [London] 123. [1913.] 2618) vorgeschlagenen Meth. mit Ta als Trägersubstanz. Es wird die folgende Vorschrift gegeben: Ein abgemessener Teil einer klaren, alkal. Kaliumhexatantalatlsg. (5 ccm) entsprechend 5 mg Tantalsäure, wird in der Kälte zu einer Lsg. von UX in verd.  $H_2SO_4$  zugegeben (35 ccm 2% ig. Säure). Die Basizität der Kaliumhexatantalatlsg. ist so stark, daß sie 10 ccm der 2% ig.  $H_2SO_4$  neutralisiert, so daß bei der Trennung ein Säureüberschuß von ca. 25 ccm 2% ig.  $H_2SO_4$  vorhanden ist. Diese ziemlich stark saure Lsg. bleibt nach dem Zusammen gießen ganz klar, u. erst beim Erhitzen floekt die Tantal-säure mit dem UZ aus. Es wird 10 Min. gekocht u. durch ein kleines Filter abgenutscht. Nachdem mit 1% ig. Essigsäure gut ausgewaschen wurde, wird das Filterchen in einem Porzellantiegel verascht u. mit 2—3 g  $KHSO_4$ , dem einige mg Thoriumsulfat beigemengt werden, geschmolzen. Die Schmelze wird nach dem Abkühlen in 15 ccm heißer  $\frac{1}{2}$ % ig. Essigsäure gelöst, die Lsg. 5 Min. heftig gekocht, weitere 5 ccm W. zugesetzt, wiederum 5 Min. gekocht, rasch filtriert u. mit 1% ig. Essigsäure gewaschen. Das Tantalpentoxyd löst sich in der Schmelze auf, u. durch Zusatz von heißer verd. Essigsäure wird die Tantal-säure quantitativ aus der Schmelze gefällt, während Thoriumsulfat quantitativ in Lsg. bleibt. Enthält der Nd. immer noch Spuren Thorium, was gewöhnlich der Fall ist, so werden diese durch weitere Schmelzen mit  $KHSO_4$  entfernt. Schließlich erhält man nach maximalem Schmelzen eine UZ-Probe von einer Reinheit von bis zu 99,8%. (Helv. chim. Acta 28. 757—58. 15/6. 1945. Zürich, TH, Physikal. Inst.) 110.5233

**Wm. D. Urry und C. S. Piggot**, *Apparat zur Bestimmung kleiner Mengen Radium*. Es wird eine apparative Anordnung zur Best. kleinster Mengen Ra ( $10^{-15}$  bis  $10^{-10}$  g pro g Probe) beschrieben. Das Prinzip der Anordnung besteht in der Austreibung des Radons aus der zu untersuchenden Probe u. Messung der durch die  $\alpha$ -Teilchen des Radons u. seiner Folgeprodd. erzeugten Ionisation. Messungen mit dieser Anordnung wurden durchgeführt an einigen Ozeansedimenten, Kalkstein u. verschied. Graniten. (Amer. J. Sci. 239. 633—57. Sept. 1941. Washington, Carnegie Inst. of Washington, Geophysical Labor.) 110.5234

**F. Jablonski und H. Moritz**, *Beitrag zur polarographischen Schnellanalyse*. IV. *Schnellbestimmung von Pb in Al-Legierungen*. (III. vgl. C. 1945. I. 699.) Nach kurzer Übersicht über die wichtigsten der ausgeführten Vorverss. wird eine seit einiger Zeit bewährte Arbeitsvorschrift für die Pb-Best. in Al-Legierungen mitgeteilt. Zur Ausführung löst man eine 1 g-Probe in 20 ccm HCl 1:1 unter Zugabe von etwas  $KClO_3$ . Hierauf wird 1 ccm Weinsäure zugegeben u. die Gesamtlsg. in ein mit 40 ccm NaOH beschicktes Becherglas gegossen. Nach Zusatz von 2 ccm Hydroxylaminlsg! wird bis zum Sieden erhitzt, in einen 100-ccm-Meßkolben übergespült u. nach Abkühlung auf Zimmertemp. bis zur Marke aufgefüllt. 25 ccm der Lsg. werden in einen 25-ccm-Meßkolben filtriert u. nach Zusatz von 0,3 ccm Tyloselsg. gut durchgeschüttelt.  $\frac{3}{4}$  der Analysenlsg. wird in ein Elektrolysiergefäß mit Diaphragma gefüllt, in die Kalomelektrode eingesetzt u. die Bleiwelle im Spannungsbereich  $-0,6$  bis  $-0,9$  V aufgenommen. Der Analysenfehler beträgt bei ca. 0,1% Pb ca.  $\pm 1-3\%$ , bei 0,1—0,01% Pb ca.  $\pm 5-10\%$ . (Aluminium 26. 245—47. Dez. 1944.) 110.5250

#### b) Organische Verbindungen.

**Philip J. Elving und W. B. Ligett**, *Bestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen*. Übersicht mit 99 Zitaten. (Chem. Reviews 34. 129—57. April 1944. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) 101.5352.

**Robert A. Lehman und Helen Basch**, *Bestimmung von aktivem Wasserstoff*. Die Meth. von FUCHS, ISHLER u. SANDHOFF (C. 1941. I. 1075) zur Best. von reaktionsfähigem H durch Rk. der unbekanntem Substanz mit der GRIGNARD-Pyridinverb. wird dahingehend abgeändert, daß die Suspension der GRIGNARD-Verb. in Pyridin erfolgt. Als inerte Atmosphäre wird gereinigtes Methangas verwendet. Eine abgeänderte App. (Abb.) u. der Verlauf der gasometr. Best. werden beschrieben. Es zeigte sich, daß Pikrinsäure u. Hydrochinon theoret. Werte ergeben, während nach der Meth. von FUCHS keine Rk. stattfindet. Bestätigt wird, daß in Resorcin die Zahl der akt. H-Atome 1 beträgt, Resorcin sich daher wie ein Monoketomonoenol verhält. Das symm. Trioxybenzol (Phloroglucin) (1 akt. H-Atom) reagiert als Diketomonoenol, vic. Trioxybenzol (Pyrogallol) dagegen weist in allen 3 Hydroxylgruppen akt. H-Atome auf. Theoret. Werte zeigen Phenolphthalein mit 2, Aurin mit 2, 3,3',3''-Trimethoxy-4,4',4''-trioxytriphenylmethan mit 3, 3,3',3''-Trimethoxy-4,4'-dioxylfuchson mit 2 u. Phthalimid mit 1 akt. H-Atomen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 428—29. 20/7. 1945. New York, Univ. Coll. of Med.) 140.5355

**Hermengild Flaschka**, *Eine Modifikation der Äthylenbestimmung nach Haber*. In der BUNTE-Bürette befindliches Äthylen setzt man mit Brom um, das aus KBr—KBrO<sub>3</sub>-Lsg. durch HCl freigemacht wird, red. das überschüssige Brom mit einer gemessenen Menge arseniger Säure u. titriert deren Überschuß mit Chloramin T (p-Tololsulfochloramidnatrium) zurück. Die Meth. erfordert nur 2—3 Tropfen 20%ig. KJ-Lsg. (Z. Naturforsch. 1. 683—84. Nov./Dez. 1946. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. physikal. Chem. u. Elektrochemie.) 169.5364

**Ray L. Shirley und W. W. Becker**, *Bestimmung von Stickstoff in pyridinringartigen Verbindungen durch die Kjeldahlmethode*. Es wird die Wirksamkeit verschied. Katalysatoren beim KJELDAHL-Aufschluß von Verbb., wie Pyridin, Nicotinsäure, Nicotin u. Chinolin, die außerordentlich widerstandsfähig gegen Oxydation sind, untersucht. Es zeigte sich, daß Hg allein oder Hg u. Selenoxychlorid befriedigende Ergebnisse beim Aufschluß geben, wenn man dafür Sorge trägt, daß die Zersetzungszeit, wenn auch die Fl. im Kolben schon klar sein sollte, in jedem Fall 3—4 Stdn. beträgt. Cu-Sulfat u. Selenoxychlorid gaben zu niedrige Werte sogar bei verlängerter Zersetzungsdauer. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 437—38. 20/7. 1945. Wilmington, Hercules Powder Comp., Hercules Experiment Station.) 140.5610

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

**N. J. Giacomino**, *Bestimmung von Wismut in Blutserum oder Plasma*. Die verbesserte colorimetr. Mikrometh., die sich auf die Unterss. von SPROULL u. GETTLER (vgl. C. 1942. I. 2301) stützt, ist bes. geeignet zur Best. von 10—100 µg in 100 ccm Serum. Im Mittel wurden bei der Ausführung vieler Analysen 92% des tatsächlich vorhandenen Bi gefunden, wobei die Genauigkeit mit dem Ansteigen des vorhandenen Bi größer wird. Die Verbesserung der Meth. beruht in der Hauptsache darauf, daß zu der in saurer Lsg. mit KJ gebildeten gelben J-Bi-Komplexverb. als Reduktions- u. Stabilisierungsmittel Ascorbinsäure zugesetzt wird, daß eine Absorptionszelle (Zeichnung) verwendet wird, durch die eine maximale Lichtabsorption erreicht wird u. die Red. zu einer möglichst geringen Farbstärke beim Blindvers. führt. Ein 10-ccm-Muster des Serums wird in einem 100-ccm-KJELDAHL-Kolben nach SPROULL u. GETTLER verascht, aber nur 1,2 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Erreichung der geeigneten H-Ionenkonz. verwendet. Zweimal wird mit 10 ccm W. gekocht, bis sich SO<sub>2</sub>-Dämpfe an der Mündung des Flaschenhalses zeigen. Der kalte Aufschluß wird in einem 50-ccm-Scheidetrichter nach Zugabe von 5 ccm 1%ig. Ascorbinsäure unter Schütteln mit 2,5 ccm 3%ig. KJ-Lsg. u. 1 ccm 0,75%ig. Na-Sulfitlsg. versetzt. Nach 10 Min. langem Stehen werden zur Aufnahme der gefärbten Komplexverb. 6 ccm einer Mischung aus 3 Teilen Amylalkohol u. 1 Teil Äthylacetat zugegeben u. es wird 2 Min. kräftig geschüttelt. Nach dem Absitzen wird der Auszug über ein Filter in die Absorptionszelle abgelassen. Die Ableitung muß sofort erfolgen, da die extrahierte Komplexverb. nicht länger als 30 Min. haltbar ist. Sind größere Mengen als 10 µg in dem Muster vorhanden, so müssen evtl. 2 oder sogar 3 Extraktionen vorgenommen werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 456—58. 20/7. 1945. Rensselaer, N. Y., Winthrop Chemical Co., Inc., Res. Labor.) 140.5727

**Ch. O. Guillaumin**, *Über eine Mikrobestimmung des Harnstoffs mittels Volumetrie*. Vgl. gibt zu der von VAN SLYKE mittels Hypobromid durchgeführten Harnstoffbest., die inzwischen von COLSON modifiziert wurde, einige Bemerkungen. (Bull. Soc. Chim. biol. 24. 259—60. Juli/Sept. 1942.) 160.5732

**P. Boulanger, A. Dewez und A. Cateau**, *Über die Peptide im Harn*. I. Mitt. *Methode der Bestimmung*. Man weiß seit langem, daß im Harn n. u. bes. gelagerter patholog. Fälle

Polypeptide oder ähnliche Substanzen, wie Oxyproteinsäuren („Peptone“) vorkommen. Vff. führten eine Bestimmungsmeth. ein, indem sie die Aminosäuren oxydieren unter Bldg. von NH<sub>3</sub>. Die Titration findet gleich in dem Auffanggefäß für NH<sub>3</sub> statt. (Bull. Soc. Chim. biol. 24. 237—40. Juli-Sept. 1942. Lille, Fac. de med., Service de Chim. Biol. 160.5732)

Walter W. Jetter und Glenn C. Forrester, *Die Perchloratmethode zur Bestimmung der Alkoholkonzentration der Expirationsluft als gerichtsmedizinischer Test*. Krit. Unters. der Brauchbarkeit der von den Autoren (vgl. C. 1942. II. 696) vorgeschlagenen Meth. der Alkoholbest. in der Expirationsluft. Bei Einhaltung der Vorschriften werden Werte erhalten, die den Blutalkoholgeh. mit großer Sicherheit abschätzen lassen. Andere reduzierende Stoffe, wie Aceton, Paraldehyd, Ester u. Methylalkohol, stören in den Grenzen der Anwendung der Meth. nicht. Da der CO<sub>2</sub>-Geh. der Ausatemungsluft zur Berechnung der Blutalkoholkonz. benötigt wird, können sich Faktoren, die diesen beeinflussen, störend bemerkbar machen. Unter n. Bedingungen ist dies nicht der Fall, unter anormalen Verhältnissen lassen sich die Störungen (Hyperventilation, Erfolg extremer Muskelarbeit, die sich ebenfalls durch Hyperventilation bemerkbar macht) durch Abwarten ausschalten. Alimentäre Acidose oder Alkalose stören kaum. Die Alkalose nach Erbrechen kann ebenfalls durch Abwarten unschädlich gemacht werden. Schwere Acetonämie kann durch den Acetonnachw. ausgeschaltet werden. (Arch. Pathology 32. 828—842. Nov. 1941. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Legal Med., and Niagara Falls, N. Y., Commonwealth of Massachusetts, Dep. of Metal Health, and Univ., Dep. of Chem.) 120.5766

R. Belcher and A. L. Godbert, *Semi-micro Quantitative Organic Analysis*. London, New York: Longmans Green and Co. 1945. (168 S.) 10 s. 6 d.

R. B. Bradstreet, *The standardization of volumetric solutions*. New York: Chemical Pub. Co. 1944. (151 S.) \$ 3,75.

Earle B. Brown, *Optical Instruments*. New York: Chemical Pub. Co. 1945. (567 S. m. Fig.) \$ 10,00.

F. W. Haywood and A. A. R. Wood, *Metallurgical Analysis by Means of the Spekker Photo-Electric Absorptiometer*. London: Adam Hilger. 1944. (XII + 128 S. m. 32 Fig.) 18 s.

Ralph A. Sawyer, *Experimental Spectroscopy*. New York: Prentice-Hall, Inc. 1944. (323 S. m. Fig.) \$ 5,00.

J. H. Yoe and L. A. Sarver, *Organic analytical reagents*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons. 1945. (339 S.)

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

\* Courtaulds Ltd. und Horace J. Hegan, *Entfernung von Metallen aus Lösungen*. Geringe Mengen von Metallen, wie Fe, Cu oder Ca, in Form ihrer Salze werden aus einer Lsg. dadurch entfernt, daß man diese durch eine fadenförmige M. von *Alginsäure* leitet. Dabei entstehen unlösl. Alginate. Zur Regenerierung der Alginsäure leitet man durch die M. in umgekehrter Richtung eine starke Mineralsäure, wie HCl, wodurch die Metalle in Form ihrer lösl. Salze herausgespült werden, u. wäscht mit W. säurefrei. In der angegebenen Weise kann Ca aus Ca-Acetat-Lsgg. oder Cu aus CuSO<sub>4</sub>-Lsgg. entfernt werden. (E. P. 572 229, ausg. 28/9. 1945.) 809.5829

Henri Delerue, Frankreich, *Schaumverhütungsmittel*. Ein fettfreies Schaumverhütungsmittel, das sich bes. zur Verwendung bei der Dest. eignet, besteht aus *Estern der Pyrophosphorsäure* mit Alkoholen, die 4 u. mehr C-Atome besitzen. Sie werden durch Veresterung der Komponenten nach bekannten Verff. hergestellt u. sind wasserunlöslich. Man wendet sie deshalb vorzugsweise in Form von hochviscosen Emulsionen, z. B. in Abkochungen von Algen- u. Moosarten oder in Mischungen mit Gelen, z. B. Methylcellulose, Tylose, Pektin, Silicagel u. Stärke, an. (F. P. 903 886 vom 2/5. 1944, ausg. 19/10. 1945.) 805.5865

Licentia, Patentverwertungs-G. m. b. H., Deutschland, *Apparat zur Herstellung von destilliertem Wasser*. Die Verdampfungswärme wird durch 2 in das W. eingetauchte Graphitelektroden erzeugt, durch die ein Wechselstrom geleitet wird. Der Destillationsapp. besteht aus einem Glasballon mit einem kurzen Stutzen unten, einem dichtschießenden Deckel, durch den die Elektroden geführt sind, u. einem Stutzen oben, durch den der Wasserdampf entweicht. Durch den unteren Stutzen wird beständig ein schwacher Wasserstrom geleitet, der einerseits dazu dient, das Niveau konstant zu halten, u. andererseits dazu, die sich hier sammelnde konz. Elektrolytlsg. zu entfernen, da es bei dem angewandten Destillationsverf. nötig ist, die Konz. nicht über ein gewisses Maß wachsen zu



lassen, weil sonst Kurzschluß eintritt. Der App. kann auch zur Dest. anderer Fl. als W. benutzt werden, indem man diese in ein besonderes Gefäß füllt u. in ein Wasserbad mit Graphitelektroden einsetzt. Abb. (F. P. 898 274 vom 24/9. 1943, ausg. 18/4. 1945. D. Prior. 23/10. 1942.) 805.5865

\* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: John G. M. Bremner, Peter W. Reynolds und Arthur W. C. Taylor, *Dehydrierungskatalysatoren*. Eine wss. Lsg., die ein Al-Salz, z. B.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , zusammen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  oder  $\text{CrO}_3$  enthält, versetzt man mit  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in einer Menge, die mindestens genügt, um eine vollständige Fällung des Al zu bewirken. Der erhaltene Nd., vorsichtig therm. zers., ist der Hauptbestandteil des Dehydrierungskatalysators. (E. P. 570 551, ausg. 12/7. 1945.) 813.5895

\* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von Peter W. Reynolds, Arthur W. C. Taylor und John G. M. Bremner, *Dehydrierungskatalysatoren*. In Abänderung des in E. P. 570 551 (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen Verf. stellt man den Nd. aus einer wss., ein Al-Salz enthaltenden Lsg. her, die kein Chromat, Dichromat oder  $\text{CrO}_3$  enthält, u. imprägniert dann den Nd. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . (E. P. 570 556, ausg. 12/7. 1945.) 813.5895

Rudolf Baumgartner, Die wirtschaftliche Bedeutung der chemischen Industrie in Basel. (190 S. m. Tab. u. graph. Darst.) gr. 8° Basel, Phil.-hist. F., Diss. v. 21/4. 43.

Karl Bratzler, Adsorption von Gasen und Dämpfen in Laboratorium und Technik. Dresden: Theodor Steinkopff. 1944. (218 S. m. 97 Abb.) RM 14,—.

J. M. Dallavalle, *Micromeritics — The Technology of Fine Particles*. New York: Pitman Pub. Corp. 1943. (428 S. m. 100 Fig.) \$ 8,50.

## II. Feuerschutz. Rettungswesen.

Miloslav Pilz, *Rationelles Feuerlöschen*. Vortrag. — Moderne Löschmethoden u. -geräte mit Skizze u. Photographien von Geräten bekannter Firmen. (Chem. Obzor 18. 198—204. 30/10. 1943.) 259.5932

Miloslav Pilz, *Die Schlauch-, Atmungs- und Wiederbelebungsgeräte*. (Vgl. vorst. Ref.) Vortrag. — Überblick mit Abb. bekannter Geräte. (Chem. Obzor 18. 242—47. 30/12. 1943.) 259.5932

Marie-Dominique-Charles de Massacré, Frankreich, *Lufterneuerung in geschlossenen Räumen*. Zur Entfernung von  $\text{CO}_2$  aus der Luft von fest geschlossenen Räumen, die längere Zeit nicht mit der Atmosphäre in Verb. gebracht werden können, z. B. Kabinen von Unterwasser- u. Höhenfahrzeugen, wird die Luft unter heftigster mechan. Bewegung in einem Spezialapp. mit den von einer erhitzten  $\text{NaOH}$ -Lsg. ausgesandten Dämpfen u. Nebeln in Berührung gebracht u. dann in einer Bimsstein- $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Schicht von den mitgerissenen Lösungsteilen befreit. Anschließend wird aus einer Stahlflasche mit komprimiertem  $\text{O}_2$  die verbrauchte  $\text{O}_2$ -Menge ersetzt. Beschreibung der App., 2 Abbildungen. (F. P. 910 755 vom 13/12. 1944, ausg. 18/6. 1946.) 805.5917

F. L. Smidth & Co., A/S., Dänemark, *Elektrofiltration von Staub*. Die Elektroden des Staubfilters werden von Zeit zu Zeit elektromagnet. geschüttelt, indem sie alle 5—10 Min. einen kurzen, etwa 2 Sek. dauernden Stoß erhalten. Die Elektroden sind dabei vertikal auf einem horizontalen Träger angeordnet, der elast. befestigt ist. Beschreibung der App., 2 Abbildungen. (F. P. 913 791 vom 29/8. 1945, ausg. 19/9. 1946. Dän. Prior. 29/8. 1944.) 805.5921

\* George Schaaf, Buffalo, N. Y. V. St. A., *Feuerlöschverfahren*. Der Verf. beansprucht die Verwendung von fester Kohlensäure (Dry ice) im Gemisch mit Kohlensäureschnee als Feuerlöschmittel. (A. P. 2 310 552 vom 15/8. 1941, ausg. 9/2. 1943.) 813.5933

Heinrich Altmeyer, Über die Vorgeschichte der Silicose der Gewerkschaft Zeche Heinrich (Essen-Überruhr). (27 gez. Bl.) 4° (Maschinenschr.) Münster, Med. F., Diss. v. 16/5. 46.

A. M. Cameron, *Chemistry in relation to fire risk and fire extinction*. 2nd ed. Kingsway, London: Isaac Pitman & Sons, 1944. \$ 3,50.

Wilhelm Haase-Lampe, *Bergbau-Sauerstoff-Gasschutz-Träger*. Entwicklung, Wirkungsweise, Gebrauch, Erfolge. 1. dt. Ausg. Lübeck: Antäus-Verl. 1946. (158 S.) 8°. RM 12,—.

### III. Elektrotechnik.

\* **British Thomson-Houston Co. Ltd.**, *Dielektrische und isolierende Massen*. Es handelt sich um eine dielektr. M., die ganz oder in der Hauptsache aus chloriertem *Diphenylbenzol* u. *Nitrobenzol* besteht. (E. P. 572 329, ausg. 3/10. 1945.) 809.5977

**Callite Tungsten Corp.**, Union City, übert. von: **Jacob Kurtz**, Teaneck, N. J., V. St. A., *Hochemittierende Oxydkathode*. Elektronenemittierende Oxyde von Erdalkalimetallen oder Thoriumoxyd werden auf die äußeren u. inneren Oberflächen eines porösen Körpers niedergeschlagen, der aus W besteht oder einer harten, dichten W- oder Mo-Legierung der Zus. 99,5 (%) W oder Mo, 0,25 Ni u. 0,25 Pt oder 99 W oder Mo, 0,25 Ni, 0,25 Be u. 0,50 Pt. — Zeichnung. (A. P. 2 389 060 vom 13/8. 1943, ausg. 13/11. 1945.) 806.5989

**Westinghouse Electric & Mfg. Co.**, East Pittsburgh, übert. von: **Weldon H. Brandt** und **Walter R. Woodward**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Elastisch dehnbares ferromagnetisches Material für Magnetblechkerne*. Das Brüchigwerden von Magnetblechen für elektr. App. aus Fe-Co-Legierungen beim zur Erzielung hoher magnet. Sättigungen erforderlichen Glühen kann durch Zusatz geringer Mengen V u. Mn behoben werden. Legierungen mit 20—35 (%) Co (gegebenenfalls mit Spuren Ni), vorzugsweise 27—30 Co,  $\frac{1}{2}$ —3 V,  $\frac{1}{4}$ —1 Mn, Rest Fe (aus Armco- oder Elektrolyteisen), C-Geh. unter 0,035, Si unter 0,1, ergeben ein Material, aus dem sich durch Schmieden u./oder Heißwalzen u. Kaltbearbeiten dünne Bleche u. dgl. bis zu Dicken von 0,010 in. u. weniger herstellen lassen, denen nach dem Stanzen vor dem Zusammenbau zu den Apparatekernen durch 1—4 std. Glühen bei 550—800°, vorzugsweise bei 700° (zwecks gleichzeitiger Erzielung geringer magnet. Eisenverluste) in nicht C-abgebender u. nicht oxydierender Atmosphäre (z. B. in H<sub>2</sub> oder Crack-Ammoniakgas) hohe magnet. Sättigungswerte ( $\mu > 200$  bei H = 100 u.  $\mu > 1200$  bei H = 10) bei Erhaltung ausreichend hoher elast. Dehnbarkeit bes. gegenüber den in bewegten elektr. App., wie z. B. in Motoren auftretenden Schwing- u. Stoßbeanspruchungen gegeben werden kann. Zeichnungen. (A. P. 2 292 191 vom 2/8. 1940, ausg. 4/8. 1942.) 806.5993

**Raymond A. Heising**, *Quartz Crystals for Electrical Circuits, Their Design and Manufacture*. New York: Van Nostrand Co. 1946. (563 S. m. Fig.) \$ 6,50.

**Alfred Imhof**, *Elektrische Isolierstoffe*. Zürich: Orell Füssli. 1946. (206 S. m. Abb.) 8°.

**Ancel St. John** und **Herbert R. Isenburger**, *Industrial Radiology. X-Rays and Gamma-Rays*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons. 1943. (298 S. m. Fig.) \$ 4,00.

**Andrew W. Kramer**, *Elementary Engineering Electronics*. Pittsburgh: Instruments Pub. Co. 1945. (340 S. m. Fig.)

### IV. Wasser. Abwasser

**Ant. Fiala**, *Über Kesselspeisewasser*. Die bekannten notwendigen Eigg. des Kesselspeisewassers, bes. für Molkereibetriebe, sowie Reinigung u. Enthärten. (Mlékarské Listy 36. 273—274. 22/12. 1944.) 259.6020

**Karel Jura**, *Der landwirtschaftliche Wert der städtischen Abwässer*. Literaturübersicht über dieses Gebiet u. Nutzenwendung daraus. (Věstník české Akad. Zemědělské [Mitt. tschech. Akad. Landwirtsch.] 19. 476—83. 1/11. 1943. [Orig.: tschech.; Ausz.: deutsch.] 259.6038

**Ant. Fiala**, *Molkereiabwässer*. Gesetzliche Bestimmungen über Reinheit der Molkereiabwässer. Wasserprüfung, Selbstreinigung, biol. Reinigung. (Mléka ské Listy 36. 122—23. 26/5. 1944; 132. 9/6. 1944.) 259.6044

**A. Sciver** und **E. H. M. Badger**, *Einfluß von aufgearbeitetem Gaswerksabwasser auf Kaltschlammgärung*. Fall einer Industrieabwasserkonzession von hauptsächlich lokaler Bedeutung. Durch Verdoppelung der Bevölkerung überlastete biol. Kläranlage erhält über lange Pumpstrecke bereits stark zersetztes häusliches Abwasser. Zusatz von aufgearbeitetem Gaswerksabwasser wurde als Störung der Schlammarbeit vermutet. Unzutreffend, da auch nach dessen Abschaltung zuviel sauer reagierender Schlamm vorhanden. Abhilfe durch Kalkung. Gasentwicklung als Maß der Schlammaktivität. Heizwert oder CH<sub>4</sub>-Geh. anscheinend besseres Kriterium als Gesamtvolumen. Bei richtig geregelter Zufluß des Gaswassers kein ungünstiger Einfl. auf die Arbeit des dauernd leicht alkal. gehaltenen Schlammes. (J. Inst. Sanit. Engr., Juli 1943. R.f. nach Gas Wld. 119. 426—29. 23/10. 1943.) 190.6044

**Charles A. Noll**, *Bestimmung des Nitrats in Kesselwasser*. Die Best. des Nitrats in Kesselw. wird in Anlehnung an die Art der Best. von Nitrat in Fleisch (vgl. SNELL u.

SNELL, Colorimetric Methods of Analysis, 2. Ausg., Bd. 1, S. 635) unter Verwendung von Brucin mit einem photoelektr. KLETT-SUMMERSON-Photometer durchgeführt. Das Arbeiten mit dem 470- $\mu$ -Filter erwies sich als am geeignetsten. Unters. zeigen, daß n. im Kesselw. vorhandene Ionen auf die Nitratbest. keinen Einfl. haben. Durch organ. Substanzen selten verursachte stärkere Färbungen müssen vor der Nitratbest. durch Verdünnen ausgeschaltet werden. Die neue Meth. ist schnell durchführbar u. eignet sich gut für Betriebsunters. Das Nitrat kann in Mengen von 0—50 %/o als  $\text{NO}_3$  bestimmt werden. Die Genauigkeit der Prüfung beträgt ca. 0,5 %/o. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 426—28. Philadelphia. W. H. u. L. D. Betz.) 140.6054

C. C. Ruchhoff und Wm. G. Meckler, *Spektrophotometrische Bestimmung des gefärbten TNT-Derivats und von  $\alpha$ -TNT in gefärbten wäßrigen  $\alpha$ -TNT-Lösungen.*  $\alpha$ -TNT ( $\alpha$ -Trinitrotoluol) bildet mit Sulfit u. Hydroxyd eine gefärbte Verb., die durch Verdünnen in einer schwachen Sulfit-Hydroxydls. in der Farbe verstärkt werden kann. Die Farbldg. in jeder Stufe dieser Rk. wird untersucht u. festgestellt, daß das Verhältnis zwischen der TNT-Konz. u. der Farbstärke der Lsgg. mit BEERS Gesetz übereinstimmt. Das auf Grund dieser Rkk. entwickelte einfache Verf. zur Best. von TNT in ungefärbten wss. Lsgg. kann Verwendung finden zur Best. in verunreinigten *Abwässern*. Die Prüfung der Muster bei 505  $\mu$  wird als Optimum empfohlen. Stehen App. zum Messen nicht zur Verfügung, so kann auch ein einfacher Vgl. mit Standardmustern der Best. dienen. Das spektrophotometr. Verf. für die quantitative Best. des gefärbten (gebundenen) TNT-Anteils u. des ungefärbten (ungebundenen)  $\alpha$ -TNT-Anteils in gefärbten TNT-Abfalllaugen wird dann beschrieben. Die Best. der verd. Ausgangslsgg. wird bei 460  $\mu$  u. 505  $\mu$  u. die Best. der Lsgg. nach der Sulfit- u. Hydroxydbehandlung bei 505  $\mu$  vorgenommen. Durch Einsatz der gefundenen Werte in 2 Gleichungen können die in den TNT-Lsgg. vorhandenen Mengen der beiden TNT-Formen errechnet werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 430—34. 20/7. 1945. Cincinnati, O., Publish Health Service, Water and Sanitation Investigation Station, U. S.) 140.6068

Henkel & Cie G. m. b. H., Deutschland, *Enthärten von Wasser mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unter Zusatz von feinem  $\text{CaCO}_3$  in Form von Calcitin in einer Menge von 10—20% der angewandten Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .* — W. mit einer Härte von 16° CaO u. 4° MgO wird bei 12° mit einer Lsg. von 1 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pro Liter u. 0,1 g  $\text{CaCO}_3$  pro Liter enthärtet. (F. P. 904 242 vom 12/5. 1944, ausg. 30/10. 1945. D. Prior. 13/1. 1943.) 808.6021

Aug. Luhn, G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung stickstoffhaltiger Phosphate.* Orthophosphorsäure und Phosphorsäureanhydrid werden in etwa äquimol. Mengen gemischt, wobei sich unter Temperaturzunahme eine hochviscose M. bildet. Dieser setzt man dann Ammonsalze, z. B. saures oder neutrales Ammonphosphat, Ammoncarbonat oder -chlorid oder -oxalat zu u. erhitzt auf 160°, wobei eine starke Gasabgabe eintritt. Die Reaktionsprodd. sind feste MM., die je nach der Menge des zugegebenen Ammonsalzes mehr oder weniger stark sauer reagieren u. leicht wasserlös. sind. Mit Metallen, bes. mit Ca, bilden sie wasserlös. Komplexverb. u. werden deshalb zur Wasserenthärtung verwendet. Man mischt z. B. 38 (Teile) 89% ig.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit 80  $\text{P}_2\text{O}_5$  u. setzt 115  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  zu. Dann wird 2—3 Stdn. auf 160° erhitzt u. die M. zum Schluß mit Alkali- oder Ammonsalzen zur Herst. von Wasserenthärtungsmitteln neutralisiert. (F. P. 903 185 vom 4/4. 1944, ausg. 26/9. 1945. D. Prior. 8/4. 1943.) 805.6021

BRITZGER, Untersuchungen zur Methodik der Keimzahlbestimmung in der hygienischen Trinkwasseruntersuchung. (40 gez. Bl. m. graph. Darst.) 4° (Maschinenschr.) Münster, Med. F., Diss. v. 19/9. 46.

Anemarie Britzger, Die katalytische Abwasserreinigung, ein neues Verfahren der Abwasserreinigungstechnik und deren Wirkung auf Fauna und Flora der Vorfluter. (44, 2 gez. Bl. m. eingekl. graph. Darst.) 4° (Maschinenschr.) Jena, Math.-naturwiss. F., Diss. v. 18/5. 45.

Klut-Olszewski, Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle, seine Beurteilung und Aufbereitung. Berlin: Springer. 1945. (VII + 281 S.) 8° RM 15,—.

## V. Anorganische Industrie.

Laure Fassina, geb. Attelen, und Zrahia Louis Fassina, Paris, *Unmittelbare Gewinnung von Schwefeltrioxyd aus Pyrit.* Der Pyrit wird fein pulverisiert u. mit ebenso fein pulverisierten Mineralien gemischt, die  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  oder  $\text{MnO}_2$  enthalten, u. zwar in Mengen von 1 Mol  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  oder 2 Mol  $\text{MnO}_2$  auf 1 Mol  $\text{FeS}_2$ . Das Gemisch wird in einem Drehrohrofen langsam erhitzt; bei 400° entweichen  $\text{As}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , soweit sie im Pyrit als Verunreinigungen vorhanden sind. Dann wird unter dauerndem Durchleiten von Luft die Temp. auf 700° gesteigert u. das entweichende Gemisch von  $\text{SO}_3$  u. Luft in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 66 Bé aufgefangen. Der Rückstand besteht aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Das erstere ist magnet. u. kann

durch einen Elektromagneten aus dem Gemisch entfernt werden, das letztere wird von neuem mit Pyrit zur Rk. gebracht. (F. P. 914 562 vom 17/9. 1945, ausg. 11/10. 1946.) 805.6089

\* **Ss. M. Golyand und E. A. Tkatschewa**, *Gewinnung von Selen aus Gemischen*. Se enthaltende Gemische werden bei erhöhter Temp. mit einer  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsg. behandelt. Beim Abkühlen scheidet sich ein Teil des bei den höheren Temp. gelösten Se ab. Man filtriert ab u. verwendet die  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsg. für weitere Extraktionen. (Russ. P. 64 707, ausg. 31/5. 1945.) 813.6093

**Mo och Domsjö, Aktiefolaget**, Schweden, *Herstellung von Chlordioxyd*. In eine angesäuerte *Alkalichlorat*lsg. wird  $\text{SO}_2$  eingeleitet u. die Reaktionsbedingungen werden so eingerichtet, daß die Rk. ausschließlich nach der Gleichung  $2\text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 = 2\text{ClO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  verläuft u.  $\text{ClO}_2$  in 90% ig. Ausbeute entsteht mit einer Verunreinigung von höchstens 5%  $\text{Cl}_2$ . Zur Chloratlsg. wird vor Beginn des Einleitens von  $\text{SO}_2$  eine Säure mit Ausnahme der Halogenwasserstoffsäuren zugesetzt, z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in solcher Menge, daß ihre Konz. in der Lsg. 2 n ist. Da sich durch die Nebenrk.  $2\text{ClO}_3 + 5\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{SO}_4$  weitere Mengen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bilden, ist ihre Konz. nach beendeter Rk. 7—8 n. Die Konz. der Chloratlsg. soll 3 n sein.  $\text{SO}_2$  wird mit inerten Gasen, wie  $\text{N}_2$  oder Luft, auf 5—10 Vol.-% verdünnt u. bei Temp. zwischen 10 u. 40°, vorzugsweise zwischen 20 u. 25°, eingeleitet. Man mischt z. B. 100 Mol 14,5 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 100 Mol  $\text{NaClO}_3$  in 46% ig. Lösung. Dann wird ein  $\text{N}_2$ -Strom mit einer Geschwindigkeit von 40 l/Stde. mit einem  $\text{SO}_2$ -Strom von 2 l/Stde. Geschwindigkeit vereinigt u. das Gemisch in die Lsg. eingeleitet. Der austretende  $\text{N}_2$ -Strom enthält 37,7 g  $\text{ClO}_2$  in einer Konz. von 5%. Das als Nebenprod. entstehende  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kann durch Eindampfen der Lsg. oder durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auskryst. werden. Im letzteren Falle verwendet man so viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , daß die Lsg. zur Hauptrk. wieder benutzt werden kann. (F. P. 904 799 vom 31/5. 1944, ausg. 15/11. 1945. Schwed. Prior. 2/3. 1942.) 805.6095

**Mathieson Alkali Works, V. St. A.**, *Herstellung von Chlordioxyd*. Zur Erzeugung eines in bezug auf Konz. u. Stärke genau dosierbaren Stroms von  $\text{ClO}_2$ , wie er für manche Rkk., z. B. für die Bleichung von Mehl, gebraucht wird, u. zur Vermeidung der Explosionsgefahr läßt man Säuredämpfe auf Chlorite oder Chlorate von Alkali- oder Erdalkalimetallen einwirken. Man verwendet dazu vorzugsweise Säuren, die mit W. Gemische von konstantem Kp. bilden, z. B.  $\text{HCl}$  u.  $\text{HNO}_3$ . Die Konz. an Säuredämpfen in dem Luftstrom, den man auf die Chlorite einwirken läßt, kann außerdem noch durch die angewandte Temp. u. den Druck variiert werden, außerdem durch die Art u. Weise, in der man die Luft mit den wss. Lsgg. der Säuren in Kontakt bringt. Man läßt z. B. bei n. Temp. in der Min. 200 cm Luft durch 25% ig.  $\text{HCl}$  in einer Reaktionskolonne von 1 m Höhe streichen u. leitet dann das Gemisch von  $\text{HCl} + \text{Luft} + \text{W.}$  durch eine mit  $\text{KClO}_3$ -Krystallen gefüllte Reaktionskolonne von 2,03 m Höhe u. 12,7 mm Durchmesser. Zur Herst. von  $\text{Cl}$ -freiem  $\text{ClO}_2$  verwendet man statt Chloraten Chlorite. (F. P. 913 574 vom 24/8. 1945, ausg. 13/9. 1946. A. Prior. 12/7. 1944.) 805.6095

**Mathieson Alkali Works, V. St. A.**, *Gewinnung von Chlordioxyd durch Reduktion von Chloraten*. Ein Gemisch von Alkali- oder Erdalkalichlorat u. der stöchiometr. berechneten Menge organ. Reduktionsmittel wird nach u. nach einem Überschuß von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt: gleichzeitig wird ein inertes Gas zur Wegführung des entstandenen  $\text{ClO}_2$  eingeleitet. Auf diese Weise werden bis zu Chloriden führende Redd. vermieden, außerdem Rkk. zwischen  $\text{ClO}_2$  u. dem Reduktionsmittel, u. schließlich verläuft die Rk. so gemäßigt, daß keine Explosionsgefahr auftritt. Das Gemisch wird am besten in Form einer Lsg. zugegeben, die im l 3—6 Mol  $\text{NaClO}_3$  enthält, u. die Konz. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  so gewählt, daß sie auch nach Zugabe der gesamten Lsg. noch 70—80% beträgt. Als Reduktionsmittel verwendet man Aldehyde, wie *Formaldehyd*, Kohlenhydrate, wie *Dextrose*, *Dextrin*, *Saccharose* u. *Stärke*, Alkohole, wie *Methanol* u. *tert. Butanol*, u. Säuren, wie *Oxal-* u. *Ameisensäure*, auch rohe Kohlenhydrate, z. B. *Melasse*, sind verwendbar. Es werden z. B. 19,5 (Teile) einer Lsg. aus 8,8  $\text{NaClO}_3$  u. 0,65 Dextrose in 10 W. im Verlaufe von 40 Min. zu 200 86% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 20—25° unter gutem Rühren zugefropt. Gleichzeitig wird Luft durchgeleitet, so daß ein Gemisch aus Luft,  $\text{ClO}_2$  u.  $\text{CO}_2$  (aus der Dextrose) entsteht, das auf 62,1 Mol  $\text{ClO}_2$  nur 1 Mol  $\text{Cl}_2$  enthält. Hierbei werden 94,5% Chlorat (statt 66 $\frac{2}{3}$ % nach den bisherigen Verf.) umgesetzt u. 85% dieser Menge in  $\text{ClO}_2$  verwandelt. 7 weitere Beispiele. (F. P. 916 708 vom 31/10. 1945, ausg. 13/12. 1946. A. Prior. 12/1. 1943.) 805.6095

**Jack Cobron und Paul Macia**, Frankreich, *Jodgewinnung aus Algen*. Die bei der Behandlung von Jodidlsgg. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{NaNO}_2$  entstehenden, meist sehr verd. Suspensionen von freiem Jod, die nicht mehr als 1,5—2,5 $\frac{0}{100}$  enthalten, werden 2 Stdn. mit *Tetrachlorkohlenstoff* sehr stark gerührt, wobei man 2 Voll.  $\text{CCl}_4$  auf 1 Vol. Lsg. anwendet.

Die J-Lsg. in  $\text{CCl}_4$  wird dann in einer Superzentrifuge abgetrennt u. mit einer möglichst geringen Menge hochkonz. NaOH gerührt, wobei ein Gemisch von Jodiden u. Jodaten entsteht. Dieses wird von dem nun jodfreien  $\text{CCl}_4$  abzentrifugiert u. mit HCl daraus freies J abgeschieden. (F. P. 914 268 vom 30/3. 1945, ausg. 2/10. 1946.) 805.6095

Dr. Alexander Wacker, Ges. für Elektrochemische Industrie, G. m. b. H. (Erfinder: Adolf Gerber und Helmut Müller), Deutschland, *Herstellung von hochkonzentrierten Alkalilaugen*. Zur Gewinnung von 70—72%ig. Alkalilaugen aus dem bei der Alkalichlorid-elektrolyse an Hg-Kathoden entstehenden Na- oder K-Amalgam wird dasselbe in Ggw. der üblichen Katalysatoren mit W. zers., u. zwar in 2 Phasen, die in 2 voneinander getrennten Zersetzungszellen ausgeführt werden. In der 1. Zelle bringt man das W. mit dem schwach amalgambaltigen Hg im Gegenstrom in Berührung, in der 2. Zelle mit der hochkonz. Amalgambung. Die 2. Zelle ist oben in die erste eingesetzt, so daß die Reaktionswärme der zweiten für die Rk. in der 1. Zelle ausgenützt wird. Das frische Amalgam wird der 1. (oberen) Zelle zugeführt, dort mit W. ausgelaugt u. durch ihren geneigten Boden der 2. (unteren) Zelle zugeleitet. In diese tritt das W. zuerst ein, dann durch einen Überlauf in die obere. Über beiden Zellen befindet sich eine Vorr. zum Auffangen u. Ableiten des entstehenden H. (F. P. 895 726 vom 18/6. 1943, ausg. 1/2. 1945. D. Prior. 24/7. 1942.) 805.6125

I. G. Farbenindustrie, Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung hochkonzentrierter Alkalilaug*e nach dem Amalgamverfahren. Das Elektrolysenamalgam wird nicht, wie bisher, mit W. im Gegenstrom behandelt, sondern man läßt das W. in dem üblichen Reaktionskanal in der gleichen Richtung fließen wie das Amalgam. Dadurch wird die Reaktionswärme ausgenützt u. die Temp. des Gemisches W. + Amalgam steigt auf 100—105°, was die Entstehung von 70—74% ig. Lsgg. von NaOH zur Folge hat, während im Gegenstromverf. nur Konz. von 56% erreichbar sind. Man verwendet dazu die üblichen Katalysatoren aus Graphit u./oder Fe u. läßt sie in einem 14 m langen u. 10 cm breiten Kanal bis zum Grunde eintauchen. Die Höhe der Amalgamschicht soll darin 50 mm betragen, außerdem sind 2 Querwände darin angeordnet, die bis zu 60 mm über den Grund hinabreichen u. dazu dienen, NaOH-Lsgg. verschied. Konz., wie sie sich mit fortschreitender Rk. bilden, getrennt voneinander abzuleiten. (F. P. 904 523 vom 23/5. 1944, ausg. 8/11. 1945. D. Prior. 6/3. 1943.) 805.6125

Mme. de Vitry d'Avaucourt, geb. Lucie Marquès, Frankreich. *Gewinnung von reinem Strontiumsulfat aus Cölestin*. Die in den franz. Cölestinarten von Condorcet u. St. Geniez enthaltenen Verunreinigungen von 5—20%  $\text{CaCO}_3$  werden durch Glühen des auf Sandkorngröße zerkleinerten Materials bei Temp. zwischen 800 u. 1050°, evtl. unter Dampfzufuhr, vollständig in CaO umgewandelt, ohne daß dabei das  $\text{SrSO}_4$  irgendwie verändert wird. Nach Abkühlung wird das CaO zuerst mit W., dann mit verd. HCl aus dem Gemisch entfernt. (F. P. 905 401 vom 29/2. 1944, ausg. 4/12. 1945.) 805.6131

\* Frederick Soddy, *Abscheidung von Thorium und der Gruppe der seltenen Erden aus Mineralien*. Bei dem Verf., bei dem Th u. die seltenen Erden aus den sauren Fl. als feste Sulfate abgeschieden werden, wird der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Gehalt erhöht. Vor dem Abscheiden wird  $\text{H}_3\text{PO}_4$  der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt, die zur Behandlung des mineralhaltigen Materials zur Anwendung kommt. (E. P. 572 411, ausg. 8/10. 1945.) 813.6137

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

S. A. des Manufactures de Glaces et Produits Chimiques de St. Gobain, Chauny et Cirey, Frankreich, *Lackierung von Glasfasern*. Zur Verhinderung des Zusammenhaftens u. der gegenseitigen mechan. Beschädigung der einzelnen Fasern von Glaswolle werden diese mit einem Überzug versehen, der aus der Lsg. oder Dispersion einer Verb. von der allg. Formel  $(\text{R})_n\text{—Z—X}$  hergestellt worden ist. Hierin bedeutet X ein Anion, Z ein N-, P- oder S-Atom u. R ein H-Atom oder organ. Gruppen, die mittels eines C-Atoms an Z gebunden sind, u. von denen mindestens eine mindestens 8 C-Atome enthält. Wenn  $\text{Z} = \text{N}$  oder P ist, dann ist  $n = 4$ , für  $\text{Z} = \text{S}$  ist  $n = 3$ . Wenn Z ein N-Atom darstellt, dann kann es mit 3 R in einer Pyridin- oder Chinolinstruktur oder mit 2 R in einer Morpholinstruktur vereinigt sein. Von diesen Verb. sind nur diejenigen verwendbar, die zu mindestens 1% in W. lösl. oder dispergierbar sind, z. B. Monoamine mit 12—22 C-Atomen, ferner prim., sek. u. tert. Amine mit mindestens einem bas. N-Atom u. mindestens einem Rest mit langer C-Kette. Bes. geeignet sind die Chlorhydrate von Monocetylamin, Monostearylamin, Dodecylamin, Hexadecylamin, Octadecylamin u. der entsprechenden sek. u. tert. Amine, z. B. von Dodecylmethylamin, ebenso die Sulfate, Acetate usw. Verwendbar sind auch quaternäre Ammoniumverb., z. B. die Bromide von Trimethylstearyl-

*ammonium, Trimethylcetylammonium, Octadecyltrimethylammonium, Hexadecylpyridinium, die Chloride von Octadecyl-, Octamethylpyridinium, Octadecylcholin, Octadecylbetain usw.* Weiterhin sind Sulfonium- u. Phosphoniumverb. verwendbar, z. B. die *Methylsulfate* von *Methylbenzylstearylsulfonium, Lauryldimethylsulfonium*, u. das *Cetyl* bromid von *Triamylphosphonium*. Die Verb. sollen kationenakt. sein u. im Kation 12—22, vorzugsweise 16—18, C-Atome besitzen, es können auch Gemische von verschied. Verb. angewandt werden, ferner Gemische mit Harz, Wachs, Pflanzengummi, Asphalt, Stärke usw. Der Auftrag soll möglichst in monomol. Schicht erfolgen; auch auf fertige Gewebe aus Glasfasern, z. B. für Isolierzwecke, kann eine solche Schicht noch aufgetragen werden, z. B. im Spritz- oder Tauchverfahren. Eine erfindungsgemäße Lsg. enthält z. B. 0,2% Monstearylaminacetat, 1,0% Tapiokamehl, 1,0% verkleisterte Stärke, 0,2% Krystallsirup u. 97,6% Wasser. (F. P. 892 009 vom 8/3. 1945, ausg. 27/3. 1944. A. P. 3/12 1940.) 805.6211

**Antoine André Michel Fleuret**, Frankreich, *Gemisch zur Herstellung porzellanartiger Gegenstände*. Ein pulverförmiges Gemisch aus *Magnesia* u. *Thoriumsulfat*, in dem das Mengenverhältnis von  $\text{ThO}_2 : \text{MgO} = 1 : 8$  bis  $1 : 12$  ist, wird mit Magnesiumchloridlsg. angerührt u. in Formen gegossen, wo es erstarrt. Es darf hierzu jedoch keine natürliche *Magnesia* verwendet werden oder solche, die durch Calcinieren von natürlicher  $\text{MgSO}_4$  oder  $\text{MgCO}_3$  hergestellt worden ist, sondern nur aus wss. Mg-Salz-Lsgg. ausgefällte *Magnesia*. Die damit hergestellten Gegenstände haben in jeder Hinsicht porzellanartigen Charakter: sie sind in dünnen Schichten durchscheinend u. haben muschligen, mikrokryst. Bruch. Die Eigg. können durch Zusatz von Bauxit, Kaolin, Kieselsäure usw. variiert werden. Das pulverförmige Gemisch wird mit  $\text{MgCl}_2$ -Esg. von der D. 1,270—1,290 in einem starken Vakuum angerührt, so daß es eine dünnfl. M. bildet, die durch Pressen mit Walzen homogenisiert wird. Dann wird sie bei n. Druck in die gewünschte Form gegossen u. diese in eine Schüttelvorr. eingesetzt. (F. P. 900 691 vom 24/8. 1943, ausg. 5/7. 1945.) 805.6219

**Marcel Perrin**, Frankreich, *Bindemittel auf der Grundlage von Gips und Kalk*. Zur Erhöhung der Festigkeit einer erhärteten Mischung von *Kalk* u./oder *Gips* mit *Magnesium*- oder *Zinkoxyd* wird der mit W. angerührten Mischung ein *Chlorid* oder *Sulfat* von *Magnesium*, *Zink* oder *Eisen* zugesetzt, es können dazu auch Gemische oder Doppelsalze verwendet werden. An Stelle von  $\text{MgO}$  kann der Mischung auch *Magnesit* oder *Dolomit* zugesetzt werden, an Stelle eines kleinen Teils von  $\text{MgCl}_2$  auch  $\text{CaCl}_2$ , das die zu schnelle Erstarrung etwas verzögert u. außerdem der erhärteten M. einen gewissen Glanz verleiht. Beispiele für eine Mischung: 50% Gips, 13  $\text{MgO}$ , 37  $\text{MgCl}_2$  oder 50 Gips, 10  $\text{MgO}$ , 10  $\text{CaO}$ , 20  $\text{MgCl}_2$ , 10 Zn- oder Fe-Sulfat. (F. P. 902 935 vom 21/10. 1943, ausg. 17/9. 1945.) 805.6235

**Dynamit-A. G.**, vormals **Alfred Nobel & Co.**, Deutschland, *Baustoff aus Holzabfällen*. Abfälle, die beim Drehen, Hobeln, Sägen, Fräsen u. a. Verarbeitungsarten von Holz entstehen, werden ohne weitere Zerkleinerung unter weitestgehender Erhaltung ihrer natürlichen Struktur mit einem dicken Brei aus Papier oder Cellulose angerührt u. in die gewünschte Form gepreßt. Der Brei genügt hierbei als Bindemittel, u. es ist der weitere Zusatz eines Klebstoffes oder sonstigen Bindemittels nicht mehr nötig. Das getrocknete Fertigprod. wiegt weniger als 500 kg pro cbm u. kann wie Holz weiterverarbeitet werden. Der Zusatz an Papier- oder Cellulosebrei soll ca. 5—20% des Trockengewichts des Holzes betragen. (F. P. 904 193 vom 11/5. 1944, ausg. 29/10. 1945. D. Prior. 25/6. 1943.) 805.6237

**Dynamit-A.-G.** vormals **Alfred Nobel & Co.**, Deutschland, *Baustoffe aus Holzabfällen*. Abfälle, die beim Sägen, Hobeln, Fräsen u. anderen Verarbeitungsweisen von Holz entstehen, werden ohne weitere Zerkleinerung unter weitgehender Erhaltung ihrer Faserstruktur unter Anwendung von Druck u. Wärme mit einem dicken Brei als Bindemittel zusammengepreßt, der aus feingemahlenem Holz, Cellulose, Stroh oder ähnlichen cellulose- oder ligninhaltigen Stoffen besteht. Nach der Trocknung hat das Material ein Gewicht von 300—1400 kg pro cbm. Das Pressen wird in einem App. ausgeführt, in dem eine Preßfläche wasserdurchlässig ist u. z. B. aus einem Metallsieb oder perforiertem Blech besteht. Man mischt z. B. 2 kg Holzabfälle mit 100 g Cellulosebrei in Form einer 3,5% ig. Suspension u. fügt so viel W. hinzu, daß der Geh. an festen Stoffen 20% beträgt. Dann wird bei 170° 40 Min. mit 4 kg/qcm gepreßt. Das fertige Material hat dann ein Gewicht von 770 kg/cbm u. eine DIN-Biegefestigkeit von 88 kg/qcm. (F. P. 904 194 vom 11/5. 1944, ausg. 29/10. 1945. D. Prior. 4/12. 1943.) 805.6237

**Emmanuel de Phily**, Frankreich, *Herstellung von schall- und wärmeisolierenden Baustoffen* in geformtem u. ungeformtem Zustande aus einem Gemisch von pflanzlichen, tier. oder mineral. Fasern, Gips,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  oder Gemischen davon, sowie von feuer-

abweisenden u. antihyroskop. Stoffen, z. B. Na-Borat u. Glycerin oder Oleaten. — Man mischt z. B. 1 (Teil) Fasermaterial, 5—14 W., 2—8 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 0,2—0,8 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>+K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. gegebenenfalls 0,2—1,0 Na-Borat u. 0,2—1,0 Glycerin. Das Gemisch wird gemahlen u. auf Flächen aufgetragen, z. B. auf Wandflächen, oder es werden Formstücke, z. B. Platten u. Steine, daraus hergestellt. (F. P. 903 137 vom 1/4. 1944, ausg. 25/9. 1945. 808.6237)

Julius D. Heldman, *Techniques of Glass Manipulation in Scientific Research*. New York: Prentice-Hall, Inc. 1946. (132 S. m. Fig.) \$ 3,60.

Alexander Silverman, George W. Moret and Frederick D. Rossini, *Data on Chemicals for Ceramic Use*. Bulletin National Research Council No. 107, June, 1943. Washington: National Research Council, National Academy of Sciences.

W. E. S. Turner, *Elements of Glass Technology for Scientific Glass Blowers (Lampworkers)*. Sheffield: Glass Delagacy of the Univ. of Sheffield. 1945. (29 S. m. 6 Fig.)

## VII. Agrikulturrechemie. Schädlingsbekämpfung.

Vlad. Kyzlink und Karel Obšil, *Über Produktion und stoffliche Zusammensetzung der Tomaten in praktischer Wasserkultur*. Aus Verss. mit der Tomatensorte „Lucullus“ ergab sich: Mit Nährsgg. nach PEFFER (vgl. HONCAMP, Pflanzenernährung, Berlin 1931) für Makroelemente u. nach HOAGLAND (The water culture method for growing plants without soil, Berkeley 1939) für Mikroelemente gedeihen die Pflanzen sowohl im Glashause als auch im Freien in Wasserkulturen (I) u. im Sand (II), der mit den gleichen Nährsgg. getränkt war, besser als in Gefäßkulturen mit gewöhnlicher Gartenerde (III). Bei Nährsgg. verschied. Konz. bewährte sich die stärkere Gabe im Glashaus besser, die schwächere im Freien. Die Analyse der Früchte von I u. II zeigte keine auffallenden Unterschiede gegenüber solchen von III. Bei richtiger Wahl der Nährsgg. zeigten Früchte von I u. II einen höheren Geh. an Mineralsalzen, N-Substanzen u. Vitamin C gegenüber III. Der Ertrag bei I war (auf gleiche Kulturfläche bezogen) um 33% höher als bei III, obwohl die Fruchtproduktion je Pflanze hinter III um 40% zurückblieb. — Literaturzusammenstellung. (Věstník české Akad. Zemědělské [Mitt. tschech. Akad. Landwirtsch.] 19. 469 bis 475. 1/11. 1943. [Orig.: tschech.; Ausz.: deutsch.] 259.6302)

E. Reinmuth, *Untersuchungen über die Kohlherniebekämpfung durch Kalk*. Die Beeinflussung des durch *Plasmodiophora* hervorgerufenen Kohlherniebefalles wurde an Senf- u. Leindotterpflanzen (*Sinapis alba* L. bzw. *Camelina sativa* L.) studiert. Jeweils frisch bezogener Brantkalk wurde dem verseuchten Boden in verschied. Mengen u. Zeiten verabreicht. Dabei ergab sich, daß gleiche Kalkmengen bei möglichst früher Anwendung die besten Ergebnisse (100%ig. Befallsverhütung) zeigten. Mit vollem Erfolg ließ sich daher die Kalkung auch schon bei der Vorfrucht vornehmen. Nach Zugabe der voll wirksamen Kalkmenge besaß der Boden das pH 8,4. Als Grenzwert der Befallsverhütung wurde der Reaktionsbereich zwischen pH 8,2 u. 8,4 ermittelt. (Angew. Bot. 25. 368—378. 1943. Rostock, Landwirtsch. Versuchsstation, Abt. f. Pflanzenkrankheiten.) 273.6312

C. E. Smith, Elmer Livengood und Irwin H. Roberts, *Der Wert und die relative Wirksamkeit von Zubereitungen von Rotenon, Derrispulver und Cubepulver als Larvicide bei Rinderdasseln*. Reines oder 90%ig. Rotenon waren als Seifenemulsionen bei einmaliger Anwendung an infizierten Rindern nicht so wirksam wie Seifenemulsionen von *Derris*- oder *Cube*-Wurzel. Handelspräpp. der letzteren waren unabhängig von ihrem deklarierten Rotenongeh. (gleichgültig ob 4 oder 5%) gleich gut wirksam. 12 Unzen Pulver je Gallone W. sind eine ausreichende Grenzkonz., 16 Unzen wirken nicht besser, 8 Unzen wirken schlechter. Je Gallone erwiesen sich 4 Unzen Seife als zweckmäßig. Die Waschungen werden zweckmäßig nicht gleich beim Erscheinen der ersten Öffnungen an den Dasselbeulen vorgenommen, da dann zu wenig Larven betroffen werden, sondern am besten 30 Tage danach. Unter diesen Umständen werden durch einmalige Waschung mit den Wurzelpulvern 90—100% der Larven abgetötet. Es wird so zwar keine vollständige Ausrottung, wohl aber eine ausreichende Kontrolle mit einer einmaligen Waschung erreicht. (J. Amer. med. Assoc. 99. 391—394. Nov. 1941. U. S. Dep. of Agricult., Bureau of Animal Industry, Zool. Div.) 120.6312

Società Elettrica ed Electrochimica del Caffaro und Giovanni Morselli, Italien, *Zusätze zu Düngemitteln*. Natur- u. Kunstdünger erhalten einen Zusatz von oligodynam. wirkenden *Metallsalzen*. Hierfür kommen bes. in Frage: organ. u. anorgan. Salze von Fe, Mn, Cu, Zn, ferner Ammonium-, Alkali- u. Erdalkaliborate u. -molybdate. Ein Gemisch von optimalen Mengen dieser Verbb. besteht z. B. aus 40 (%) MnSO<sub>4</sub>, 15 ZnSO<sub>4</sub>, 10

CuSO<sub>4</sub>, 29 FeSO<sub>4</sub>, 5 Na<sub>2</sub>BO<sub>3</sub> u. 1 Ammoniummolybdat. Hiervon werden 30—70 kg auf die für 1 ha bestimmte Düngermenge zugesetzt. Die Mengenverhältnisse können sich in folgenden Grenzen bewegen: 20—70 (Teile) *Mn-Salze*, 3—25 *Zn-Salze*, 0,5—10 *Cu-Salze*, 5—30 *Ferrosalze*, 3—25 *Borate* u. 0,1—2 *Molybdate*. (F. P. 905 024 vom 13/6. 1944, ausg. 22/11. 1945. It. Prior. 11/8. 1943.) 805.6281

Alfred Eugène Delroisse, Belgien, *Organisches Düngemittel. Klärschlamm* u. menschl. *Fäkalien*, bes. solche Prodd., aus denen NH<sub>3</sub> u. CH<sub>4</sub> abgeschieden worden sind u. die als sogenanntes „*Digested*“ fast keinen Düngewert mehr haben, werden mit Schwermetallkatalysatoren (I) u. Bakterienkulturen (II) gemischt, um ihren Düngewert zu erhöhen. Zu diesem Zwecke wird das Material zunächst an der Luft bis auf 30% Wassergeh. getrocknet u. dann pro t mit 1 Liter einer Lsg. von I besprüht, die z. B. 1 g *Vanadinsäure*, 2 g *Molybdänsäure*, 2 g *Braunit* u. 0,5 g *Cä-Borowolframat* (Cd<sub>3</sub>[BoO<sub>3</sub>]·9 WO<sub>3</sub>) enthält. Dann werden II zugesetzt, wozu bes. Kulturen von *Azotobacter*, *Amylobacter* u. *Bacillus radicicola* verwendet werden. Das Material wird dann einer Fermentation bei n. Temp. u. einem p<sub>H</sub>-Werte von 7,5 ausgesetzt, wobei es öfters umgesetzt werden muß, damit die Temp. nicht über 40° steigt. Nach 4—5 Tagen ist die M. verwendungsfähig. (F. P. 911 815 vom 26/6. 1945, ausg. 22/6. 1946.) 805.6295

Norddeutsche Affinerie, Deutschland, *Bodenverbesserung durch Kupfer*. Zur Herst. eines Mittels zur Verbesserung des Bodens durch Zusatz von Spuren von Cu, das sowohl für saure als auch für alkal. Böden geeignet ist, setzt man Cu-haltige Abfälle, z. B. Sand, Schlacken, Schlamm, Aschen, Kiesabbrände, mit einer Menge von Säure um, die nicht ausreicht, um das gesamte Cu u. die gegebenenfalls noch anwesenden anderen Metalle, wie Mn u. Mg, in Salze zu verwandeln. Man verwendet dazu vorzugsweise H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder HCOOH u. gibt dem Material nur ca. die Hälfte der zur Umsetzung des Cu nötigen Menge zu, oder man verwandelt das gesamte Cu in Cu-Salze u. mischt das Reaktionsprod. mit der gleichen Menge unbehandelten Ausgangsmaterials. (F. P. 895 735 vom 19/6. 1943, ausg. 1/2. 1945. D. Prior. 30/4. 1942.) 805.6305

J. A. McClinton and Wayne B. Fisher, Spray Chemicals and Application Equipment. LaGrange, Ind.: Horticultural Press. 1946. (320 S.) \$ 4,-.

Karl Seharer, Biologischer Kreislauf der Elemente im Boden. Bad Oeynhausen, z. Z. Minden i. W.: Lutzever. 1946. (24 S.) 8° = Studienbegeh. B/1. RM 1,50.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

V. Kondic, *Physikalische und metallurgische Gesichtspunkte beim Stranggießen*. Der wesentlichste Faktor beim Strangguß ist die schnelle Wärmeableitung, die einmal durch die Kokille (seitliche Kühlung) oder durch Anspritzen des aus der Kokille austretenden Stranges (Kühlung des Gießkopfes von unten) oder durch beide Mittel gleichzeitig vor sich gehen kann. Die physikal. Grundlagen für die Errechnung der abzuführenden Wärmemengen u. die Möglichkeiten ihrer Abführung werden erörtert. Weitere Ausführungen betreffen die Gestaltung der Gießvorr. in Abhängigkeit von der Natur des Gießmetalls, den Einfl. der Gießmeth. u. der Abkühlungsgeschwindigkeit auf das Gießmetall (Schrumpfungerscheinungen, Auftreten von Spannungen). Abschließend wird auf die Gefügeausblg. sowie Porenblg. u. Seigerungserscheinungen eingegangen. (Metal Ind. [London] 65. 56—58. 28/7. 1944.) 271.6382

Ss. T. Kischkin, *Das Wesen der Stahlhärtung und der hohen Härte von Martensit*. Sowohl durch plast. Verformung als auch durch therm. Härtung entstehen hochdisperse Fe-Carbide (hauptsächlich wohl Fe<sub>3</sub>C), die die Gleitflächen blockieren u. so die Härte erzeugen. Schwaches Anlassen bei 200—550° begünstigt die Bldg. von Carbiden. Durch Zusammenballen von ehemals hochdispersen Carbiden sinkt die Härte wieder. Ein Legieren mit Ni, Cr, Si oder dgl. fördert zwar die Carbidblg., wirkt aber nur in Verb. mit C härtesteigernd. Die hohe Härte des Martensits ist nicht begründet durch die Ausblg. des Martensits, sondern durch die Bldg. feinsten Carbide infolge der Verformung während der Härteprüfung. Bei der BRINELL-Prüfung ergeben verschied. hohe Drücke, z. B. von 3000 bzw. 150 kg, sehr unterschiedliche Härten, z. B. 540 bzw. 270 Einheiten. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1946. 1799—1808. Inst. für Maschinenkunde der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 261.6408

R. A. Young, *Gegenwärtige Lage und Zukunftsaussichten auf dem Gebiete der Zinkgewinnung und -raffination*. Bericht über die mengenmäßige Entw., die die Erzeugung von Roh- u. raffiniertem Zn in USA. u. a. Ländern während des Krieges genommen hat.



Die unmittelbare Nachkriegsentw. wird als günstig angesehen, sofern die vorhandenen großen Vorräte vernünftig verteilt werden. (Metal Ind. [London] 65. 82—84. 11/8. 1944.) 271.6426

—, *Beryllium-Kupferlegierungen*. Nach einem Überblick über die Produktionsverhältnisse in England u. die hauptsächlichsten Eig. der Legierungen mit bis 2% Be wird auf ihre Verwendungsmöglichkeiten eingegangen. Bes. hervorgehoben wird die Herst. nichtfunkender Werkzeuge für die Öl- u. chem. Industrie, von Federn aller Art, Elektroden für die Widerstandsschweißung u. elektr. Kontakten. (Ironmonger 221. 57—58. 13/1. 1945.) 271.6432

**H. G. Williams**, *Über die den Grad der Aushärtung beeinflussenden Faktoren in Beryllium-Kupferlegierungen*. Der für die Härtung maßgebende, als  $\alpha$ -Phase vorliegende Be-Geh. ist abhängig: 1. von der Bindung des Be durch Legierungszusätze (Ni, Co) u. Verunreinigungen, die auch die Löslichkeit des Be im Cu beeinflussen können, 2. von der Bldg. einer  $\beta$ -Phase (abhängig von den Bedingungen bei der Verarbeitung u. beim Gießen) u. 3. von der Bldg. eines Be-haltigen Nd. an den Korngrenzen. Die für einen speziellen Fall günstigste Wärmebehandlung läßt sich nicht aus der Zus. der Legierung, sondern nur durch physikal. Unters. einer Probe des verarbeiteten Werkstoffs in Verb. mit einer Prüfung des Feingefüges ermitteln. (Metal Ind. [London] 65. 165—66. 15/9. 1944.) 271.6432

**Lore Horn**, *Über die Verzunderung von Nickel mit verschiedenen Zusätzen*. An Ni mit Zusätzen von Ce, Th, Cr oder Be wurde der Grad der Verzunderung mittels Thermo- waage verfolgt. Es wurde festgestellt, daß auch für diese Werkstoffe das parabol. Gesetz (Zunahme der Oxydschicht proportional der Quadratwurzel aus der Zeit) gilt. Die scheinbar Abweichung bei Ni mit Cr oder Be erklärte sich aus der Bldg. von 2 verschied. Oxyd- schichten. (Z. Metallkunde 36. 142—45. Juni 1944.) 271.6434

**D. P. Bogatzki**, *Die direkte Reduktion von oxydischen und silicatoxydischen Nickel-Kobalt-Erzen*. Die Reduzierbarkeit verschied. russ. Erze mit 0,5—4,4% Ni u. 34—57% SiO<sub>2</sub> durch H<sub>2</sub> u. CO wurde untersucht. Die Red. der Ni-Erze beginnt bei 200°. Ni-Oxydul wird bei 300° durch H<sub>2</sub> zu 98—99% in 1 Stde. reduziert. Die Red. der silicat. Ni-Oxyde durch H<sub>2</sub> beginnt bei 300°, durch CO<sub>2</sub> bei 400° u. ist in beiden Fällen bei 900—1100° vollständig. Die oxyd. Erze werden durch CO bei 600—700° vollständig red., durch H<sub>2</sub>, je nach dem Ni-Geh., bei 400—900°. Das durch H<sub>2</sub> red. Ni ist naßmetallurg. viel aktiver als das durch CO reduzierte. Die Aktivität nimmt mit steigender Reduktionstemp. ab. Eine selektive Red. von Ni u. Fe ist bei den silicat. Ni-Oxyden infolge der hohen Reduktionstemp. nicht möglich. Hierfür müssen andere Verf. angewendet werden. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1946. 1809—22. Dez. Moskau, Akad. d. Wiss. d. UdSSR, Inst. für allg. u. anorgan. Chemie u. Moskauer Inst. für NE-Metalle u. Gold.) 261.6434

**Grube**, *Die Aushärtung von Aluminiumlegierungen*. Leicht verständliche Darst. der Ausscheidungs Vorgänge. (MSV Z. Metall- u. Schmuckwaren-Fabrikat. Verchrom. 23. 408—10. 10/10. 1942.) 271.6442

**G. Wassermann**, *Ergebnisse der mikroskopischen und röntgenographischen Untersuchungsverfahren über die Vorgänge bei der Aushärtung von Aluminiumlegierungen*. Nach den wiedergegebenen Versuchsergebnissen ist die Kaltaushärtung gek. durch die Bldg. plattenförmiger Aggregate (GUINIER-PRESTON-Zonen), die als Vorstufe der bei höherer Temp. zur Ausscheidung kommenden Aushärtungsphase anzusehen sind. Von einer Ausscheidung hoher Dispersität im Sinne der Ausscheidungstheorie von MERICA kann nach den Unters. nicht mehr gesprochen werden. Die Verfestigung bei der Kaltaushärtung wird in erster Linie auf die starke innere Verspannung zurückgeführt, die das Atomgitter durch die GUINIER-PRESTON-Zonen erfährt. Da ein kontinuierlicher Übergang zwischen den einzelnen Zuständen, bes. den GUINIER-PRESTON-Zonen u. der Aushärtungsphase besteht, erscheint es nicht mehr gerechtfertigt, eine begriffliche Trennung zwischen Warm- u. Kaltaushärtung vorzunehmen. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 23. 387—89. 20/11. 1944.) 271.6442

**W. Bungardt und H. Gröber**, *Über Preß- und Schmiedelegerungen auf der Basis Aluminium-Zink-Magnesium-Kupfer*. Es wurden untersucht die Festigkeitseigg. u. das Spannungskorrosionsverh. von kalt- u. warmausgehärteten Preßstangen aus Al-Zn-Mg-Cu-Legierungen mit 4,5 (%) Zn, 0,5—3,5 Mg, 0,5—2,5 Cu u. 0,5—0,7 Mn. Außerdem wurde stichpunktweise die Bedeutung höherer Si-Gehh. geprüft. Der Einfl. der Legierungsbestandteile wird ausführlich erörtert. Es zeigte sich, daß auf der untersuchten Legierungs- basis hochfeste u. spannungskorrosionsfreie Werkstoffe vorhanden sind, die größere

Leistungsfähigkeit als die bisher vorzugsweise verwendeten Al-Cu-Mg-Legierungen aufweisen. (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 23. 392—97. 20/11. 1944.) 271.6442

**R. G. Wilkinson und D. B. Winter, Tiefziehen und Pressen von Blechen aus Magnesiumlegierungen.** Für Tiefzieharbeiten kommt in erster Linie *Elektron AM 503* mit 1,5—2% Mn in Frage. Die Gitterstruktur des Metalls erfordert Verarbeitungstemp. zwischen 260 u. 400° bei einer Verformungsgeschwindigkeit, daß gleichzeitig mit der Verformung Rekristallisation eintritt. Die allg. Grundlagen für den zur Verformung günstigsten Gefügebau werden erörtert u. Hinweise gegeben über das Ausmaß der möglichen Verformung, die Ausbildg. der Verformungswerkzeuge u. ihre Beheizung. Zum Schluß werden Anwendungsgebiete für Teile aus *Elektron* in Vgl. mit solchen aus anderen Leichtmetalllegierungen besprochen. (Sheet Metal Ind. 15. 1039—42. Aug. 1941. Magnesium Elektron Ltd., bzw. F. A. Hughes & Co., Ltd.) 271.6444

**F. A. Fox, Magnesiumlegierungen.** Die in England gebräuchlichen Gußlegierungen sind *Elektron A 8* mit 8 (%) Al, 0,4 Zn u. 0,25 Mn u. *Elektron AZ 91* mit 9,5 Al, 0,4 Zn u. 0,25 Mn. Sie vereinigen bes. gute Festigkeitseigg. sowohl im Gußzustand als auch nach dem Lösungsglühen mit günstigem Korrosionsverh. u. guten Gießeigg. (geringe Schwindung, großes Erstarrungsintervall, geringe Neigung zur Porosität), was im einzelnen belegt wird. Zum Strangpressen benutzt man eine Legierung mit 6 Al, 1 Zn u. 0,2 Mn, zum Schmieden eine solche mit 8 Al, 0,4 Zn u. 0,2 Mn, zum Walzen eine bin. Legierung mit 1,5 Mn, die sich ohne Strangpressen aus gegossenen Platinen verarbeiten läßt. Die Praxis beim Walzen, bes. im Hinblick auf die Richtungserscheinungen, beim Schweißen der Bleche u. ihrer Weiterverarbeitung, beim Strangpressen, Schmieden u. der Wärmebehandlung wird besprochen. Weitere Ausführungen betreffen den Oberflächenschutz durch Behandlung mit Chromatlsgg. u. Anstrichfarben für Mg-Legierungen sowie Vers. über Plattierungen. Zum Schluß wird über Maßnahmen beim Tiefziehen u. der spanabhebenden Bearbeitung berichtet. Die Verwendung von Mg-Legierungen in der Flugzeugindustrie wird gestreift. (Metal Ind. [London] 60. 220—23. 27/3. 1942; 239—41. 3/4. 1942; 260—62. 10/4. 1942.) 271.6444

**Gregory J. Comstock, Entwicklungen auf dem Gebiete der Pulvermetallurgie.** Geschichtlicher Überblick über die pulvermetallurg. Herstellungsweise (Pt im Jahre 1829, Ir, W-Fäden für Glühlampen, Hartmetalle aus W-Carbid + Hilfsmetall). Im Gegensatz zur gießtechn. Herst. entsprechen die physikal. Eigg. der pulvermetallurg. hergestellten Erzeugnisse den Eigg. der Bestandteile, aus denen sie aufgebaut sind nach ihrem prozentualen Gehalt. Hiervon wird bes. Gebrauch gemacht bei der Herst. von Schweißelektroden u. Lagern. Die neuere Entw. gehört der Herst. von verwickelt gestalteten Gegenständen, z. B. Zahnrädern. Verbesserungen werden bes. in der Verwendung von Legierungspulver erwartet. Die verschied. Möglichkeiten zur Herst. von derartigem Pulver werden im einzelnen besprochen. (Metal Ind. [London] 59. 149—50. 5/9. 1941.) 271.6474

**K. Sedlatschek, Metallkeramik.** Allg. Ausführungen über die Vorteile der metallkeram. Arbeitsweise sowie die Herst. der Metallpulver u. ihr Reinigen, Verpressen u. Sintern. Unter den Verwendungsgebieten der metallkeram. Körper werden bes. die Hartmetalltechnik u. die Herst. von elektr. Kontakten hervorgehoben. (MSV. Z. Metall-u. Schmuckwaren-Fabrikat. Verchrom. 23. 419—20. 10/10. 1942. Prag.) 271.6474

**G. A. Meerson und Ya. M. Lipkes, Hartmetallelegierungen.** Berichtet wird über die Herst. von Ti-Carbid-Pulver höchster techn. Reinheit aus einer Mischung aus TiO u. C im H<sub>2</sub>-Strom in einem TAMMANN-Ofen. Dabei ist es nicht möglich, ein restlos aus Ti-Carbid (TiC mit 20% C) bestehendes Erzeugnis zu erhalten. Das Endprod. mit 15—17% C, das infolge unvollständiger Carburierung TiO enthält, ist als feste Lsg. im TuC—TiO-System aufzufassen, die, wie TiC u. TiO, im kub. NaCl-Gitter kristallisiert. Die theoret. Ursachen dieser Erscheinung werden im einzelnen erörtert u. die Ergebnisse experimentell nachgeprüft unter Variierung der C-Art (Lampenruß, Gasruß, Zuckerkohle), der Temp. (1700, 1800, 1900°) u. der Erhitzungsdauer. (Metal Ind. [London] 60. 290—93. 7/11. 1941.) 271.6476

**W. Siegfried, Sprödigkeit und Zähigkeit von Metallen bei hohen Temperaturen.** Zur Erklärung der Ursachen von Versprödungserscheinungen bei Stählen unter langandauernder Belastung bei hohen Temp. wurden Unterss. an Sn—Cd-Legierungen ausgeführt, die ein ähnliches Verh. schon bei Raumtemp. u. geringer Belastung zeigen. Die Verss. erstreckten sich auf glatte u. gekerbte Proben mit verschied. Kerbformen, um Zusammenhänge zwischen den im Zeitstandsvers. mit glatten Stäben ermittelten Dehnungsgrößen u. den an gekerbten Proben auftretenden Versprödungserscheinungen aufzuklären. Zur Feststellung des Gefügeeinfl. wurde ein Teil der Proben im kalt gezogenen, ein anderer

im wärmebehandelten Zustand geprüft. In Übereinstimmung mit den an zwei austenit. Cr-Ni-Stählen bei 650° erhaltenen Ergebnissen zeigte sich, daß qualitative Angaben über das Verh. von Stählen bei hohen Temp. aus Zeitstandverss. an glatten Stäben gemacht werden können, indem man an den gebrochenen Stäben die Kontraktion u. die Längsdehnung wie beim üblichen Zugvers. bei Raumtemp. bestimmt. Aus diesen Werten werden dann die Gleichmaßdehnung u. die Einschnürungsdehnung berechnet. Das Verhältnis der beiden ist ein Maß für die Kohäsion des Stahles. Voraussetzung für die Gültigkeit der Meth. ist ein stabiles Gefüge. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 11. 1—16. Jan. 1945; 43—61. Febr. 1945.) 271.6480

**J. J. Kanter und E. A. Sticha**, *Ermittlung der Dauerstandfestigkeit durch Kurzzeitversuche*. Nach Erörterung verschied. bekannter Verff. zur Best. der Dauerstandfestigkeit (I) wird ein neues Verf. behandelt, bei dem von durch Kurzzeitvers. ermittelten Werten ausgegangen wird. Für die Verss. diente ein Cr—Mo—Si-Gußstahl mit 0,23 (%) C, 4,96 Cr, 0,5 Mo, 1,08 Si, 0,66 Mn, 0,008 S u. 0,028 P. Die festgestellten Werte gestatten die Schätzung der I durch Extrapolation. Voraussetzung dafür ist die strukturelle Stabilität des Stahles über den gesamten Temperaturbereich bei der Prüfung u. Extrapolation unter der verwendeten Zugbelastung. Sphäroidisation während der Prüfung ergibt höhere I-Werte. Eine zusätzliche Belastung bei der Streckgrenze bewirkt plast. Deformation. Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 28. 257—76. Juni 1940. Chicago, Crane Co.) 259.6480

**C. S. Rigby**, *Schmelzschweißen von Nichteisenmetall-Legierungen*. Stellungnahme zu einer Bemerkung von TAYLOR über das Eintauchen von gefüllten Schweißstäben in Flußmittel. Durch das Einführen der heißen Stäbe in das Flußmittelpulver wird gewöhnlich zuviel Flußmittel aufgenommen, was bes. bei Ni-haltigen Legierungen zu Schlackeneinschlüssen führt. Durch geeignete Auswahl der Schweißelektroden können bei Monometall Schlackeneinschlüsse vermieden werden. Über die Verwendung von gefüllten Messingschweißstäben wird kurz berichtet. (Metal Ind. [London] 60. 241. 3/4. 1942.) 271.6508

**A. Maier**, *Das Schweißen von Großgußteilen aus ausgehärteten Al—Si—Mg-Legierungen (Silumin Gamma Flw 3205,4)*. Lichtbogenschweißung ist unter folgenden Bedingungen möglich: bei 200° durchgeführte Vorwärmung im Ofen, sichere Temperaturmessung am Stück, Verwendung geeigneter Elektroden, Vermeidung von Wärmeverlusten beim Schweißen. Röntgen- u. Härteprüfung sind unerlässlich. Örtliche Erweichungen des Grundmetalls können unter bestimmten Voraussetzungen durch nachträgliche Warmauslagerung behoben werden. (Aluminium 26. 241—43. Dez. 1944.) 271.6506

**W. Spraragen und G. E. Claussen**, *Schweißen von Gold, Silber und Platin*. Überblick über das Schrifttum bis zum 1/1. 1940. Unter Bezugnahme auf 155 Literaturstellen werden das eigentliche Schweißen (mit dem Brenner, Widerstands- u. Preßschweißen) u. das Löten (Lote, Flußmittel) behandelt sowie die Veränderungen, die das Gefüge u. die mechan. u. chem. Eigg. erleiden. (Weld. J. 20. 121—35. März 1941.) 271.6506

**J. Müller**, *Über die Ursache der Schweißrissigkeit an Flugzeugbaustählen*. Inhaltsgleich mit der C. 1940. II. 1933. referierten Arbeit. (Weld. J. 20. 309—16. Juli 1941.) 271.6506

**H. W. Sharp**, *Beziehungen zwischen Feingefüge und Bruchaussehen bei der Kerbschlagprobe von geschweißten Platten*. An den Bruchflächen waren zwei Brucharten zu erkennen, ein grobkristalliner u. ein seidiger Bruch. Die Einzelheiten werden durch zahlreiche Mikroaufnahmen gezeigt. Das Auftreten des seidigen Bruches wird durch die Erhitzung beim Aufbringen der 2. Lage Schweißmetall erklärt. (Weld. J. 20. 306—09. Juli 1941. General Petroleum Corp. of Calif.) 271.6506

**Wieland-Werke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Verfahren und Vorrichtung zum Stranggießen von Voll- und Hohlkörpern*. Beim Stranggußverf. mit der wassergekühlten kurzen Kokille wird der Strang unterhalb der Kokille mit W. berieselt, das der Kühlkokille entnommen wird. Das Berieselungswasser wird von einem den Strang umschließenden Behälter aufgefangen, der in der Höhe verstellbar ist. Auf diese Weise kann die Berieselungsstrecke verändert u. damit die Erstarrungsgeschwindigkeit des fl. Metalls im Innern des Gußblocks geregelt werden. (F. P. 52 801 vom 7/1. 1943, ausg. 10/8. 1945. D. Prior. 24/2. 1942. Zusatz zu F. P. 884 691.) 804.6383

**Stora Kopparbergs Bergslags Aktiebolag**, Schweden, *Herstellung von Eisenschwamm*. Oxyd. Fe-Erze werden im unteren Teil eines Schachtofens, den sie durchlaufen, durch

heiße CO-reiche Gase red., die nach Anreicherung an CO<sub>2</sub> in einer höher liegenden Zone des Ofens zum Teil abgeführt u. in einen Karburator zur Zers. u. Bldg. neuer CO-reicher Gase geleitet werden; der Rest der CO<sub>2</sub>-reichen Gase wird im obersten Teil des Schachtes verbrannt, die Erze werden dadurch vorgewärmt. Die Temp. in dem Ofenschacht in der Zone oberhalb der Stelle, an der die CO<sub>2</sub>-reichen Gase abgezogen werden, soll ca. 1100°, bei leicht zusammenbackenden Erzen 1000° nicht überschreiten u. zwischen dieser Zone u. der Stelle, an der die Verbrennungsluft eingeblasen wird, unterhalb ca. 700° bleiben. Die Verbrennungsluft wird unter Ausnutzung der Wärme der abgeleiteten CO<sub>2</sub>-reichen Gase vorgewärmt. Ein weiterer, dritter Teil dieser CO<sub>2</sub>-reichen Gase wird unmittelbar unterhalb der Stelle, an der die Verbrennungsluft in den Schacht eingeleitet wird, abgesaugt u. zum Vorwärmen u. Trocknen der Kohle vor Eintritt in den Karburator benutzt. Zeichnung. (F. P. 895 293 vom 27/3. 1944, ausg. 19/1. 1945. Schwed. Prior. 22/6. 1942.) 802.6393

**Hughes Tool Co.**, übert. von: **Robert W. Schlumpf** und **Anderson D. White**, Houston, Tex., V. St. A., *Verschleißfeste Eisenlegierung* enthält 1,5—4,5 (%) C, 0,5—1,5 Mn, 0,5 bis 2 Si, 25—35 Cr u. 3—8 Mo. Bes. geeignet ist folgende Zus.: 3,88 C, 1,08 Mn, 1,49 Si, 32,30 Cr, 5,8 Mo u. 55,45 Fe. Die Legierung wird verwendet für Gegenstände, die einem raschen Verschleiß ausgesetzt sind, wie Sandblasdüsen u. Ölbohrdüsen; sie ist außerordentlich hart u. nicht schmiedbar, kann aber in die Gebrauchsform gegossen werden. (A. P. 2 268 426 vom 10/11. 1941, ausg. 30/12. 1941.) 802.6405

**Hughes Tool Co.**, übert. von: **Robert W. Schlumpf**, Houston, Tex., V. St. A., *Verschleißfeste Legierungen*. Das A. P. 2 268 427 betrifft eine harte, verschleiß- u. abnutzungsbeständige Fe-Legierung mit 1,5—4 (%) C, 1—3 Mn, 0,5—2,5 Si, 3—7 Cr, 5—10 Mo, 1—3 V u. 0,5—1,5 B. Bes. geeignet ist folgende Zus.: 3,62 C, 2,2 Mn, 2,2 Si, 4,5 Cr, 8,2 Mo, 2,4 V, 1 B u. Rest Fe. Die Legierung ist außergewöhnlich hart, aber etwas spröde; sie kann gegossen, aber nicht geschmiedet werden. Sandblasdüsen, bei denen der Sand zwangsläufig an dem Düsenwerkstoff schleift, können aus diesem Material hergestellt werden. Die ebenfalls sehr harte u. verschleißfeste Gußlegierung nach dem A. P. 2 268 428 enthält 1,5—3,5 (%) C, 0,5—2,5 Mn, 0,5—2 Si, 14—20 Cr, 14—20 W, 0,5—1,5 B u. Rest Fe. Beispiel: 2,24 C, 1,4 Mn, 1,19 Si, 16 Cr, 17 W, 1,2 B u. Rest Fe. Die Legierung ist bes. geeignet für alle Werkzeuge, bei denen außergewöhnlich hoher Verschleiß auftritt. (A. P. 2 268 427 u. 2 268 428 vom 10/11. 1941, ausg. 30/12. 1941.) 802.6405

**General Motors Corp.**, übert. von: **Alfred L. Boegehold**, Detroit, Mich., V. St. A., *Temperguß*. Durch Zusatz einer geringen Menge Bi zu einem infolge seines Si-Geh. oder eines anderen Graphitbildners grau oder meliert ausfallenden Eisen wird weißes Bruchgefüge erzielt u. die Glühdauer beim späteren Tempern verkürzt. Ein Eisen z. B. mit 2,75 (%) C, 1,65 Si, 0,4 Mn u. Rest Fe nebst den üblichen Verunreinigungen würde durchweg grauen Bruch ergeben; aber nach Zusatz von 0,005% Bi zu der Schmelze wird der Bruch vollständig weiß. Bei Gußstücken mit stärkerem Querschnitt verhärtet ein geringer Zusatz von Cu die Bldg. von Temperkohle. Wird außerdem noch eine geringe Menge Mo zugesetzt, so können starke Querschnitte an der Luft oder in Öl gehärtet werden. Weißes Eisen mit 2,5 (%) C, 0,75 Mn, 1,5 Si, 1 Cu, 0,25 Mo u. 0,005 Bi wurde nach dem Tempern von einer Härtetemp. von 1600° F (871° C) an der Luft abgekühlt u. besaß dann ein martensit. Gefüge. Ein ähnliches Eisen mit 0,4 Mn war nach der gleichen Wärmebehandlung teils martensit., teils perlitisch. (A. P. 2 370 225 vom 6/1. 1941, ausg. 27/2. 1945.) 802.6407

\* **Vanadium Corp. of America** und **Arthur H. Stevens**, *Stahl*. Eine gute Härbarkeit, verbunden mit großer Zähigkeit, wird einem Stahl, der 0,1—1% C u. weniger als 5% an Legierungselementen enthält, verliehen, wenn dem Stahl nach seiner Beruhigung im noch geschmolzenen Zustande 0,01—0,2% Elemente, wie Ti, Be, B u. Th, zugesetzt werden. Bei legierten Stählen soll der C-Geh. nicht über 1/8 des Zusatzelementes betragen. (E. P. 556 770, ausg. 21/9. 1943.) 803.6411

**Timken Roller Bearing Co.**, übert. von: **Frederick R. Bonte**, Canton, O., V. St. A., *Herstellung graphitischer Stähle*. Die Stähle enthalten 1—2 (%) C, 0,3—2 Mo, 0,4—0,8 Si u. etwa 2—6 Wolfram. Bes. geeignet ist folgende Zus.: 1,4—1,6 C, 0,4—0,6 Mo, 0,6—0,65 Si u. etwa 2,6—3 Wolfram. Die Blöcke werden zweckmäßig erst bei Erreichung von Schwarzhitze aus den Kokillen entfernt, an der Luft abgekühlt, dann in die Tiefofen eingesetzt u. dort wieder auf etwa 2000° F (1093° C) erhitzt. Hierauf werden sie warm gewalzt oder geschmiedet, wobei sie sich nicht unter 1600° F (871° C) abkühlen dürfen. Anschließend folgt Normalisieren durch Erhitzen über die krit. Zone auf etwa 1700° F (927° C), um die Carbide zu zersetzen, bes. die Carbide an den Korngrenzen. Nach der Abkühlung werden die Gegenstände wieder in oder über die krit. Zone, d. h. 1400° F (760° C) erhitzt.

Die Abkühlung geschieht langsam, vorteilhaft 40° F (22° C) in der Stde. bis unterhalb des krit. Bereichs, d. h. 900° F (482° C). Die weitere Abkühlung wird außerhalb des Ofens an der Luft vorgenommen. Auf diese Weise werden die Carbide teilweise zersetzt unter Bldg. von ca. 0,3—0,5% Graphitkohle u. kugeligen Carbidresten. Darauf werden die Gegenstände in die endgültige Form gebracht u. dann durch Erhitzen u. Abschrecken in W. oder Salzlsg. oder Öl gehärtet. Man erhält so eine ROCHWELL-Härte von 66—70. Das erzielte feine Gefüge ergibt hohe Schlagfestigkeit u. Verschleißwiderstandsfähigkeit auch bei hohen Drucken. (A. P. 2 283 664 vom 26/7. 1940, ausg. 19/5. 1942.) 802.6411

**Robert Le Guillochet**, Seine-et Oise, Frankreich, *Herstellung von Schnellstählen* erfolgt durch Rk. der fl. Legierungsbestandteile mit C bei 1700—1800° während längerer Zeit, so daß sich stabile Doppelcarbide bilden können. Dann werden die Legierungen abgeschreckt, wodurch die Carbide erhalten bleiben u. nicht zers. werden. Die Legierungen enthalten: 1,25—2 (%) C, 14—17 Cr, 6—10 Mo, 1—2 W, 1,3—2,5 V, 1—2 Mn, 1—3Si. Man kann Ti zufügen u. W durch Ta oder Ti ersetzen. Die Bldg. der Carbide erfordert 45 Min. u. länger. (F. P. 901 390 vom 14/9. 1943, ausg. 25/7. 1945.) 802.6411

**Allegheny Ludlum Steel Corp.**, übert. von: **Gunther Mohling**, Loudonville, N. Y., V. St. A., *Hitzebeständiger Stahl* enthält 0,2—0,6 (%) C, 12—22 Cr, 10—30 Ni, 2—6 Mo, 2—6 W u. 2—6 Nb. Bes. geeignet ist ein Stahl mit 0,45 C, 14 Cr, 20 Ni, 4 Mo, 4 W u. 4 Nb. Die Stähle bewahren ihre Festigkeit auch bei Temp. von 1000—1600° F (538 bis 871° C), sind leicht schmied-, walz- u. bearbeitbar. u. werden für Zylinder u. Auspuffleitungen von Verbrennungsmotoren u. für Teile von Gasturbinen verwendet. (A. P. 2 373 490 vom 23/1. 1943, ausg. 10/4. 1945.) 802.6411

\* **Carnegie-Illinois Steel Corp.**, übert. von: **Edward J. Chelius**, *Nichtrostender Stahl*. Zu der geschmolzenen Charge wird Si zugesetzt, um den gewünschten Si-Geh. für den Stahl zu erhalten. Al wird erst nach 12 Min., Ti nach weiteren 5 Min. hinzugefügt. Die geschmolzene Charge wird dann nach 3—8 Min. abgestochen. Es wird ein Stahl mit Höchstgeh. an Ti u. C erhalten, der Alterungshärtungseigg. besitzt. (Can. P. 428 120, ausg. 12/6. 1945.) 803.6411

**Chicago Development Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **James R. Long**, Annapolis, Md., V. St. A., *Rostfreier Stahl* enthält weniger als 0,15 (%) C, bis 0,15 Si + Al, 31—32 Mn u. 17—18 Cr. Er wird unter Verwendung von reinstem elektrolyt. Mn hergestellt, das nicht mehr als 0,1% von jedem der Elemente C, Si u. Al enthält. Der Stahl kann leichter kalt bearbeitet u. zerspannt werden als die austenit. Stähle. Seine Kaltzieheigg. sind jedoch entschieden schlechter. (A. P. 2 294 412 vom 6/6. 1940, ausg. 1/9. 1942.) 802.6411

**Chemical Foundation, Inc.**, übert. von: **Albert L. Kaye**, **Hammond**, Ind., **Robert S. Williams**, **Belmont**, und **John Wulff**, Cambridge, Mass., V. St. A., *Rostfreier Stahl* enthält 16—20 (%) Cr, 8—12 Ni, bis 4 Mo, bis 1 Ag. Er ist widerstandsfähig gegen Seewasser u. Salzlsg., da Mo u. Ag einen Film unlösl. Metallchloride bilden, die die Entstehung von Korrosionsnarben verhindern. (A. P. 2 267 866 vom 20/4. 1937, ausg. 30/12. 1941.) 802.6411

**Chicago Development Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Reginald S. Dean** und **Clarence T. Anderson**, Salt Lake City, Utah, V. St. A., *Korrosionsbeständige Aluminium-Mangan-Eisenlegierungen* enthalten 3—12 (%) Al, 20—50 Mn u. Rest Fe von hoher Reinheit. Werden diese Legierungen aus elektrolyt. Mn von mindestens 95% u. bes. 99,5% u. aus reinem Fe u. Al hergestellt, so sind sie dehnbar u. können leicht gewalzt u. zu Draht gezogen werden. Der Ausdehnungskoeff. der Legierungen mit 20 Mn, 5 Al u. 75 Fe u. mit 50 Mn, 5 Al u. 45 Fe liegt zwischen  $13,21 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot ^\circ \text{C}^{-1}$  u.  $7,67 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot ^\circ \text{C}^{-1}$ . Der elektr. Widerstand der Legierungen ist hoch, u. in Anbetracht ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation an der Luft können sie als Heizelemente bei mäßig hohen Temp. verwendet werden. Die Einführung von 1—2% Cr u./oder Si ist in den meisten Fällen von Bedeutung. Durch anod. Behandlung können die Legierungen mit einem ununterbrochenen Film von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  überzogen werden, der sie bes. widerstandsfähig gegen atmosphär. u. Säurekorrosion macht. (A. P. 2 329 186 vom 20/10. 1941, ausg. 14/9. 1943.) 802.6411

**Henry S. Jerabek**, Minneapolis, Minn., V. St. A., *Eisen-Phosphor-Silicium-Legierung* enthält außer Fe noch 2—13 (%) P, 6—22 Si u. bis zu 35 Al, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Ti oder V. Die Legierung kann z. B. enthalten: 13,7 P, 17,5 Si, 3,5 Mn, 1 Ti u. 0,1 Al oder z. B. 25,1 P, 0,9 Si, 3,5 Mn, 1,1 Ti u. 0,2 Al. Die Legierungen können gegossen werden zu Gegenständen, die sehr korrosionsbeständig sind, wie z. B. Säurepumpen u. Säureleitungen. Sie sind bes. widerstandsfähig gegen den Angriff von 80%ig. Orthophosphorsäure bei 240° F (116° C), von 90%ig. Orthophosphorsäure bei 280° F (138° C); von kochender 20%ig. HCl u. kochender 30%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (A. P. 2 289 365 vom 29/8. 1941, ausg. 14/7. 1942.) 802.6411

**Rustless Iron and Steel Corp.**, übert. von: **Henry S. Schaufus**, Baltimore, Md., V. St. A., *Gut bearbeitbare, korrosionsbeständige Stähle*. Die in dem A. P. 2 384 565 beschriebenen Stähle enthalten 14,5—18 (%) Cr, 0,2—0,5 S, 0,5—2 Ni, 0,06—0,3 N u. höchstens 0,2 C. Beste Werte in Schlagfestigkeit, Bearbeitbarkeit u. Verformbarkeit im kalten u. warmen Zustand werden bei Mn-Gehh. bis zu 1,5, bes. 0,5—1,5, erzielt. Der Stahl eignet sich bes. zur Herst. von Spindeln, Getriebenen, Schnecken, Achsen, Gewindebolzen, Zapfen, Schraubenmuttern, Stiften, Laubbuchsen, Ringen u. dgl. Nach dem A. P. 2 384 566 werden dieselben Stähle, aber ohne Geh. an N, von einer Temp. unter 2000° F (1093° C) ausgehend, ausgewalzt. Die Endwalztemp. soll weniger als 1200° F (650° C) u. vorzugsweise nicht mehr als 1100° F (593° C) betragen; die Querschnittsverringeringung soll sich auf mindestens 80% belaufen. Dann werden die Prodd. wieder auf 1000—1450° F (538 bis 788° C) erhitzt u. an der Luft abgekühlt. Das Gefüge besteht aus 60—80% Ferrit, Rest Martensit. Die Stähle sind fest, zäh u. korrosionsbeständig. Sie eignen sich zur Herst. von Gegenständen, die auf Stoß, Schwingung, Verwinden u. Biegung beansprucht werden. In dem A. P. 2 384 567 sind dieselben Stähle beschrieben, jedoch mit 0,06 bis 0,3% N, wodurch eine gleichmäßige Schlagfestigkeit erzielt wird. (A. PP. 2 384 565, 2 384 566 u. 2 384 567 vom 13/12. 1940, ausg. 11/9. 1945.) 802.6411

**Electro Metallurgical Co.**, übert. von: **Walter Crafts**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Härtbarer Stahl*. Gemäß A. P. 2 382 466 enthält der Stahl 0,1—1 (%) C, 0,25—2 Si, bis 2 Mn, 0,0025—0,05 Be u. 0,03—1 mindestens eines der Elemente Al, Ti, Zr, U, Ce, Th, V, Nb u. Ta. Die Mindestmenge an diesen letzteren Elementen soll größer sein, als für die Kornverfeinerung erforderlich ist, um die Wrkg. des Be auf die Tiefhärbarkeit des Stahls zu erhöhen. Nach dem A. P. 2 382 467 sollen Stähle mit ebenfalls 0,1—1 C, 0,25—2 Si, bis 2 Mn, 0,0025—0,05 (vorzugsweise 0,01—0,05) Be noch 0,05—0,3 mindestens eines desoxydierenden, Kornverfeinernden Elementes u. mindestens ein Metall der Gruppe Mo, W u. Cr enthalten, durch das die Summe des oder der Metalle der Cr-Gruppe u. des Si mindestens 0,3, aber weniger als 5 beträgt. (A. PP. 2 382 466 u. 2 382 467 vom 11/3. 1941, ausg. 14/8. 1945.) 802.6411

**International Nickel Co., Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **Albert M. Talbot, Fair Haven** und **William C. Mearns, Elizabeth**, N. J., V. St. A., *Feinkörnige, tiefhärtende Stähle* enthalten 0,35—0,65 (%) C, 0,5—1,2 Mn, 0,4—1,25 Ni, 0,4—0,7 Cr, 0,05—0,5 Al u. 0,3—0,7 Si. Sie werden vorteilhaft verwendet zur Herst. vergüteter u. gehärteter Gegenstände, wie Achsen, Wellen, Kurbelwellen, Übersetzungsgetriebenen, Kammwalzen, Ventilen, Federn, Gesenken u. Lochdornen. Diese vielseitige Verwendung ist der gleichzeitigen Anwesenheit von geringen Al- u. Si-Gehh. zu verdanken, die Tiefenwrkg. beim Härten u. feinkörniges Gefüge verbunden mit hoher Zugfestigkeit u. Dehnbarkeit herbeiführen. Durch die Anwesenheit von Cr u. gegebenenfalls auch von Mo können die Gehh. an Al u. Si gering gehalten werden. Sehr gute Ergebnisse werden erzielt bei 0,35—0,65 C, 0,5—1,2 Mn, 0,1—0,2 Al, 0,4—0,6 Si u. Ni, Cr u. Mo zusammen bis 2,6. — Schaubilder. (A. P. 2 279 079 vom 1/5. 1939, ausg. 7/4. 1942.) 802.6411

**Crucible Steel Co. of America**, übert. von: **Janet Z. Briggs**, New York, N. Y., V. St. A., *Stahl mit großer Oberflächenhärte*. Glasharte Härte auf der Oberfläche bei großer Zähigkeit im Kern u. gute Bearbeitbarkeit werden erzielt durch Zusatz von 0,02—0,5 (%) As (vorzugsweise 0,05—0,3) zu einem Stahl mit 0,5—1,5 C, der mit Al desoxydiert wurde. Mn u. andere Elemente sollen sich in den handelsüblichen Grenzen halten. Beispiel: 1,15 bis 1,25 C, 0,15—0,25 As, 0,5 Mn, 0,1—0,2 Si, unter 0,25 Ni, Cr u. Cu, unter 0,03 P, unter 0,03 S u. Rest Fe. Beim Abschrecken von 1420° F (771° C) hatte dieser Stahl einen ungehärteten Kern von etwa  $\frac{1}{3}$  der Dicke des Stabes. (A. P. 2 369 656 vom 13/8. 1941, ausg. 20/2. 1945.) 802.6411

**Oberrhütten Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke Aktiengesellschaft**, Deutschland, *Stähle für schnellaufende Sägeblätter*, bes. für Warm- u. Kaltkreissägen, enthalten einen nur geringen C-Geh. von 0,12—0,30 (%) u. ferner 0,1—3 V. Außerdem können vorhanden sein 0,25—2 Mn, 0,1—2 Si, 0,2—8 Cr, 0,1—2,5 Ni, 0,1—0,5 Mo u./oder 0,1—3 W. Bes. geeignet sind Stähle mit 0,12—0,25 C, 0,4—0,8 Mn, 0,1—0,5 Si, 1,2—1,8 Cr u. 0,2—0,4 V u. Stähle mit 0,16—0,22 C, 0,5—0,6 Mn, 0,3—0,4 Si, 2,75—3,25 Cr, 0,28—0,38 Mo, 0,7—0,85 V u. 0,28—0,38 W. — Hohe Schnittleistung. (F. P. 897 766 vom 2/9. 1943, ausg. 30/3. 1945. D. Prior. 31/7. 1942.) 801.6411

**Westinghouse Electric & Mfg. Co.**, East Pittsburgh, Pa., übert. von: **Howard Scott**, Forest Hills, Pa., V. St. A., *Werkzeugstahl* enthält: 0,8—1,2 (%) C, 0,15—1 Mn, bis 0,15 Ni, 0,05—1,5 Cr, 0,01—0,5 Al oder V, 0,5—5 Mo u. 0,5—3,5 Si, wobei zwischen Si u. Mo folgende Gleichung besteht: % Si + 0,7 (% Mo) = 3—5,5%. Der Stahl hat eine

bes. hohe Biegefestigkeit u. ist bes. geeignet für Meißel. Der Stahl enthält z. B. 0,93 C, 0,67 Mn, 0,37 Cr, 0,30 V, 2,5 Si u. 3 Mo. — Schaubilder. (A. P. 2 354 147 vom 14/1. 1942, ausg. 18/7. 1944.) 802.6411

**Charles J. Schafer**, Baltimore, Md., V. St. A., *Eisenlegierung für Werkzeuge* enthält 10—40 (%) Zr, 3—20 Nb, 1—8 Ta, 0—15 Ti u. Spuren bis 25 W. Diese Legierungen besitzen große Härte, Festigkeit u. Dauerhaftigkeit; sie sind daher bes. geeignet für Schnelldrehwerkzeuge u. für feine Schneidinstrumente u. Messer, auch für chirurg. u. zahnärztliche Zwecke. Ebenso können sie zur Herst. von Bohrern, Sägen, Feilen u. Scheren verwendet werden. Beispiele für Schneidwerkzeuge allg.: Fe-Legierung mit 30 Zr, 12 Nb, 2,5 Ta u. 7,5 Ti bzw. mit 35 Zr, 14 Nb u. 3 Ta bzw. mit 30 Zr, 6 Nb, 1,5 Ta, 3 Ti u. 15 bis 25 W bzw. mit 30 Zr, 15 Nb, 4 Ta u. 8 W. (A. P. 2 301 082 vom 13/5. 1941, ausg. 3/11. 1942.) 802.6411

**A. Finkl & Sons Co.**, übert. von: **William F. Finkl**, Chicago, Ill., V. St. A., *Stahl für Warmarbeitswerkzeuge*. Nach dem A. P. 2 331 899 enthält der Stahl 0,25—0,35 (%) C, 4,5—5 Cr, 2—2,5 Mo, 0,8—1 Si, 0,2—0,4 Mn. Bes. geeignet ist ein Stahl mit 0,3 C, 5 Cr, 2 Mo, 1 Si u. 0,35 Mn. Er wird für Kolben, Stempel u. Stopfen von geringem Querschnitt zur Metallbearbeitung verwendet, die auch bei hohen Temp. ihre Härte behalten müssen u. bei Abkühlung durch W. nicht brechen dürfen. Nach dem A. P. 2 331 900 enthält der Stahl: 0,45—0,6 C, 0,85—1,15 Cr, 0,9—1,1 Mo, 0,45—0,65 Mn, 0,5—1 Si u. 1—1,75 Ni. Beispiel: 0,5 C, 1 Cr, 1 Mo, 0,55 Mn, 0,8 Si u. 1,5 Ni. Der Stahl ist vor allem für Gesenke geeignet zum Warmschmieden. Er besitzt hohe Widerstandsfähigkeit gegen Wärmerisse u. Verschleiß. (A. PP. 2 331 899 vom 25/3. 1942 u. 2 331 900 vom 4/4. 1942, beide ausg. 19/10. 1943.) 802.6411

**Deutsche Edelstahlwerke Aktiengesellschaft**, Deutschland (Erfinder: **Gerhard Riedrich**), *Schweißdrähte oder -stäbe aus Chrom-Nickel-Stahl* mit 0,08—0,25 (%) C, 20—27 Cr u. 6,5 bis 15 Ni. Die Gehh. an Cr u. Ni sind derart zu halten, daß bei 20—24 Cr 6,5—8 Ni, bei 21—25 Cr 8—9 Ni, bei 22—26 Cr 9—11 Ni u. bei 23—27 Cr 11—15 Ni vorhanden sind. Bei dieser Einregelung der Cr- u. Ni-Gehh. kann der für 17 übersteigende Cr-Geh. durch Al, Si oder Mo ersetzt werden mit der Maßgabe, daß für je 1 Cr vorhanden sind 1 Al oder 1,5 Si oder 2,5 Mo. Z. B. müssen dann bei einem Stahl mit 0,15 C, 7 Ni u. 18 Cr die an den erforderlichen 20 Cr fehlenden 2 Cr ersetzt werden durch 2 Al oder 3 Si oder 5 Mo. — Sicher gegen interkristalline Korrosion ohne besondere Zusatzmaßnahmen. (F. P. 895 210 vom 4/6. 1943, ausg. 18/1. 1945. D. Prior. 4/6. 1942.) 801.6411

**Reinhard Straumann**, Schweiz, *Nickel-Beryllium-Federstahl* enthält 25—40 (%) Ni, 0,5—2 Be, 5—12 Cr, Mo oder W, 0,5—2 Ti u. bis 0,8 C. Beispiel: 30—38 Ni, 0,5—2 Be, 5—10 W oder Mo oder 6—9 Cr, 0,5—2 Ti, 0,2—0,8 C, 1 Si + Mn. Diese Stähle ergeben sehr harte Uhrfedern mit einem im Bereich von 0 bis +50° von der Temp. unabhängigen Elastizitätsmodul. (F. P. 901 724 vom 2/2. 1944. ausg. 3/8. 1945.) 802.6411

**American Rolling Mill Co.**, übert. von: **Reid L. Kenyon**, Middletown, Ohio, und **Harry Tobin**, Butler, Pa., V. St. A., *Stahl für Eisenbahnwagenräder* enthält 0,4—0,55 (%) C, 1—1,5 Mn u. 0,15—0,3 Si oder ein anderes Desoxydationsmittel, um den Stahl zu beruhigen. Ein Stahl mit 0,5 C u. 1,25 Mn war frei von der Neigung zu Wärmerissen, während Stähle mit weniger als 0,4 C ungenügende Festigkeit u. Härte, Stähle mit über 0,55 C aber eine merkliche Neigung zu Wärmerißbildung zeigten. (A. P. 2 291 904 vom 28/2. 1940, ausg. 4/8. 1942.) 802.6411

**American Rolling Mill Co.**, übert. von: **Reid L. Kenyon**, Middletown, O., und **Harry Tobin**, Butler, Pa., V. St. A., *Eisenbahnwagenrad* besteht aus einem Stahl mit 0,45 bis 0,75 (%) C u. 0,2—0,85 Mn, der im geschmolzenen Zustand mit  $\frac{1}{2}$ —2 lbs. (etwa 0,25 bis 1 kg) Al je t Stahl behandelt ist u. noch etwa 0,015% Al enthält zur Vermeidung der Bldg. von Wärmerissen u. Schalen. Steigt der C-Geh., so muß der Mn-Geh. gesenkt werden, u. umgekehrt. Sehr gut bewährt hat sich ein Stahl mit 0,5 C, 0,72 Mn bei der angegebenen Behandlung mit Al. (A. P. 2 273 047 vom 10/11. 1939, ausg. 17/2. 1942.) 802.6411

**National Tube Co.**, übert. von: **Jerry Jay Dunn**, Ellword City, und **Ivan B. McCorkle**, O'Hara Township, Allegheny County, Pa., V. St. A., *Stahl für Bohrrohre* enthält 0,2 bis 0,35 (%) C, 0,75—1,5 Mn, 0,05—0,3 Si u. 0,03—0,1 Al. Zur Erhöhung der Dehnbarkeit können Legierungselemente, die keine Ausscheidungshärtung bewirken, zugesetzt werden. Nach dem Warmwalzen werden die Röhren in einem bestimmten Maße kalt bearbeitet u. schließlich 1 Stde. bei 300—500° warmbehandelt, gegebenenfalls mit zwischengeschaltetem Normalisieren bei 825—900°. Beispiel: Aus einem Stahl mit 0,26 C, 1,3 Mn, 0,13 Si u. 0,043 Al wird ein Rohr mit einem äußeren Durchmesser von  $7\frac{5}{8}$  in. (194 mm) u. einer Wandstärke von 0,322 in. (ca. 8,0 mm) warmgewalzt. Durch Kaltbearbeitung wird der

Außendurchmesser auf 7 in. (178 mm) verringert bei einer Wandstärke von 0,332 in. (ca. 8,5 mm) entsprechend einer Kaltbearbeitung von 8,2%. Nach 1std. Erhitzen auf 400° C beträgt die Zugfestigkeit 100 800 lbs./sq. in. (70,9 kg/qmm), die Streckgrenze 84 700 lbs./sq. in. (59,5 kg/qmm), die Proportionalitätsgrenze 74 400 lbs./sq. in. (52,5 kg/qmm), die Zähigkeit bei der CHARPY-Schlagprobe 22,1 ft. lbs. (3 mkg). Schaubilder. — (A. P. 2293 938 vom 14/9. 1939, ausg. 25/8. 1942.) 802.6411

Bethlehem Steel Co., übert. von: Paul E. McKinney, Bethlehem, Pa., V. St. A. *Stahl für Bohrgestänge* enthält 0,1—0,6 (%) C, 0,3—1,2 Mn, 0,1—0,8 Si, 0,4—1,2 Ni, 0,2 bis 0,8 Cr u. 0,1—0,4 V. Bes. geeignet ist folgende Zus.: 0,28 C, 0,65 Mn, 0,2 Si, 0,95 Ni, 0,45 Cr u. 0,18 V. Die Bohrgestänge werden in einem kontinuierlich arbeitenden Ofen normalisiert u. unmittelbar an der Außenluft abgekühlt. — Schaubild u. Zeichnungen. (A. P. 2 281 850 vom 14/2. 1939, ausg. 5/5. 1942.) 802.6411

\* J. Stone & Co. Ltd., Alfred J. Murphy und Geoffrey T. Callis, *Raffination von Kupfer-Legierungen*. SnCl<sub>2</sub>- oder SnCl<sub>4</sub>-Dämpfe werden unter die Oberfläche der geschmolzenen Legierung eingeführt. Durch Umsetzung der Legierungsbestandteile, wie Zn, Pb oder Fe, mit dem SnCl<sub>2</sub> oder SnCl<sub>4</sub> werden diese in Chloride übergeführt u. Sn in die Legierung eingeführt. Die Chloride werden für sich abgetrennt. (E. P. 558 287, ausg. 30/12. 1943.) 803.6433

\* Mond Nickel Co., Ltd. übert. von: International Nickel Co., Ltd., *Elektrolytische Abscheidung von Nickel*. Gleichzeitig mit dem Ni wird ein Element abgeschieden, das imstande ist, Ni zu reduzieren, z. B. Bor. Das erzeugte Ni wird dann ausgewalzt u. ausgeglüht. (E. P. 563 101, ausg. 28/7. 1945.) 805.6435

\* Mond Nickel Co., *Elektrolytische Herstellung von Nickel- und Kobaltflocken*. Das Ni wird in sehr dünnen Folien aus einem der üblichen Ni-haltigen Elektrolyten abgeschieden, der außerdem im Liter 0,2—0,31 g CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> enthält. Zur Herst. von Ni-Flocken wird dieser Nd. dann in der üblichen Weise gemahlen. Die Herst. von Co-Flocken erfolgt in der gleichen Weise, der Elektrolyt muß in diesem Falle jedoch 0,6—0,4 g CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> enthalten. (E. P. 576 144, ausg. 20/3. 1946.) 805.6435

\* Consolidated Mining & Smelting Co. of Canada, Ltd., übert. von: Wm. C. Gardiner, *Elektrolyse von geschmolzenem MgCl<sub>2</sub>*. Wasserhaltiges MgCl<sub>2</sub> wird zunächst vollständig mit Hilfe von Wechselstrom geschmolzen. Dann erfolgt die Elektrolyse, bei der die beim Einschmelzen benutzte Elektrode zur Anode gemacht wird. (Can. P. 432 119, ausg. 25/12. 1945.) 805.6445

\* Consolidated Mining & Smelting Co. of Canada, Ltd., übert. von: William C. Gardiner, *Elektrolyse von geschmolzenem MgCl<sub>2</sub>*. Die Elektrolyse wird mit mehreren Anoden ausgeführt. Die in Freiheit gesetzten Gase (Cl<sub>2</sub>, HCl u. Wasserdampf) werden an einem Teil der Anoden aufgefangen, an den übrigen nicht. An diesen wird das wasserhaltige MgCl<sub>2</sub> in die Elektrolysenzelle eingeführt. (Can. P. 432 120, ausg. 25/12. 1945.) 805.6445

Modesto Salleras, Frankreich, *Elektrolyse von Natriumchlorid*. Zur Vermeidung von Nebenrk. zwischen den Reaktionsprodd. der Elektrolyse wird der Elektrolyt der Zelle laufend von unten zugeführt, so daß sich an Kathode u. Anode aufsteigende Flüssigkeitsströme bilden, die oben abgeführt werden u. keine Wanderung durch das Diaphragma hindurch stattfinden kann, das Kathode u. Anode trennt. Neben dem Kathodenraum befindet sich außerdem eine durch ein Diaphragma getrennte Zelle, die kryst. NaCl enthält, um NaOH von möglichst hoher Konz. zu erzielen. Die H<sub>2</sub>-Entw. im Kathodenraum wird so geregelt, daß sich eine Emulsion von H<sub>2</sub> im Elektrolyten bildet, die von selbst die Tendenz hat, aufzusteigen. Im Anodenraum wird außerdem der Flüssigkeitsdruck dauernd etwas höher gehalten als im Kathodenraum, um jeden Übergang von OH<sup>-</sup> zur Anode zu verhindern. (F. P. 904 947 vom 23/5. 1944, ausg. 20/11. 1945. Schwz. Prior. 7/3. 1944.) 805.6449

Gerhard Bothfeld, Deutschland, *Herstellung gesinterter Metallkörper*. Die Porosität gesinterter Metallkörper wird erhöht u. gleichzeitig wird die Sintertemp. erniedrigt dadurch, daß dem Metallpulver vor dem Verpressen geschwefelte Metalle zugesetzt werden. Die Sintertemp. eines Pulvers aus Carbonyleisen wird durch Zusatz von 0,2—0,3% FeS von 1100—1200° auf ca. 1000° gesenkt. Auch durch Zusatz von Al zum Eisen können die Eigg. der Sinterkörper verbessert werden. Man kann bis zu 14% Al als Pulver mit dem Eisenpulver mischen, oder man kann die Sinterkörperoberfläche alitieren. Vorteilhaft ist es, Sinterkörper mit Sulfidzusatz in heißes Paraffin oder Öl mit hoher Entzündungstemp. zu tauchen, wobei diese Stoffe in die Poren eindringen (F. P. 899 980 vom 11/9. 1944, ausg. 15/6. 1945. D. Priorr. 14/3., 10/4. u. 16/4. 1943.) 802.6475



\* **Birmingham Electric Furnaces Ltd. und Peter F. Hancock, Sintern oder Hochtemperaturbehandlung von Eisenpulver oder Eisenlegierungspulver** mit einem C-Geh. von 0,5 bis 2,5%. Die Behandlung erfolgt in einer Gasatmosphäre, die 5—75% aufkohlendes u. 95—25% entkohlendes Gas enthält. Das aufkohlende Gas besteht aus 15—35 (%) CH<sub>4</sub>, 15—25 CO, 30—35 H<sub>2</sub>, Rest andere KW-stoffe, das entkohlende Gas besteht aus 25—33 CO, 0—5 CO<sub>2</sub>, 0—8 H<sub>2</sub>, 0—2 CH<sub>4</sub>, Rest im wesentlichen N<sub>2</sub>. (E. P. 556 561, ausg. 11/10. 1943.) 803.6475

**E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del.,** übert. von: **Donald A. Holt, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., Zementationsschmelzbad** zum Zementieren von Eisen u. Stahl enthält neben 10—50 (Gewichts-%) Alkalimetallcyanid u. einem kleinen (2—5) Geh. an Titanocyanonitrid (Titanocarbonitrid) ein Salz aus der Gruppe der Alkalimetallcarbonate u./oder -halogenide. — Die Zus. des Bades gewährleistet eine Verminderung der Nitrierwrkg. u. eine Steigerung der Zementierwirkung. (A. P. 2 364 292 vom 18/10. 1943, ausg. 5/12. 1944.) 835.6493

**Haig Solakian und Louis Sarvis, New Haven, Conn., V. St. A., Cyansalzbad für Schnelldrehstähle.** Das Bad setzt sich zusammen aus 12 (Gewichts-%) Bariumchlorid, 33 Natriumcyanid, 43 Natriumcarbonat, 8 Kaliumcarbonat u. 4 Calciumfluorid. Es hat einen verhältnismäßig niedrigen F. zwischen 700 u. 720° F (370 u. 382° C). — Infolge des niedrigen F. des Bades u. seiner Dünflüssigkeit bei Temp. um 900° F (480° C) sind die an den behandelten Werkstücken haftenden Salzreste leicht, z. B. durch heißes W., zu entfernen. (A. P. 2 299 186 vom 29/4. 1939, ausg. 20/10. 1942.) 835.6493

**General Electric Co., New York, V. St. A.,** übert. von: **Otto Dahl, Berlin-Wilmersdorf, und Franz Pawolek, Berlin-Köpenick, Nitrieren austenitischer Chrom-Nickel-Stähle.** Der Stahl wird in einer Stickstoff-Wasserstoff-Atmosphäre 1/2 Stde. bei ca. 1100° C geglüht, in dem gleichen Ofen 5—6 Stdn. langsam abgekühlt u. schließlich abgeschreckt. — Das sauerstofffreie Nitriergas ergibt eine zunderfreie u. ungefärbte Stahloberfläche. (A. P. 2 300 274 vom 20/6. 1940, ausg. 27/10. 1942. D. Prior. 27/6. 1939.) 835.6493

**Lionel Louis, Verzinnen oder Löten von Aluminium.** Das Verzinnungs- oder Lötmedium für Al oder Al-Legierungen enthält: 31—42 (%) Sn, 5—9 ZnO, 20—27 ZnCl<sub>2</sub> u. 24—32 NH<sub>4</sub>Cl. (E. P. 572 010, ausg. 19/9. 1945.) 802.6505

**Rustless Iron and Steel Corp.,** übert. von: **William Bell Arness, Baltimore, Md., V. St. A., Schweißen von rostfreiem Stahl.** Rostfreier Stahl mit 9—13 (%) Cr, 0,4—3 Mn, 0,4—3 Ni, 0,3—3 Mo u. 0,02—0,07 C wird mit einem Schweißstab geschweißt, der entweder 8—15 Cr, 0,3—3 Mn, 0,3—3 Ni, 0,3—3 Mo u. 0,02—0,07 C oder 18 Cr, 8 Ni u. 0,07 C oder mindestens 8 Cr, mindestens 0,3 Ni u. 0,02—0,07 C enthält. Nach dem Schweißen wird das Werkstück gleichmäßig in einem Ofen auf 900—1400° F (482—760° C) erhitzt u. dann abgekühlt. Dadurch werden die durch das Schweißen entstandenen inneren Spannungen beseitigt. Gebäude, Brücken, Türme, die der Witterung ausgesetzt sind, ferner Leitungen für Gas u. Öl u. Gegenstände für Bergbau, Kohlenwäschen, Behälter für korrodierende Fl. u. Dämpfe können in dieser Weise hergestellt werden. (A. P. 2 306 421 vom 26/7. 1935, ausg. 29/12. 1942.) 802.6507

**Coast Metals, Inc., Canton, Ohio,** übert. von: **Arthur T. Cape, Santa Cruz, Calif., V. St. A., Stahlegierung zum Aufschweißen** enthält 0,3—1,5 (%) C, 2—7 Cr, 2—7 Ni, 5—10 Mo u. gegebenenfalls bis 1 B. Bes. geeignet ist ein Stahl mit 0,7 C, 3 Cr, 3 Ni u. 8 Mo. Als Schweißstab wird der Stahl verwendet zum Aufschweißen bes. bei Warm-scheren, Warm- u. Kaltbearbeitungswerkzeugen, die dem Verschleiß stark ausgesetzt sind. Der Stahl hat hohe mechan. Festigkeit u. ist widerstandsfähig gegen Korrosion u. Oxydation bei hohen Temperaturen. Mit Zunahme des C-Geh. nimmt seine Härte ab, die zwischen 60 u. 40 ROCKWELL C in gegossenem Zustand schwankt. Weichere Auflagen sind erwünscht bei Kaltscheren. Mo erhöht die Warmfestigkeit, B verleiht Härte u. Zähigkeit, ist aber nicht wesentlich. (A. P. 2 337 083 vom 14/7. 1942, ausg. 21/12. 1943.) 802.6507

**Paul Alexander, England, Verfahren und Vorrichtung zum Auftragen von Metallschichten im Vakuum.** Die aufzubringenden Metalle werden therm. verdampft u. der Strom im Vakuumgefäß so geleitet, daß nur Atome u. nicht auch Molekülaggregate die zu metallisierende Unterlage treffen, wodurch eine sehr gleichmäßige u. festhaftende Schicht erzeugt wird. Dies wird dadurch erreicht, daß man die Dämpfe mit einem Druck von ca. 1 mm Hg in ein Vakuum eintreten läßt, das nur 0,1 mm beträgt u. den Gasstrom schräg auf die zu behandelnde Fläche leitet. Durch diesen Druckabfall bilden sich weder zwischen den Metallatomen, noch mit dem Restgase im Gefäß Molekülaggregate irgendwelcher Art, u. nur Metallatome mit hoher kinet. Energie treffen auf. Man erhitzt z. B.

Zn in einem Stahlautoklaven auf 575°, wodurch Zn-Dampf von 5 mm Druck entsteht. Diesen leitet man durch eine auf 500° erhitze Röhre in ein Gefäß mit 0,1 mm Vakuum, in dem ein Papierstreifen vor dem einströmenden Zn-Dampf laufend ab- u. wieder aufgerollt wird. Auf diesem entsteht dann ein hochglänzender Zn-Nd. von 0,2  $\mu$  Dicke. Das Verf. kann auch zum Auftragen von anderen festen Stoffen, z. B. Si, benutzt werden, deren Dampfdruck bei 1 mm Hg genügend hoch ist, um einen Dampfstrom von der nötigen Intensität zu geben. (F. P. 911 585 vom 19/6. 1945, ausg. 12/7. 1946. E. Prior. 4/8. 1944.) 805.6517

\* **Standard Telephones & Cables Ltd.**, übert. von: **Arthur von Hippel**, *Metallgegenstände mit Selenüberzug*. Der Metallgegenstand wird erst in ein Bad, das eine Se-Verb. enthält, getaucht. Auf den dabei auf der Oberfläche entstehenden Film wird der Se-Überzug aufgebracht. Diese Überzüge sind auch gegen Verschleiß u. rauhe Behandlung widerstandsfähig. (E. P. 569 473, ausg. 25/5. 1945.) 802.6517

— (Erfinder: **Hubert Offermanns**, Solingen), *Herstellung glänzender Zinkniederschläge* durch elektrolyt. Abscheidung aus alkal. Zinkat, Zn-Cyanid u. Alkalicyanid enthaltenden Zinkbädern, dad. gek., daß den Bädern neben einem Glanzbildner Selen oder Tellur odr ein Gemisch von beiden in elementarer Form zugesetzt wird. Als Glanzbildner werden arom. Ketone oder deren Derivv. oder arom. Sulfonsäuren verwendet, z. B. Heliotropin, arom. Aldehyde, Oxyaldehyde. (D. R. P. 750 854 Kl. 48a vom 15/9. 1942, ausg. 30/1. 1945.) 808.6523

\* **P. R. Mallory & Co.**, übert. von: **Joseph S. Williams** und **Walter R. Binai**, *Galvanische Versilberung*. Zur Erzeugung eines glatten u. glänzenden Ag-Nd. wird ein Bad angewandt, das im Liter 90 g  $AgCN$ , 20—150% dieser Menge freies  $KCN$  u.  $K_2CO_3$  bis zu 80 g enthält. Man arbeitet damit bei einer Temp. von 105—130° F u. einer Stromdichte von mindestens 30 Amp/sq.ft. (3,2 Amp/qdm). (Can. P. 432 157, ausg. 25/12. 1945.) 805.6527

\* **High Duty Alloys Ltd.** und **Lawrence Whitby**, *Herstellung von Schutzüberzügen auf Metallen*. Auf der zu schützenden Metalloberfläche wird zunächst ein poriger aufsaugender Überzug gebildet. Dann wird das Metall in eine Chromatlg., z. B.  $Na_2CrO_4$ , u. darauf in eine wss. Lsg. eines Metallsalzes, dessen gering lösl. Chromat entstehen soll, getaucht. Hierfür kommen in Frage die lösl. Salze des Zn, Ba, Ca oder Sr. In dem porösen Überzug wird der wenig lösl. Nd. von Zn-, Ba-, Ca- oder Sr-Chromat ausgefällt. (E. P. 570 054, ausg. 20/6. 1945.) 802.6529

**Société d'Électrochimie, d'Électro-Métallurgie et des Aciéries Électriques d'Ugine**, übert. von: **René Perrin**, Paris, *Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von Eisen und Stahl gegen oxydierende Gase*. Der mit einem Element legierte Stahl, das wie z. B. Al, bei hohen Temp. mit oxydierenden Gasen eine Verb. eingeht, wird in einer oxydierenden Atmosphäre bei 800—1200° C 10—100 Stdn. vorerwärmt bei einem Partialdruck über dem Dissoziationsdruck der Verb. zwischen Gas u. Legierungselement. Die Erwärmung wird so lange fortgesetzt, bis ein fester homogener Schutzüberzug von wesentlicher Dicke entstanden ist. Beispiel: Ein Stahl mit 12—17 Cr wird dadurch beständig gegen Oxydation bei 1000° C, daß er auf ca. 600—1100° C in einer  $O_2$ -haltigen Atmosphäre bei einem Partialdruck von 0,02—3 mm Hg vorerhitzt wird. (A. P. 2 269 601 vom 22/4. 1939, ausg. 13/1. 1942. F. Prior. 2/6. 1934.) 802.6529

**A. G. Betechtin**, Die technischen Manganerze der UdSSR. M.-L. Ausg. d. Akad. d. Wiss. 1946. (315 S.) 23 Rbl. [in russ. Sprache].

**Harry Brearley**, Talks about steelmaking. Cleveland: American Society for metals. 1946. (236 S. m. Abb.)

**S. Field** and **A. Dudley Weill**, Electroplating; a survey of modern practice including the analysis of solutions. 5th ed. London: Pitman & Sons. 1946. (VIII + 483 S.)

**W. E. Hoare** and **E. S. Hedges**, Tinplate. London: Edward Arnold & Co. 1945. (292 S. m. Fig.) 40 s.

**Paul Schimpke** und **Hans A. Horn**, Praktisches Handbuch der gesamten Schweißtechnik. 4. Aufl. Bd. 2 Elektrische Schweißtechnik. Berlin: Springer. 1945. (VII+314 S. m. 401 Abb. u. 30 Tab.) 8<sup>o</sup> RM 14,—.

## IX. Organische Industrie.

**Gustav Egloff** und **George Hulla**, *Überführung von Kohlenwasserstoffen in Butadien*. Übersicht über die Umwandlung von aliph., hydroaromat. u. einkernigen arom. KW-stoffen in *Butadien*. (Chem. Reviews 35. 279—334. Okt. 1944. Chicago 4, Ill., Universal Oil Products Co.) 101.6600

**Gustav Egloff** und **George Hulla**, *Überführung der Sauerstoffderivate von Kohlenwasserstoffen in Butadien*. Übersicht über die Umwandlung von aliph. u. hydroaromat. Alko-

holen, Phenolen, Äthern, Epoxyden, Aldehyden u. Carbonsäuren sowie deren Estern in *Butadien* mit 182 Zitat. (Chem. Reviews 36, 63—142. Febr. 1945. Chicago, Ill., Universal Oil Products Co.) 101.6600

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Deutschland, *Herstellung von Methylallylchlorid*. Das bei der Herst. von Methylallylchlorid (I) durch Chlorieren von Isobutylen als Nebenprod. anfallende 1,2-Dichlorisobutan (II) kann man auch noch in guter Ausbeute in I überführen, wenn man II durch auf 400—600° erhitzte Räume leitet, die leer oder mit Füllmitteln beschickt sind, aber keine Cl abspaltenden Katalysatoren enthalten. — Aus einem durch Chlorieren von Isobutylen bei 90° erhaltenem Gemisch von 76 (%) I, 4 Dimethylvinylchlorid (III), 14 II u. 6 isomeren Dichlorisobutanen u. höheren Chloriden trennt man nach dem Abtreiben von I durch Dest. eine Fraktion ab, die hauptsächlich aus II besteht. Man schiebt den Dampf von 200 ccm der II enthaltenden Fraktion mit einer Verweilzeit von 10,4 Sek. durch ein mit Quarzstücken gefülltes Quarzrohr von 75 cm Länge u. 2,5 cm Durchmesser, das auf eine Länge von 30 cm auf 500° erhitzt wird. Man wäscht mit W. u. kondensiert zugleich die entweichenden Gase, trennt die beiden sich bildenden Schichten u. fraktioniert die ölige Schicht. Aus 3400 g II erhält man 3075 g eines Gemisches, das sich zu 86,2% aus monochlorierten Olefinen (Siedebereich zwischen 69 u. 73°) u. zu 13,8% aus II zusammensetzt. Die monochlorierten Olefine bestehen aus 76,5% I u. 23,5% III. (F. P. 890 316 vom 22/1. 1943, ausg. 4/2. 1944. D. Prior. 2/1. 1942.) 813.425

**Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H.,** Deutschland, *Herstellung von Hexachlorbutadien, C<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>* (I), in einem Verfahrensgang u. in kontinuierl. Arbeitsweise. Die Dämpfe von *Hexachlorbuten* (II) oder den Rückständen der Fabrikation von Trichloräthylen (III) oder Tetrachloräthan werden, gemischt mit Cl<sub>2</sub> durch eine geheizte Kammer geleitet, die poröse, akt. Stoffe enthalten kann. Manchmal ist es zweckmäßig, Metalle, die die Abspaltung von HCl u. die Bindung von Cl aktivieren, oder ihre Oxyde oder Salze, wie BaCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, mitzuverwenden. Die Bldg. von I geschieht, wie folgt, aus II: C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (II) + Cl<sub>2</sub> → C<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub> + 2 HCl; aus den Rückständen von III: C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub> + ½(x + 6 - y) Cl<sub>2</sub> → C<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub> + HCl. Im allg. verwendet man Cl<sub>2</sub> in stöchiometr. Mengen; ist ein Überschuß vorhanden, so entstehen außer I auch *Perchloräthylen* u. CCl<sub>4</sub>. Die Ggw. von Chlor-KW-stoffen mit 2 C-Atomen stört nicht. Das erforderliche Cl<sub>2</sub> kann im Laufe der Rk. selbst aus abgespaltenem HCl u. aus O<sub>2</sub> in Ggw. von DEACON-Katalysatoren, wie CuCl<sub>2</sub>, erzeugt werden. — Z. B. leitet man durch eine Kammer von 500 cm Inhalt, in der sich mit BaCl<sub>2</sub> imprägnierte Aktivkohle befindet, bei 280—300° pro Stde. 200 g II-Dampf u. 54 g Cl<sub>2</sub>. Dabei entstehen stündlich 169 g I u. 50 g HCl. — Weitere Beispiele. (F. P. 907 970 vom 23/6. 1944, ausg. 27/3. 1946. D. Prior. 25/6. 1943.) 832.427

\* **J. J. Joffe,** *Glycerindichlorhydrin*. Dämpfe von Allylchlorid schiebt man durch mit Cl gesätt. H<sub>2</sub>O, u. zwar bei einer Temp., die höher ist als der Kp. von Allylchlorid, u. einem Druck, der dem Partialdruck der Allylchloriddämpfe im Reaktionskessel entspricht. Die Sättigung der Lsg. mit Chlor u. Allylchlorid kann entweder gleichzeitig oder nacheinander durchgeführt werden. (Russ. P. 64 931, ausg. 31/7. 1945.) 813.483

\* **Corning Glass Works,** übert. von: **Rob. R. McGregor** und **Earl L. Warrick,** *Polymere Siliciumverbindungen*. *Dimethyldiäthoxysilan* wird in Ggw. von W. u. von einem leicht entfernbaren sauren Katalysator unter Rückfluß erhitzt. Es entsteht ein fl. Polymeres von niederem Fließpunkt u. niederem Temperaturkoeff. von η. (E. P. 572 331, ausg. 3/10. 1945.) 809.573

**Élie Raymond** und **Paul Fournier,** Frankreich (Bouches-du-Rhône), *Herstellung höherer aliphatischer Ester von Polyolen* durch Umsetzung der Salze, bes. Alkalisalze, höherer Fettsäuren mit den Halogenwasserstoffestern der Polyole. Je nach Wahl der Ausgangsstoffe u. Reaktionsbedingungen entstehen Mono-, Di-, Triester usw. So gewinnt man z. B. die Diester von Glykol durch Erhitzen von *Dichloräthan* (I) mit fettsaurem Alkalisalz in Abwesenheit von W.; in Ggw. von W. wird der Diester eine mehr oder weniger starke Hydrolyse zu Fettsäure u. Monoester erfahren. Erhitzt man das Gemisch aus Monoester u. Fettsäure für sich oder in Ggw. eines Katalysators, so bildet sich der Diester wieder. — Z. B. werden 150 kg trockene *Seife* u. 100 kg I im Autoklaven bei 5—15 kg Druck auf 140—200° erhitzt, das *Gemisch der Glykolester* filtriert oder zentrifugiert u. zur Entfernung jeder Spur von Acidität noch einige Zeit erhitzt. — Weitere Beispiele, u. a. für die Umsetzung von *Dichlordiäthyläther* mit Seife. Setzt man während der Rk. eine der Menge an Seife entsprechende Menge NaOH zu, so entsteht jeweils der Monoester. (F. P. 890 529 vom 11/8. 1942, ausg. 10/2. 1944.) 832.654

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von aliphatischen Dicarbonsäuren** durch Behandlung von *Hexandiol-1.6* (I) mit HNO<sub>3</sub> oder höheren Stickoxyden in fl. Phase. Je nach den Reaktionsbedingungen entstehen Dicarbonsäuren mit mehr oder weniger langer Kette: z. B. mit 30—75%ig. HNO<sub>3</sub> bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temp. (bis 45°) überwiegend *Adipinsäure* (II); bei höheren Temp. hauptsächlich ihre niedrigeren Homologen, bes. *Glutar-* u. *Bernsteinsäure*. Die Oxydation kann auch bei vermindertem Druck u. unter Durchleiten eines inerten Gases, wie N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> oder Luft, erfolgen; in diesem Falle wird das Reaktionswasser teilweise oder ganz verdampft u. eine äußere Kühlung entbehrlich. Wird das Verf. kontinuierlich betrieben, so können die entstehenden Dämpfe fraktioniert kondensiert u. die HNO<sub>3</sub> aus ihnen wieder gewonnen werden. Sauerstoffübertragende Mittel, wie Verb. von Fe, Mn, V oder Cr, können zugegen sein; es ist außerdem vorteilhaft, wenn die HNO<sub>3</sub> eine kleine Menge an HNO<sub>2</sub> oder Stickoxyden enthält. — Z. B. wird in 185 (Teile) HNO<sub>3</sub> (65%ig) bei 5—13° unter Rühren u. Kühlen eine Lsg. von 30 I in 30 W. eingeträufelt, wobei sofort die Entstehung von II einsetzt. II beginnt eine viscose Konsistenz anzunehmen, vermutlich infolge der Bldg. von I-Dinitrat. Man rührt 3 Stdn. bei einer unterhalb 10° liegenden Temp. weiter, wobei II fest wird, erwärmt 2 Stdn. auf 45—50°, rührt ½ Stde., kühlt ab, filtriert u. wäscht II mit kaltem Wasser. Nach Einengung aus der Mutterlauge weitere Anteile. Gesamtausbeute an II vom F. 151—152°: 85%. — Eine Lsg. von 30 I in 30 W. wird innerhalb ½ Stde. bei 60—70° in 250 HNO<sub>3</sub> (50%ig) eingetragen, das Gemisch mehrere Stdn. gerührt, auf ¼ seines Vol. eingengt u. abgekühlt. *Bernsteinsäure* in 50%ig. Ausbeute; aus der Mutterlauge beträchtliche Mengen an *Glutarsäure*. — In eine Suspension von 10 I in der 6fachen Menge CCl<sub>4</sub> wird unter Rühren u. Kühlen mit Eiswasser ein Strom von Salpetrigsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Neben II werden niedrigere Dicarbonsäuren gewonnen. (F. P. 896 348 vom 13/7. 1943, ausg. 19/2. 1945. D. Prior. 9/6. 1942.) 832.698

**Thüringische Zellwolle Akt.-Ges. und Zellwolle- & Kunstseide-Ring G. m. b. H., Deutschland, Isolierung von Aminosäuren aus ihren verdünnten wässrigen Lösungen.** Die Aminosäuren werden durch Verrühren ihrer Lsgg. mit Chlorameisensäureester in Ggw. von Alkali in ihre Urethane übergeführt, die im allg. Salze bilden, welche in W. prakt. unlösl. sind (z. B. Erdalkali-, Pb-, Cu-Salze). Die krystallin. ausfallenden Salze werden abfiltriert u. mit Mineralsäure in die freien Urethane zurückverwandelt. Man verwendet zweckmäßig eine solche Säure, daß die sich bildenden mineralischen Salze in W. lösl. sind u. die Urethane direkt durch Filtrierung abgetrennt werden können. Ist die Lsg. der Aminosäure von Anfang hinreichend konz., kann man, ohne Abscheidung eines Salzes, direkt zur Ansäuerung u. Filtrierung der freien Aminosäure schreiten. Da die Urethane in organ. Lösungsmitteln viel leichter lösl. sind als die Aminosäuren, ist es auch möglich, jene mit Chlf., Ae., Bzl. u. dgl. zu extrahieren. Liegen Gemische von Aminosäuren vor, ist eine fraktionierte Trennung durchführbar. — Z. B. wird eine aus Chloroessigsäure u. NH<sub>3</sub> erhaltene wss. Lsg. von *Glykokoll* (I) mit der doppelten Menge NaOH, bezogen auf I, dann mit einem 10—20%ig. Überschuß an *Chlorameisensäureäthylester* versetzt, 15—30 Min. verrührt, mit HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert u. stark abgekühlt, worauf das *Urethan* von I sich krystallin. abscheidet. — Ein weiteres Beispiel für die Umlagerung von *Cyclohexanonoxim* mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in *Caprolactam*, Verseifung zu *ε-Aminocaprinsäure*, Überführung in ihr *Urethan*. (F. P. 890 914 vom 12/2. 1943, ausg. 22/2. 1944. D. Prior. 26/2. 1942.) 832.838

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Harnstoff aus NH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub>.** Die der Korrosion ausgesetzten Teile der App. werden mit einem Überzug aus Pb, das Sb (z. B. 5—10%) enthält, versehen. (F. P. 895 394 vom 9/6. 1943, ausg. 23/1. 1945. D. Prior. 24/9. 1940.) 832.1054

**Schering A. G., Deutschland, Oxydation von primären und sekundären Alkoholen zu Carboxyverbindungen (Aldehyden und Ketonen).** Man läßt auf die Alkohole Chromsäureester von tert. Alkoholen in wasserfreien Lösungsmitteln, wie PAe., Bzl., CS<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, Äthylacetat, Trimethylcarbinol, einwirken. Die Ester werden zu Cr-Verb. red.; die entstehenden Carboxyverb. fallen zum Teil als Komplexe mit Chromchromat aus u. bleiben zum Teil in Lösung. Dem Reaktionsgemisch können Alkali- oder Erdalkali-alkoholate von tert. Alkoholen, z. B. *Al-tert.-Butylat*, zugefügt werden. Zuletzt wird eine Hydrolyse, bes. mit Hilfe von anorgan. oder organ. Säuren u. gegebenenfalls in Ggw. von Reduktionsmitteln, vorgenommen. Die Chromsäureester, z. B. *tert.-Butylchromat*, können aus CrO<sub>3</sub> u. den tert. Alkoholen, bereitet werden. — Eine Anzahl von an sich leicht oxydierbaren Verb., wie Benz- u. Phenylacetaldehyd, wird von den Estern auch bei längerer Behandlung in der Wärme nicht angegriffen; dies gilt auch für Doppel- u. Dreifachbindungen, Ester, Äther, Semicarbazone, sek. u. tert. Amine. — Z. B. schüttelt

man kurze Zeit bei gewöhnlicher Temp. ein Gemisch aus Bzl. u. 20% *tert.* Butylcarbinol (I) mit einer gesätt., wss. Chromsäurelsg. (Gewichtsverhältnis von I zu Chromsäure 2:1), dekantiert die benzol. Lsg., trocknet sie mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gibt unter Rühren u. Kühlen in ½ Stde. die Hälfte der berechneten Menge Benzylalkohol zu, erhitzt nach Ablauf von 12 Stdn. 6 Stdn. lang auf 50°, läßt erkalten, verrührt kurze Zeit mit 5% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die 5% Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> enthält, u. dampft ein. Durch Vakuumdest. wird Benzaldehyd in 87—94% ig. Ausbeute gewonnen. — Weitere Beispiele für die Oxydation von Oleylalkohol zu Oleylaldehyd, von Geraniol zu α- u. β-Citral; von Chinin zu Chininon, F. 104—108°. (F. P. 891 351 vom 18/2. 1943, ausg. 6/3. 1944. D. Prior. 19/2. 1942.) 832.1593

\* A. W. Gutorko und Ss. W. Kljutscharew, *Abtrennen von Alkylnaphthalinsulfonsäure aus einem Sulfonierungsgemisch*. Man behandelt das Sulfonierungsgemisch, um daraus die Sulfonsäure abzutrennen, mit einer kleinen Menge W. oder Eis. Unter gewöhnlichen Bedingungen dunkelt nun die in einer Schicht abgetrennte Sulfonsäure infolge Verharzung schnell nach. Diese Verharzung wird meistens durch Oxydation, katalyt. beschleunigt durch das Vorhandensein von Fe(OH)<sub>2</sub>, verursacht. Um dies zu verhindern, wird die Sulfonsäureschicht vor der Neutralisation mit ca. 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder ihren Salzen versetzt. (Russ. P. 64 758, ausg. 31/5. 1945.) 813.2639

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

James H. Archibald, „*Wie viele Farben*“. Vorschläge zur Aufstellung einer für die prakt. Verwendung brauchbaren, möglichst viel Farbtöne aufweisenden Farbtafel. (Text. Colorist 62. 551—53. 563. Aug. 1940.) 140.7000

J. H. Archibald, *Die Pracht der Farbe*. Kurze Abhandlung über den Begriff der Farbe, über die Zusammenhänge zwischen Licht u. Farbe, über Komplementärfarben, Abendfarben u. über die Verhältnisse beim Mischen von Farben. (Text. Colorist 62. 191—93. März 1940.) 140.7000

J. Brear, *Die Veränderung von Küpenfarbstofffärbungen und der Einfluß dieser Färbungen auf Cellulose*. Beobachtungen über die Änderung des Farbtons verschied. Färbungen von Küpenfarbstoffen bzw. Küpenfarbstoffgemischen unter dem Einfl. von Licht u. Luft, die darauf zurückzuführen ist, daß die bekannte atmosphär. Oxydation von Cellulose, sonst ein langsamer Prozeß, in Ggw. bestimmter Farbstoffe stark beschleunigt wird. — Es wird dann auf die Wrkg. der sogenannten akt. Küpenfarbstoffe, die die Cellulosefasern schon während des Färbens schädigen, eingegangen. Die Unters. mittels eines beschriebenen App. ergaben, daß, wenn ein auf Baumwolle gefärbter Küpenfarbstoff red. u. dann durch atmosphär. O<sub>2</sub> oxidiert wird, die Cellulose sogar in Abwesenheit von Licht angegriffen wird. Ungefärbte Baumwolle wird unter denselben Bedingungen nicht angegriffen. Bei Ggw. von Licht findet eine stärkere Schwächung statt. Bei einem p<sub>H</sub>-Wert von 11,8 erwiesen sich die Farbstoffe am aktivsten (Ausführung der Reduktionsoxydation nach dem Färben), während des Färbens scheint der Grad des Abbaus sich mit einer Zunahme der Konz. an NaOH im Färbebad zu erhöhen. Mit ansteigender Temp. nimmt die Schwächung der Cellulose zu. Schon geringe Mengen an Farbstoff bewirken eine Schwächung. Bei Viscose verhindert eine Zugabe von 0,05% Tanninsäure zum Färbebad eine Schwächung des Materials. (Text. Colorist 62. 486—87. Juli 1940.) 140.7004

H. A. Thomas, *Neuzeitliche Technik des Kunstseidenfärbens*. V. Mitt. *Diffusion von Küpenfarbstoffen*. — *Egalisieren*. — *Neue Kunstseidenfaserart*. (IV. vgl. C. 1944. II 584.) Berichtet wird über die Diffusionsgeschwindigkeit von Küpenfarbstoffen beim Färben von Viscoseseide. Es wird auf den „strike“-Index hingewiesen u. die Übereinstimmung dieses Wertes bei den durchgeführten Verss. mit dem Diffusionsverhältnis hervorgehoben. Besprochen wird der Einfluß der Temp., der Elektrolyte u. anderer Substanzen auf den Egalisierungsvorgang beim Färben mit substantiven Farbstoffen u. Küpenfarbstoffen (3 Kurven). Bes. hingewiesen wird auf den Zusatz von β-Naphthol zur Flotte beim substantiven Färben, wodurch ein Effekt ähnlich dem der Erhöhung der Flottentemp. erzielt wird. Eine Herabsetzung des Sorptionsgleichgewichts kann auch durch einen Zusatz von A. herbeigeführt werden. Schließlich wird eine Klassifizierung der verschied. Kunstfasern gegeben, auf deren Identifizierung eingegangen u. das Färben von Kunstfasern beschrieben. (Text. Manufacturer 69. 265—67. Juni 1943.) 138.7020

W. Taussig, *Weißätzdruck auf Viscosekunstseide*. Es wurden Unters. über Faserschädigungen an weißgeätzten Viscoseseideweben durchgeführt u. der Einfl. des Dämpfens nachgeprüft. Untersucht wurde auch die Auswrkg. der Vorbehandlung der Gewebe mit Persalzen auf die Festigkeit der Faser nach dem Ätzdruck. Die Verss. er-

streckten sich sowohl auf gefärbtes als auch ungefärbtes Material. Die Ergebnisse werden diskutiert. (J. Soc. Dyers Colourists 59. 217—18. Okt. 1943. Alexandria, Dumbarton-shire, United Turkey Red Co., Ltd.) 140.7020

**G. Furlonger, Das Bedrucken von Wolle.** Die verschied. Druckverff. beim Bedrucken von Wolle werden einer eingehenden Betrachtung unterzogen u. die Frage der gefärbten Grundierungen behandelt. Die zur Anwendung gelangenden Maschinen, wie Klotzjigger, Klotzrolle u. Spezialmaschinen, werden hinsichtlich ihres Flottenfassungsvermögens besprochen. Ferner werden die prakt. Verff. des Druckens mit dem Handdruckstock mitgeteilt u. Einzelheiten über die Ausrüstung erwähnt. Prakt. Hinweise für die Technik, für die vorbereitenden Arbeiten u. für die Nachbehandlung des Druckgutes werden gegeben. (Text. Colorist 62. 14—19. Jan. 1940.) 138.7020

**E. J. Cross und P. W. Carlene, Ein Verfahren zur schnellen Identifizierung des Arylaminrestes in Verbindungen der Naphthol AS-Reihe.** Schmelzen von Verb. der Naphthol AS-Reihe liefern mit Soda-Kalk ein Destillat, aus dem sich die Arylamine leicht abtrennen u. identifizieren lassen. Der Vorteil dieses Verf. dem Hydrolyseverf. gegenüber beruht auf einer Zeitersparnis hinsichtlich des Erhitzens genügend großer Mengen von Naphthol AS. Das Verf. wurde an einer Reihe von Naphthol AS-Verb. geprüft, das entsprechende Arylamin — entweder als freie Base oder in Form seines Acetylderiv. — aus dem Destillat abgetrennt. (J. Soc. Dyers Colourists 59. 191—92. Sept. 1943. Leeds, Univ., Clothworkers Res. Labor., Colour Chem. and Dying Dep.) 138.7086

**Rhodiaceta, Frankreich, Lösungsmittel für Farbstoffe enthaltende Substanzen.** Epoxy-2,6-hexanol-1 (I) stellt allein oder im Gemisch mit anderen Lösungsmitteln ein ausgezeichnetes Lösungsm. dar, das in der Lackindustrie, beim Färben oder Drucken, bei der Herst. von Kunstfasern usw. verwendet werden kann. Behandelt man z. B. 1.4.5.8-Tetraaminoanthrachinon (II) mit verschied. Lösungsmitteln, so werden in A. 0,25 (Gew.-%), in Tetrahydrofuran 5,9, Tetrahydrofurfurylalkohol 10,9, in I aber 16 II gelöst. Trägt man diese Lsg. von II in I in eine Gummi-arabicum-Lsg. ein, so erhält man eine für Superpolyamidgewebe geeignete Druckpaste. Verd. man die Lsg. von II in I mit einer lauwarmen Seifenlsg. u. dann mit weichem W., so erhält man ein Färbebad, in dem der Farbstoff äußerst fein verteilt ist u. das zum Färben von Acetatkunstseide hervorragend geeignet ist. Außer II können auch Farbstoffe anderer Farbstoffklassen für die verschiedensten Zwecke zusammen mit I zur Anwendung kommen. (F. P. 912 483 vom 19/7. 1943, ausg. 9/8. 1946.) 813.7021

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung gleichmäßiger Färbungen mit Küpen- und Schwefelfarbstoffen auf cellulosehaltigen Fasern und Behandlung von Färbungen dieser Farbstoffe in Abziehbädern.** Mit Küpen- u. Schwefelfarbstoffen, die ein schwaches Egalisierungsvermögen besitzen, kann man dadurch einwandfreie gleichmäßige Färbungen erhalten, daß man den Färbebädern kleine Mengen wasserlös. Acylierungsprodd. von Polyalkylenaminen zusetzt, die man durch Umsetzen von Polyalkylenaminen mit niedrigmol. aliph. Carbonsäuren erhält. Weiter können unegale Färbungen dadurch in gleichmäßige Färbungen umgewandelt werden, daß man die unegal gefärbten Stücke einer Behandlung in solchen Abziehbädern unterwirft, die diese acylierten Polyalkylenimine enthalten. Auch das Abziehen selbst geht in diesen Bädern bei Zugabe dieser acylierten Polyalkylenimine leichter vonstatten. — In 3000 (Teilen) eines Färbebades, das 48 Natronlauge von 30° Bé, 6 Na-Hydrosulfit, 0,3 des nach F. P. 664 911 erhältlichen Küpenfarbstoffes u. 1 einer 10% ig. Acetylpolyäthyleniminlsg. enthält, färbt man auf übliche Weise 100 Baumwollgewebe. Man erhält eine klare, blauschichtig grüne, ausgezeichnet egale Färbung. — Färbt man mit einem Schwefelfarbstoff, z. B. einem Deriv. des Indophenols in üblicher Weise, aber unter Zugabe von Acetylpolyäthylenimin, so erhält man Färbungen, die in ihrer Gleichmäßigkeit die ohne Zusatz gefärbten Erzeugnisse bei weitem übertreffen. — Ein mit 0,3% des nach F. P. 349 531 erhältlichen Farbstoffs unegal violett gefärbtes Baumwollstück behandelt man 1 Stde. bei 60° in einem Bad, das pro Liter 16 ccm NaOH von 30° Bé, 3 Na-Hydrosulfit u. 3 einer 10% ig. wss. Formylpolyäthyleniminslg. enthält. Durch diese Behandlung erhält man eine vollkommen egale Färbung. (F. P. 901 326 vom 19/1. 1944, ausg. 24/7. 1945. D. Prior. 11/1. 1943.) 813.7021

\* **Mathieson Alkali Works, übert. von: Jasper W. Ivey, Ätzdruck auf Textilien.** Man bringt eine wss. Paste, die NaClO als wirksamen chem. Bestandteil enthält u. einen pH-Wert von ca. 5—6 aufweist, auf das Gewebe auf u. dämpft. (Can. P. 434 498, ausg. 30/4. 1946.) 813.7021

**Rhodiaceta, Frankreich, Färben von Gegenständen aus Polyvinylchlorid.** Fäden, Fasern, Haare, Gewebe, Filme usw. aus nicht überchloriertem Polyvinylchlorid (I), das nach

Möglichkeit eine kristallin orientierte Struktur aufweist, können dadurch auf befriedigende Weise gefärbt werden, daß man dem wss. Färbbad Fl. zusetzt, die wohl Lösungsmittel für die verwendeten Farbstoffe, aber keine Lösungsmittel für I sind. Man setzt dem Färbbad zweckmäßig noch geeignete Verteilungsmittel für die Farbstoffe zu. Die Lösungsmittel für die Farbstoffe können gleichzeitig Quellmittel für I sein. So kann I in Form von Fäden aus einem wss. Färbbad, das pro Liter 1 g 1-Amino-4-oxyanthrachinon (II), 20 ccm Aceton u. 25 ccm Laventine B<sub>1</sub> (Verteilungsmittel) (III) enthält, nach 1std. Behandlung bei 55° in schönen rosafarbenen Tönen gefärbt werden. Ein wss. Bad, das pro Liter 1 g II, 20 ccm Cyclohexanon u. 25 ccm III enthält, besitzt ebenfalls ein ausgezeichnetes Färbvermögen. (F. P. 901 624 vom 11/8. 1943, ausg. 1/8. 1945.) 813.7021

Sandoz Akt.-Ges., Schweiz, *Monoazofarbstoffe* erhält man durch Kuppeln der diazotierten 1-Amino-4-oxybenzol-3-carbonsäure u. ihrer im Benzolkern substituierten Derivv. mit 2-Oxynaphthalin-4-sulfonsäure. Die erhaltenen Farbstoffe sind gut lösl., u. die mit ihnen hergestellten Druckpasten sind sehr beständig. Drückt man auf Gewebe aus Fasern aus Cellulose oder regenerierter Cellulose in Ggw. von Cr-Verbb., kann durch kurzes Dämpfen entwickelt werden, u. man erhält im wesentlichen braune, gut seif- u. chlorechte Färbungen. — So erhält man Farbstoffe aus: diazotierter p-Aminosalicylsäure u. 2-Naphthol-4-sulfonsäure (I), Cr-Druck auf Baumwolle (A) oder Viscosekunstseide (D) braun; diazotierter p-Amino-o-kresotinsäure u. I, ergibt sowohl auf Wolle (B) aus einem Cr-haltigen Färbbad wie auch im Cr-Druck auf cellulosehaltigen Fasern echte Brauntöne; diazotierter p-Amino-m-kresotinsäure u. I, Cr-Druck auf A blautichig braun; diazotierter 4-Amino-6-acetylaminosalicylsäure u. I, stark blautichig braune Drucke auf Cellulose oder regenerierter Cellulose, nach anschließender Chromierung kastanienbraune Färbung auf B; diazotierter 4-Amino-6-sulfosalicylsäure u. I, schwach rotstichig braune Drucke auf A, färbt B nach Chromierung orangebraun; diazotierter 4-Amino-6-chlorosalicylsäure u. I, Cr-Druck u. Färbung auf B nach Chromierung braun; u. diazotierter 4-Amino-6-nitrosalicylsäure u. I, gut lösl. Farbstoff, Cr-Druck auf A u. D braun. (F. P. 896 038 vom 29/6. 1943, ausg. 9/2. 1945. Schwz. Prior. 17/7. 1942.) 813.7053

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, *Neue Azofarbstoffe*. Man kuppelt diazotierte 1-Aminobenzol-2-carbonsäuren, die eine Acylaminogruppe enthalten, mit cycl. enolisierbare Ketongruppen enthaltenden Verbb., deren N-Atome, sofern sie vorhanden sind, nicht miteinander benachbart sind, z. B. Barbitur-, Methylbarbitur-, Thioarbitur- u. Phenylbarbitursäure, Dimethyldihydroresorcin, Dioxychinolin usw., u. behandelt die erhaltenen Farbstoffe gegebenenfalls mit metallabgebenden Mitteln. — Diazotiert man 1-Amino-2-carboxybenzol-4-sulfanilid u. kuppelt mit Barbitursäure (I), so erhält man ein gelbes Pulver, das Wolle (B) aus saurem Bade in grünstichig gelben Tönen färbt, die nachchromiert bedeutend kräftiger werden u. eine gute Wasserechtheit besitzen. Mit Thiobarbitursäure (II) erhält man einen Farbstoff, der B in grünstichig gelben Tönen färbt, die, nachchromiert, in ein Orange gelb übergehen. Aus diazotiertem 1-Amino-2-carboxybenzol-4-sulfo-(2'-carboxy)-anilid (III) u. I erhält man ein gelbes Pulver, das B grünstichig gelb u., nachchromiert, kräftig grünstichig gelb färbt. Ersetzt man III durch 1-Amino-2-carboxybenzol-4-sulfo-(3'-carboxy)-anilid, so erhält man einen ähnlichen Farbstoff. Mit II an Stelle von I wird ein Farbstoff erhalten, der B in lebhaften gelben, nachchromiert orange gelben Tönen färbt. Mit 2.4-Dioxychinolin an Stelle von I erhält man einen Farbstoff, der B grünstichig gelb, nachchromiert lebhaft orangebraun färbt. — 2 Beispiele erläutern das mit den erhaltenen Farbstoffen durchführbare Färbverfahren. (F. P. 911 004 vom 23/5. 1945, ausg. 26/6. 1946. Schwz. Prior. 23/2. 1944.) 813.7053

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Küpenfarbstoffe*. Man behandelt 6-(1'-Anthrachinonylamino)-Bz-1-benzanthronyl-py-1-pyrazolanthron, in denen das H-Atom der Iminogruppe, die sich in 6-Stellung des Benzanthrons befindet, durch einen niedrigen Alkylrest ersetzt ist u. in denen der Anthrachinon- oder Pyrazolanthronrest oder beide mindestens eine Alkyl-, Oxy-, Methoxy-, Äthoxy-, Mercapto-, Methylmercapto-, Äthylmercapto-, Cyan- oder Carbonsäureamidgruppe u. in 2-Stellung des Pyrazolanthronrestes keinen die Schließung des Ringes behindernden Substituenten enthalten. — Die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch eine gute Licht- u. Wetterechtheit aus. — In ein bei 95—97° geschmolzenes Gemisch von 400 (Gewichtsteilen) KOH u. 400 Äthanol rührt man 100 6-(2'-Methyl-1'-anthrachinonylamino)-Bz-1-benzanthronyl-py-1-pyrazolanthron [erhältlich aus 6-Bz-1-Dibrombenzanthron (I) durch Umsetzen zuerst mit Pyrazolanthron (II) u. dann mit 1-Amino-2-methylanthrachinon] ein, rührt 5 Stdn. bei dieser Temp. weiter, gießt das Gemisch in W., läßt unter Durchleiten von Luft kochen, bis sich der Farbstoff abgeschieden hat, filtriert, wäscht u. trocknet. Der Farbstoff färbt Baumwolle aus der Küpe in blautichig grauen Tönen. Das Egalisiervermögen, die Licht-

Wasch- u. Bügelechtheit des neuen Farbstoffs sind besser als die des bekannten entsprechenden Farbstoffs aus 6-(1'-Anthrachinonylamino)-Bz-1-benzanthronyl-py-1-pyrazolanthron. — In ähnlicher Weise erhält man ebenfalls in verschied. Gräutonen färbende Farbstoffe aus: 6-(2'-Äthyl-1'-anthrachinonyl-, 6-(8'-cyan-1'-anthrachinonyl-, 6-(2'-Cyan-1'-anthrachinonyl- oder 6-(2'-Methoxy-1'-anthrachinonylamino)-Bz-1-benzanthronyl-py-1-pyrazolanthron; dem Kondensationsprod. aus I, II u. 1-Amino-2-oryanthrachinon oder 1-Amino-2-mercaptoanthrachinon; dem Kondensationsprod. aus I, II u. 1-Methylamino-2-äthoxyanthrachinon; dem Kondensationsprod. aus I, 4-Äthylmercaptopyrazolanthron (erhältlich aus 4-Chlorpyrazolanthron u. Äthylmercaptan) u. 1-Methylaminoanthrachinon; u. 6-(1-Anthrachinonylamino)-Bz-1-benzanthronyl-4'-methyl-py-1'-pyrazolanthron (erhältlich durch Umsetzen von I, zuerst mit 4-Methylpyrazolanthron u. dann mit 1-Aminoanthrachinon). (F. P. 894 427 vom 4/5. 1943, ausg. 22/12. 1944. D. Prior. 21/2. 1941.) 813.7059

Louis Diserens, Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe. Hilfsmittel in der Textilindustrie. Basel: Birkhäuser. 1946. (653 S.) 8° = Diserens, Neueste Fortschritte u. Verfahren in d. chem. Technologie d. Textilfasern. T. 1. Sfr. 68,—.

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

Ludvík Špírk, *Technische Darstellung synthetischer Kunststoffe. Phenoplastherstellung*. Theorie u. Praxis der Darst. von Phenoplasten. Herstellungsvorschriften für Novolake u. Bakelite mit Apparateskizzen. (Chem. Listy Vědu Průmysl 37. 221—24. 244—48. 268—72. 10/11. 1943.) 259.7178

Herbert G. Steffens, *Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Lackfilmen*. Es wird eine Meth. zum Messen der Veränderung des Elastizitätsmoduls einzelner Lackfilme vor u. nach der Behandlung mit W. angegeben. Die Messungen werden mit Hilfe eines ausführlich beschriebenen Tensiometers durchgeführt. Die zu den Verss. verwendeten Filmmuster werden durch gleichmäßiges Vergießen des Lackes, bes. eines lufttrocknenden Isolierlackes, auf eine von einem Ring umschlossene reine u. fettfreie Hg-Oberfläche u. 24std. Trocknen bei 25° u. 50% relativer Feuchtigkeit hergestellt. Die Prüfungen zeigen eine meßbare Veränderung des Elastizitätsmoduls in der Tauchzeit, u. es erweist sich, daß die Veränderungskurve keine lineare Funktion der Tauchzeit darstellt. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 417—18. 20/7. 1945. Brooklyn, Navy Yard, Material Labor.) 140.7206

Miloslav Landa, *Beitrag zur quantitativen Analyse der Phenoplaste in ungehärtetem und gehärtetem Zustand*. Kritik an den von ESCH u. NITSCHKE (C. 1941. II. 1687) erwähnten Untersuchungsmethoden. Analysenmeth. nach eigenen Verss. zur Best. des als Füllmittel verwendeten Holzpulvers in Phenoplasten der Typen S, O, T<sub>1</sub>, Z<sub>1</sub>, I<sub>2</sub> u. Mischtypen, wo obenerwähnte Meth. versagt. Sie beruht auf der ZEISELSCHEN Methoxymeth. u. wird in einer kombinierten STRITER-HERZIG-App. ausgeführt (Abb.). — Einwaage ca. 0,2 g Preßm. oder gepulverter Preßlinge. Im Reaktionskölbchen mit 10 ccm HJ (D. 1,7) versetzen u. auf dem Ölbad bei 130—140° erhitzen. Während der Erhitzung wird CO<sub>2</sub> (3 Blasen/Min.) durchgeleitet. Die entweichenden Dämpfe werden in einem Wasserkühler gekühlt. Als Waschfl. dienen 10 ccm einer Mischung gleicher Teile einer 5%ig. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg. u. einer 5%ig. CdSO<sub>4</sub>-Lösung. Das entweichende CH<sub>3</sub>J wird in 15 ccm einer 4%ig. Lsg. von AgNO<sub>3</sub> in A. aufgefangen. Die Zerlegung ist in ca. 2 Stdn. beendet. Der Kolbeninhalt wird in 500 ccm dest. W. gegossen u. nach zweimaligem Abdampfen durch eine JENA-Fritte G3 filtriert. Nach gutem Waschen wird bei 140° getrocknet u. nach Abkühlen gewogen. — Die verwendete reine Holzmehlprobe hatte 5,8% CH<sub>3</sub>O. Mit diesem Werte wird in den angeführten 5 Analysenbeispielen für jeden Phenoplasttyp die zugemischte Holzmehlmenge berechnet. (Chem. Listy Vědu Průmysl 37. 225—27. 10/10. 1943. Fa. Baťa, Forschungsinst.) 259.7210

Silesia, Verein Chemischer Fabriken, Deutschland, *Herstellung von Eisenoxydgelb*. Zur Herst. von gelben Pigmenten auf der Basis von Eisenoxyd mit absol. gleicher Nuance u. Deckkraft oxydiert man Ferrosulfat in Ggw. eines Alkalis, z. B. in Ggw. von 0,5 bis 5,0% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, in festem Zustande mit Luft bei Temp. zwischen 40 u. 120° partiell, d. h. zu 6—30% zu Ferrisulfat, u. fällt dann in der üblichen Weise das Eisenoxydhydrat aus der Lsg. der Sulfate mit Alkalien aus. Man erhitzt z. B. Ferrosulfat mit 1,5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Luft von 75° so lange, bis 7—10% davon zu Ferrisalz oxydiert worden sind, was etwa 12 Stdn. erfordert. Dann löst man 250 g dieses Gemisches in 1 Liter W., leitet 12 Stdn.



Luft hindurch u. gibt während dieser Zeit die äquivalente Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. zu. Dann rührt man noch 3 Stdn. bei 65—70° unter Einleiten von Luft. Der Nd. wird abfiltriert, gewaschen u. getrocknet. (F. P. 905 190 vom 20/6. 1944, ausg. 27/11. 1945. D. Prior. 22/6. 1943.) 805.7091

**Jules Mauler**, Frankreich, *Abwaschbarer Anstrich*. Als Bindemittel für den Anstrich wird ein Gemisch aus *Alkialalginaten* u. koll. Silicaten, wie *Bentonit* oder *Montmorillonit*, benutzt, als Füllmittel damit nicht reagierende Pigmente u. Silicate, wie Kaolin, pulverisierter Feldspat u. Ton. Vor dem Auftragen des Anstrichs wird der Untergrund mit einer *Al-Sulfat*-Lsg. imprägniert; nach dem Auftragen des Anstrichs wird derselbe ebenfalls mit *Al-Sulfat* behandelt. Hierdurch werden die Alginat Wasserunlös. gemacht u. der Anstrich wasserfest. Zur Herst. von 1 kg erfindungsgemäßer Anstrichfarbe verwendet man z. B. 5—30% Bentonitgel, 10—30% Alkialalginatlsg., 5—20% Alkialaluminatlsg. u. 20 bis 80% Pigmente + Füllstoffe. (F. P. 895 665 vom 17/6. 1943, ausg. 31/1. 1945.) 805.7093

**Magnosynwerk Oskar Ritschel**, Deutschland, *Bindemittel für Außenanstriche*. Zur Herst. möglichst wetterfester Anstriche verwendet man ein Bindemittel, das eine ähnliche Zus. wie der Grundstoff für *Sorelzement* hat, jedoch eine für den Auftrag mit Pinsel oder Spritzpistole geeignete Viscosität aufweist. Zu seiner Herst. wird Dolomit so geglüht, daß nur die an Mg gebundene  $\text{CO}_2$  entweicht u. ein Gemisch von  $\text{CaCO}_3$  + MgO übrigbleibt. Hierzu gibt man  $\text{MgCl}_2$ -Lsg. bis zur Erreichung der nötigen Konsistenz. Die bei *Sorelzement* üblichen Magerungsmittel brauchen hier nur dann zugesetzt zu werden, wenn in dem calcinierten Gemisch ein starkes Übergewicht an MgO besteht. (F. P. 895 654 vom 10/6. 1943, ausg. 31/1. 1945. D. Priorr. 16/4. 1942 u. 5/10. 1942.) 805.7093

**Chemisches Werk Schollene G. m. b. H.**, Deutschland, *Verarbeiten von Cumaronharzen*. Man löst 2 (Teile) Cumaronharz in 1 arom. KW-stoff (Bzl.) u. fällt die dunkel-farbigsten Anteile z. B. mit FISCHER-TROPSCH-Benzin; sie dienen nach Lsg. in Bzl. oder  $\text{CCl}_4$  als Korrosionsschutz, während die in Lsg. bleibenden Indenprodd. auf Holz u. Metall elast. Überzüge analog Leinöl ergeben. (F. P. 898 403 vom 1/10. 1943, ausg. 23/4. 1945. D. Prior. 5/9. 1942.) 811.7179

**Bakelite Gesellschaft m. b. H.**, Deutschland, *Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte*. Die Kondensation der Komponenten erfolgt in Ggw. von Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Polymeren. Z. B. neutralisiert man eine Lsg. von 30 g *Harnstoff* in 90 ccm 40%ig.  $\text{CH}_2\text{O}$  mit 1 g Hexamethylentetramin, fügt 1 ccm Acrylsäure hinzu u. erhitzt 20 Min. auf 60° u. 5 Min. auf 80°. Nach dem Eindampfen erhält man ein härtb. Harz. Statt *Harnstoff* kann *Thioharnstoff* benutzt werden. (F. P. 899 959 vom 22/11. 1943, ausg. 15/6. 1945. D. Prior. 15/9. 1942.) 809.7179

**Willem Frederik Vonck**, Holland, *Herstellung von Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten*. Man gibt zunächst 1 kg *Harnstoff* mit 2—3 Liter 40%ig. Formalin u. 5 bis 30 g, vorzugsweise 10—15 g NaOH oder KOH zusammen u. erhitzt nach Abklingen der Reaktionswärme ( $\frac{1}{2}$ —3 Stdn.) auf den Kp. u. verdampft bis 130—140°. Wenn das Reaktionsprod. beim Abkühlen sich verfestigt, gibt man 500 ccm W. zu u. neutralisiert. Will man das Reaktionsprod. als Leim verwenden, so gibt man einige 10 ccm Härtmittel zu aus 2 Moll. *Harnstoff*, 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. verd. mit W. auf 500 ccm, evtl. kann man noch 100 ccm Glykol als Plastiziermittel zusetzen. Das Reaktionsprod. kann auch zum Imprägnieren dienen. (F. P. 902 297 vom 1/3. 1944, ausg. 23/8. 1945. Holl. Prior. 17/3. 1943.) 811.7179

\* **British Industrial Plastics Ltd.**, *Melamin-Aldehyd-Harze*. Auf eine Mischung von 1 Mol *Melamin* u. weniger als 3,5 Mol eines Aldehyds, wie  $\text{CH}_2\text{O}$ , läßt man eine Mischung von Methanol u. Butanol oder Propanol einwirken. Es entstehen alkylierte *Melamin-Aldehyd-Harze*. (E. P. 572 239, ausg. 28/9. 1945.) 809.7179

**Soc. Rhodiaca** (Erfinder: Paul Ennemond Mingat und Elisabeth Anne Marie Gabrielle Thierry), Frankreich, *Neue Stoffe auf Superpolyamidgrundlage*. Lineare Polykondensationsprodd., bes. Superpolyamide, werden mit Polyäthern von Polyphenolen versetzt. In Frage kommen bes. Dimethyl-, Methyläthylhydrochinon, Dimethylresorcin u. Trimethylhydrochinon. Man bringt z. B. in einen Mischer 60 (Teile) eines aus 50  $\epsilon$ -Caprolactam u. 50 Hexamethylendiammoniumadipat hergestellten Mischpolymeren, läßt in 80%ig. A. quellen u. erhitzt die Quellmasse unter Rühren auf 100°, wobei man 40 Dimethylhydrochinon zugibt. Nach Homogenisierung der Mischung wird das Lösungsm. abdest., das zurückbleibende Gut getrocknet u. platt gewalzt. Man erhält ein klares, widerstandsfähiges Blatt von bemerkenswerter Elastizität. (F. P. 916 971 vom 3/7. 1945, ausg. 20/12. 1946.) 819.7179

\* **Henry Dreyfus**, *Thermoplastisches wasserunlösliches Polymeres*. Man polymerisiert eine Vinylverb. in einer Lsg. in einer homogenen Mischung von W. u. einem flüchtigeren Lösungsm. für das Polymere, wobei das Polymere in Lsg. u. nach Entfernung des Lösungsm. in körniger oder bröcklicher Form anfällt. Die fl. Polymerisationslg. kann ein Plastiziermittel für das Polymere enthalten. (E. P. 571 695, ausg. 5/9. 1945.) 811.7181

\* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, *Plastizieren von Vinylchlorid—Fumarsäureester-Mischpolymerisaten*. Man polymerisiert Vinylchlorid mit Dimethyl- oder Diäthylfumarat u. plastiziert die Mischpolymerisate mit einem Alkoxyalkylester einer Carbonsäure, die wenigstens 2 O-enthaltende funktionelle Gruppen enthält. (E. P. 570 702, ausg. 18/7. 1945.) 811.7181

**Manufactures de Caoutchouc P. Lacollonge S. A.**, Frankreich, Rhone, *Weichmacher für plastische Massen, insbesondere Polyvinylverbindungen*, bestehend aus aliph., arom. oder araliph. Diestern von Thiosäuren von Polyalkolen. Genannt sind Thiodiglykolsäuretributylester u./oder -dibenzylester. (F. P. 902 321 vom 11/9. 1943, ausg. 28/8. 1945.) 811.7181

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Weichmacher für lineare synthetische Superpolymere wie Polyamide, -urethane, -harnstoffe*, bestehend aus arom. Verb. mit einer oder mehreren Methylolgruppen u. Kp. über 240° wie Dimethylolbenzol, -m-xytol, -naphthalin, -tetrahydronaphthalin, Methylol-n-octyloxybenzol, Methylolnaphthalin, -tetrahydronaphthalin, Methylolbiphenyl, Methylolbiphenyläther, Methylolbiphenylmethan, 4-Phenoxybenzylalkohol, Dimethylol-p-kresolmonomethyläther. (F. P. 904 536 vom 23/5. 1944, ausg. 8/11. 1945. D. Prior. 3/6. 1943.) 811.7181

**Joseph Michelmann**, *Violin Varnish*. A plausible Re-creation of the Varnish used by the Italian Violin-Makers between the years 1550—1750. Cincinnati, Ohio USA.: J. Michelmann. 1946. (181 S.)

**F. A. Reh binder, P. W. Derjagin** u. **M. P. Wolowitzsch**, *Physikalisch-chemische Grundlagen der druckprocé's en onderzoekingen over drukinkt. Deel I en II*. Amsterdam: Stichting Instituut voor Grafisch Techniek. 1946. (134 S.)

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**Paul J. Flory**, *Vernetzungsstruktur und die elastischen Eigenschaften von vulkanisiertem Kautschuk*. Übersicht mit 38 Zitaten. (Chem. Reviews 35. 51—76. Aug. 1944. Akron, O., Goodyear Tire and Rubber Co.) 101.7221

**Forschungs- und Verwertungsgesellschaft m. b. H.**, Deutschland, *Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzenteilen, insbesondere aus Wurzeln*. Man unterwirft die Pflanzenteile in Ggw. einer heißen Erdalkalihydroxylsg., z. B. 1%ig. bis konz. Kalklg., einer mechan. Bearbeitung. Hierdurch wird ein Abbau des Rohkautschuks vermieden. — Man kann auch in Ggw. einer Neutralsalzlsg., z. B. einer 0,1%ig. 60—90° heißen NaCl-Lsg. arbeiten. Das Salz verhindert das Verkleben des Rohkautschuks mit den Pflanzenteilen. (F. PP. 896 221 u. 896 222 vom 7/7. 1943, ausg. 15/2. 1945. D. Prior. 10/7. 1942.) 811.7223

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Emulsionsmischpolymerisation von Butadienkohlenwasserstoffen mit Acryl- oder Methacrylsäurecyanalkylestern wie Cyanmethyl-,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Cyanäthylester*. Die Mischpolymeren zeigen auch bei höherem Estergeh. kautschukartigen Charakter, sind gut verarbeitbar, ihre Vulkanisate sind gegen Öle u. KW-stoffe beständig. — 50 (Gewichtsteile) Butadien, 50 Cyanmethylacrylat u. 3,5 höheres aliph. KW-stoff-Sulfonat werden in 145 W. emulgiert u. mit 0,5 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 2 Tage bei 30—35° u. 2 Tage bei 45—50° geschüttelt. Der Latex wird stabilisiert u. koaguliert. — Man polymerisiert ebenso 60 (Teile) Butadien, 25 Acrylnitril u. 20 Cyanmethylacrylat in Ggw. von 0,2 Diisopropylxanthogendisulfid 3—4 Tage bei 25°. (F. P. 907 530 vom 27/10. 1944, ausg. 14/3. 1946. D. Prior. 31/3. 1942.) 811.7237

\* **E. I. du Pont de Nemours & Co.** und **Herbert W. Walker**, *Polymerisieren von 1,3-Dienen*. Man polymerisiert Butadien-(1,3), 2,3-Dimethylbutadien-(1,3), 2-Chlorbutadien-(1,3) usw. in saurer wss. Emulsion u. in Ggw. eines Diazoniumsalzes zu einem plast. Elastomeren. (E. P. 571 009, ausg. 1/8. 1945.) 811.7237

**Continental Gummi-Werke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Plastizieren von Kunstkautschuk durch Benetzen mit einem Weichmacher, wonach die Mischung verhältnismäßig lange bei mäßiger Temp. gehalten wird*. — 100 Gewichtsteile Buna S-Krümel werden mit 25 Teilen Phthalsäureestern (Palatinol) befeuchtet; man hält die Mischung 1 Tag bei 50° oder 12 Std. bei 100° u. zieht zu einem glatten Fell aus. (F. P. 895 863 vom 25/6. 1943, ausg. 6/2. 1945. D. Prior. 19/10. 1939.) 811.7237

**Continental Gummi-Werke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung klebender Kunstkautschukmischungen*. Man gibt zu Kunstkautschuk geringe Mengen (z. B. 10%) eines durch Lösen in geschmolzenen, vorteilhaft sauren Natur- oder Kunstharzen, wie Kolophonium, therm. abgebauten Naturkautschuks. Solche Kunstkautschukmassen eignen sich zur Herst. von Halbfabrikaten, die konfektioniert werden können. (F. P. 895 528 vom 15/6. 1943, ausg. 26/1. 1945. D. Prior. 4/1. 1941.) 811.7237

**Continental Gummi-Werke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Regenerieren von Kunstkautschukabfällen* durch Erhitzen in Ggw. einer Mischung von einem Weichmacher, der quellend wirkt, wie Tetrahydronaphthalin, einem Weichmacher, der eine neue Polymerisation des Kautschuks verhindert, wie Cumaronharz, u. einem Weichmacher, der eine gute Verteilung des Regenerats in den herzustellenden Mischungen bewirkt, wie Lanolin. Man mischt die Abfälle z. B. mit 10—20% einer Mischung aus 8% rohem Tallöl oder Rohlanolin, 8% Cumaronharz u. 4% Kautschol bzw. einer Mischung von 2% Tetrahydronaphthalin mit 2% Kautschol. (F. P. 895 187 vom 2/6. 1943, ausg. 17/1. 1945.) 811.7233

H. Mark and G. S. Whitby, *Advances in Colloid Science*. Vol. II. Scientific Progress in the Field of Rubber and Synthetic Elastomers. New York: Interscience Pub., Inc. 1946. (453 S. m. 104 Fig.) \$ 7,00.

Anselm Talalay and Michel Magat, *Synthetic Rubber from Alcohol*. New York: Interscience Pub., Inc. 1945. (298 S. m. Fig. u. Taf.) \$ 5,00.

### XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

**I. G. Farbenindustrie, Akt.-Ges.**, Deutschland, *Riechstoffe mit Rosenduft* stellen die Carbamate (I) von aliphat. Alkoholen, wie *Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Isoamyl- u. Isohexylalkohol* dar. Sie werden durch Kochen solcher Alkohole am Rückflußkühler mit Harnstoff oder durch Rkk. der entsprechenden Chlorcarbonate mit NH<sub>3</sub> gewonnen u. bilden feste Verbb., die in den üblichen organ. Lösungsmitteln leicht lösl. sind. Bes. intensiven Geruch besitzen die Carbamate von Alkoholen mit 6 u. mehr C-Atomen, z. B. das I von *Isohexanol* u. *Methylisobutylcarbinol*, F. 85°, die Teerosengeruch aufweisen, ähnlich sind die I von *Dipropylcarbinol*, F. 76°, *Diisobutylcarbinol*, F. 112°, u. *Diisopropylcarbinol*, F. 128—130°. Prakt. verwendbar sind auch die I von *Methyl-, Amyl-, Methylisoamyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Äthylisopropyl- u. Äthylisobutylcarbinol*. Der Geruch kann weiterhin durch Fixierung von Alkylgruppen an das N-Atom variiert werden, was durch Rkk. von Chlorcarbonaten der betreffenden Alkohole mit alkylsubstituierten Aminen ausgeführt wird. Kombiniert man z. B. einen Alkohol mit kurzer C-Kette mit einer Komponente, die am N-Atom ein langes Alkylradikal trägt, so erhält man ein Fruchtaroma ähnlich dem Citronellal mit einer schwachen Nuancé von Rosenduft, Beispiele hierfür sind: *N-Methylcarbamate von Diäthylcarbinol*, Kp.<sub>4-5</sub> 95—100°, *N-Methyl-I von Methylisopropylcarbinol*, Kp.<sub>4-5</sub> 87°, *N-Methyl-I von Isoamylcarbinol*, Kp.<sub>4-5</sub> 95—98°, *N-Methyl-I von Methylisobutylcarbinol*, Kp.<sub>4</sub> 97—100°, *N-Methyl-I von Cyclopentylcarbinol*, Kp.<sub>4</sub> 97—100°, *N-Dimethyl-I von Diäthylcarbinol*, Kp.<sub>3</sub> 97—100° u. das *N-Dimethyl-I von Diisopropylcarbinol*, Kp.<sub>3</sub> 97—100°. Beispiel für ein erfindungsgemäßes Parfüm: 65 (Gewichtsteile) Isobutyl-I + 35 Phenyläthylalkohol. Die genannten Verbb. können auch zu Gemischen mit anderen synthet. u. natürlichen Riechstoffen verarbeitet werden. (F. P. 904 139 vom 8/5. 1944, ausg. 26/10. 1945. D. Prior. 12/10. 1942 u. 26/3. 1943.) 805.7273

**Raymonde Alsberghe**, Frankreich, *Lippenschminke*, bestehend aus einer wachsartigen M., einem verseiften Fett, Farbstoffen, einem Flüssigkeitgemisch, z. B. aus Essigsäure, Borsäure, Glycerin u. Tannin, dem gegebenenfalls Diäthylenglykol u. ein sulfonierter Fettalkohol zugesetzt worden sind. Zur Stabilisierung des Farbstoffs wird eine Paste aus Glycerin u. Seifenpulver verwendet, der gegebenenfalls raffiniertes oder geblasenes Ricinusöl zugesetzt wird. Als Feststoff werden koll. Erden, Traganthgummi, Magnesia, Kaolin u. TiO<sub>2</sub> zugegeben. — Als wachsartige Stoffe werden bes. synthet. Wachse verwendet, welche die Eig. besitzen, Farbstoffe zu lösen. (F. P. 896 258 vom 9/7. 1943, ausg. 16/2. 1945.) 808.7285

**Louis Robert Morin**, Frankreich, *Grundstoff für Lippenstifte und Schminke*. Die Grundmasse besteht aus einer bei n. Temp. festen (I) u. einer fl., aber nur sehr schwach flüchtigen Komponente (II). Als I verwendet man feste aliphat. Säuren oder Alkohole oder auch Harzalkohole, z. B. *Stearin-, Palmitin-, Laurin-, Myristin-, Abietin- oder Adipinsäure oder -alkohol*. Die Verbb. können miteinander gemischt oder verestert werden, außerdem können tier. u. pflanzliche Fette u. Wachse zugesetzt werden, ebenso Paraffin, Kolophonium usw. II besteht aus *Äthylen-, Diäthylen-, Triäthylen-, Propylen-, Dipropylen-, Isopropylen-, Butyl- u. Amylglykol* sowie aus *Monomethyl- oder Monobutyl-*

äthern davon. Dazu kommen noch die üblichen Farb- u. Riechstoffe. Ein Gemisch enthält z. B. 49 g Stearinsäure, 49 g Butylcarbinol, 3 g Eosin u. Parfüm. (F. P. 898 735 vom 5/6. 1943, ausg. 4/5. 1945.) 805.7285

**Ralph Liggett Evans** (Erfinder: **Everett Goodrich McDonough** und **Liggett Evans**), V. St. A., *Haarentfernungsmittel*. Zur Entfernung von Haaren vom menschlichen Körper ist *Thioglycerin* (I) bes. geeignet, weil es die Haut nicht angreift u. nicht mit Keratin reagiert, so daß es nach seiner Anwendung keinen unangenehmen Geruch hinterläßt. Unter „Thioglycerin“  $C_3H_5O_2S$  sollen das *Dioxypropanthiol*  $HSCH_2CHOHCH_2OH$  u. das *Dioxyisopropanthiol*  $(HOCH_2)_2HCSH$  verstanden werden. Die Wirkg. u. I dauert nicht länger als 10—15 Min., wenn die Lsg. eine Konz. von 0,1—1,5 Mol im Liter, vorzugsweise 0,4, u. einen  $pH$ -Wert von 9—12,5 hat. Die nötige Alkalität wird durch Zusatz von Äthylendiamin oder von solchen Metallhydroxyden hergestellt, die mit I keine unlösl. Salze bilden, z. B. mit Alkalihydroxyden. I kann in Form von Lsgg. u. in Form von Pasten angewandt werden. Geeignete Zuss. sind z. B.: 2—8 (Gewichtsteile) I, 5—10 aliphat. Alkohol, 0,5—1,5 Na-Salz eines Fettalkoholsulfonats, 5—20 Erdalkalihydroxyd, 10 bis 20 anorgan. Verdünnungsmittel, 0,3—1,0 Parfüm u. W. zum Auffüllen auf 100; oder: 12 ccm I, 11 g Methylcellulose, 102 g koll. Ton, 12 g CaO, 50 g  $Sr(OH)_2$ , 0,8 ccm Parfüm, 500 ccm Wasser. (F. P. 910 832 vom 17/5. 1942, ausg. 19/6. 1946. A. Prior. 14/3. 1944.) 805.7285

**Cosmetische Laboratoria Florimont**, Holland, *Grundstoffe für kosmetische Präparate*. Die für kosmet. Präpp. jeder Art, wie Zahn- u. Hautcreme, Puder u. Sonnenschutzsalben, verwendeten festen u. pastenförmigen Grundstoffe werden in einem beliebigen Stadium der Herst. des Prod. eine Zeitlang mit *Ozon* oder stark ozonhaltiger Luft behandelt. Hierdurch wird nicht nur das Präp. sterilisiert, sondern auch eine gewisse Menge  $O_3$  darin konserviert, die dann beim Gebrauch günstige Wrkgg. verschied. Art auf Haut u. Zähne ausüben. (F. P. 905 430 vom 29/12. 1941, ausg. 4/12. 1945. Holl. Prior. 16/12. 1940 u. 27/10. 1941.) 805.7285

**Marylanvertrieb Wilhelm Dette**, Deutschland, *Hautcreme*. Zur Verhinderung des Flüssigwerdens von Hautcremes, deren  $pH$ -Wert durch Zusatz von organ. Säuren dem der Haut (etwa 6,0) angeglichen worden ist, wird der Creme eine geringe Menge *Adipinsäure* (etwa 0,3—0,5%) zusammen mit etwas *Chlornatrium* (0,5—0,8%) zugesetzt. Die Cremes sind dann monatelang unverändert haltbar ohne Neigung zur Verflüssigung. Eine erfindungsgemäße Creme enthält z. B. 5 (Teile) Wollfett, 18 Cetylalkohol, 2 Stearinsäure, 4 Olivenöl, 0,5 Adipinsäure, 0,7 NaCl, 0,8 p-Oxybenzoesäuremethylester, 1 Parfüm u. 68 Wasser. (F. P. 905 422 vom 27/6. 1944, ausg. 4/12. 1945. D. Prior. 15/2. 1943.) 805.7285

**Henri Neyrat**, Frankreich, *Auf Haut und Haar einwirkende Produkte*. Als Mittel gegen Haarausfall u. Runzelbildg. der Haut werden als Zusatz zu Salben, Waschmitteln usw. Aminogruppen enthaltende Säuren, wie Glykokoll oder Cystin allein oder kondensiert mit Aldehyden, wie Formaldehyd, u. neutralisiert mit Basen verschiedenster Art empfohlen. — Man läßt 75 (g) Glykokoll gelöst in 500 W. mit 75 ccm 40%ig. Formaldehyd (I) 48 Stdn. stehen, neutralisiert mit einer Base u. verwendet das erhaltene Prod. entweder nach geeigneter Verdünnung oder vermischt mit einer Creme. — Ein Gemisch von 75 ccm I u. 500 W. versetzt man mit 120 Cystin u. 1 Mol. einer Base, z. B. Pilocarpin. Nach 48 Stdn. erhält man ein Prod., das wie oben beschrieben verwendet werden kann. (F. P. 905 492 vom 12/2. 1944, ausg. 5/12. 1945.) 818.7285

## XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

**F. T. Rosser**, *Konservierung von Eiern*. II. *Oberflächenverunreinigung an Eierschalen in Beziehung zum Verderben*. (I. vgl. *Canad. J. Res.*, Sect. D 20. [1942.] 57). Das Eintauchen der Eier in  $H_2O_2$  vor der Lagerung erniedrigt die anfänglichen Bakterien- u. Schimmeldahlen bedeutend. Wurden aber die Poren durch Öl verschlossen, so war bei den unbehandelten u. bei den in  $H_2O_2$  getauchten Eiern die Haltbarkeit bei 6-wöchiger Lagerung unter ungünstigen Bedingungen herabgesetzt. Bes. war das äußere Schimmelwachstum begünstigt. Die bemerkenswerten Unterschiede zwischen der Haltbarkeit von Eiern, die direkt vom Produzenten stammen (niedrige Zahlen), Markteiern (mittlere Zahlen) sowie von vor der Einlagerung künstlich verunreinigten Eiern (hohe Zahlen) beweisen, daß das Ausmaß der Schalenverunreinigung eine große Rolle beim inneren Verderben der Eier spielt. (*Canad. J. Res.*, Sect. D 20. 291—96. Okt. 1942. Ottawa, National Research Laboratories.) 168.7754

**E. J. Reedman** und **J. W. Hopkins**, *Konservierung von Eiern*. III. *Untersuchungen über die Wirkung von Ölbehandlung und Verpackung in Transportsäcke auf die Konser-*

*vierung von Schaleneiern unter ungünstigen Bedingungen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Unter den gewählten Arbeitsbedingungen (6-Wochen-Lagerung bei 21° u. 96% rel. Feuchtigkeit) ergab sich, daß das Öl der Eier einen günstigen Einfl. auf ihre Haltbarkeit hatte, das Verpacken der gefüllten Eierschachteln in Transportbeutel dagegen einen ungünstigen. Würden aber beide Bedingungen vereinigt u. Eierschachteln mit geölten Eiern in Transportbeuteln gelagert, so wären die Verluste durch Verderben im Eiinneren u. durch starke äußere Schimmelbildg. sehr stark verzögert. Die Schimmelbildg. war im Innern der Schachteln stärker als in der oberen u. unteren Lage u. an den Seiten. Auch die inneren Fehler der Eier waren im Inneren der Schachteln häufiger als am Rand. (Canad. J. Res., Sect. D 20. 297—305. Okt. 1942.) 168.7754

**N. E. Gibbons, C. O. Fulton und J. W. Hopkins, Konservierung von Eiern.** IV. Lagerung von geölten und in Beutel verpackten Eiern unter konstanten und wechselnden Temperaturen und Feuchtigkeiten. (III. vgl. vorst. Ref.) Unbehandelte, geölte u. in Transportbeutel verpackte Eier wurden 6 Wochen lang bei Temp. von 15—27° u. 70—95% relativer Feuchtigkeit gelagert. Das Verderben war bei 18° (24°) u. 95% (70%) relativer Feuchtigkeit am geringsten. Innerhalb ziemlich weiter Grenzen war die Entwicklung von Mikroben mehr von den Lagerbedingungen als von der Menge der bei Beginn der Lagerung vorhandenen Infektion abhängig. Alle geölten u. in Beutel verpackten Eier waren nach dem Lagern in besserem physikal. Zustand als die unbehandelten. Sie hatten kleinere Luftblasen, freiere Dotter u. weniger ausgeprägte Dotterschäden. Verschiedenheiten von Temp. u. Feuchtigkeit innerhalb der Schachteln bewirkten ebenfalls Unterschiede im Verderben. (Canad. J. Res., Sect. D 20. 306—19. Okt. 1942.) 168.7754

**Jiří Doležálek, Ist Milch, die einen Fettgehalt unter 3% zeigt, verfälscht?** Unterss. der verschied. Ursachen für niederen Fettgeh. führen zu der Erkenntnis, daß ein Fettgeh. unter 3% auch auf natürliche Weise vorkommen kann. Verschied. Methoden zur eindeutigen Feststellung gepanschter Milch. (Mlékařské Listy 37. 65—66. 16/3. 1945.) 259.7756

**Josef Šiman, Die Molke und ihre Verwertung.** Zusammenfassung über: direkte Verwertung von Molke (I) (Qualität, Futterbereitung), Verwendung der eingedickten I u. Prodd. daraus für Futterzwecke, das Eindicken, Trocken-I, Erzeugnisse aus eingedickter I, die Eiweißstoffe der I als Futter, deren Ausscheidung durch Erhitzen, Fällung u. Haltbarmachung durch Chemikalien, I in der Kosmetik u. im Gesundheitswesen. (Mlékařské Listy 36. 16—18. 21/1. 1944; 52—54. 3/3. 1944; 85—87. 14/4. 1944; 99—101. 28/4. 1944; 129—32. 9/6. 1944. Prag, Milchwissenschafts-Inst.) 259.7756

**Josef Šiman, Die Molke und ihre Verwertung.** (Vgl. vorst. Ref.) Ursprüngliche Verwendungsmethoden der Bestandteile in Molke (I) für die menschliche Ernährung. Buttererzeugung aus I, ihre Eigenschaften. I-Käse, Eigg., Milchsäure, Raffination, Erzeugung der Milchsäure. Bier-, Spirit-, Essigerzeugung. Alkohol. u. alkoholfreie Getränke (Limonaden) aus I. — Umfangreiche Literaturangaben. (Mlékařské Listy 36. 169—70. 4/8. 1944; 181—83. 18/8. 1944; 209—11. 29/9. 1944; 223—25. 13/10. 1944; 242—44. 10/11. 1944; 255—56. 24/11. 1944. Prag, Milchwissenschafts-Inst.) 259.7756

**Josef Šiman, Die Molke und ihre Verwertung.** (Vgl. vorst. Ref.) Das Eindicken der Molke (I) für Zwecke der menschlichen Ernährung: Anforderungen an Aussehen, Farbe, Geruch, Geschmack u. Konsistenz; analyt. Grenzwerte. Marmeladeherst., Karamelisierung der I-Paste, künstliche Schlagsahne aus I. I-Creme, Trocken-I; Herst., Eigg. u. Verwendung als Eiersatzprodd. wie „Milei“ usw. — Literatur. (Mlékařské Listy 37. 13—14. 19/1. 1945; 26—28. 2/2. 1945; 52—54. 2/3. 1945; 62—63. 16/3. 1945. Prag, Milchwissenschafts-Inst.) 259.7756

**Jaroslav Mašek, Durch Torula aufgequollener Emmentaler Käse.** Unterss. im Falle eines verdorbenen Emmentaler Käses ergaben, daß sein Ansatz der Gärkultur einige Torulastämme hinzugekommen waren, die nur zur Kefir- u. Yoghurtherst. geeignet sind. (Mlékařské Listy 36. 234—36. 27/10. 1944. Tabor, Madeta-Zentrallabor.) 259.7760

**J. Mašek, Drei Bemerkungen über den mageren Emmentaler Käse.** (Vgl. vorst. Ref.) Beschreibung einiger Fehler bei der Erzeugung von Emmentaler Käse, die mit Gewißheit geklärt wurden. 1. das Treiben, 2. unvollkommene Gärung, 3. Schäumen bei der Herst. der Gärkultur. (Mlékařské Listy 37. 15. 19/1. 1945.) 259.7760

**František Žlábek, Die Bedeutung der mineralischen Futtermittel bei der Aufzucht von Melkvieh.** Der Mineralstoffwechsel des Viehs. Ausscheidung lebenswichtiger Stoffe durch die Milch. Fütterung im Winter; Futterwert verschied. Heuarten; es enthalten pro kg: gutes Wiesenheu 10,5 (g CaO) u. 3,5 (g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); saures Wiesenheu 0,4; 1,4; Kleeheu 15,0; 6,0; Kleeheu (zu Beginn der Blüte getrocknet) 23,0; 10,0; Luzernekleehheu 14,4; 5,4;

Luzernekleehheu (zu Beginn der Blüte getrocknet) 25,2; 6,5. Ratschläge zur Fütterung für Züchter. (Mlékařské Listy 36. 28—29. 4/2. 1944. Prag, Milchforschungs-Inst.) 259.7790

František Žlábek, *Bedeutung der Gefrierpunktsbestimmung der Milch für die Beurteilung ihrer Verfälschung*. Die Verfälschung der Milch durch Wasserzugabe wird meist durch die verkürzte Milchanalyse (D., Fett- u. Trockensubstanzgeh.) festgestellt. Nachteile der Meth.; die Gefrierpunktsbestimmung (I) ist eine der sichersten Methoden zur Erkennung gepanschter Milch. Beschreibung von I nach BECKMANN (für Serienbest. modifiziert nach GANGEL u. JESCHKI), Einfl. des Säuregrades, von Konservierungsmitteln u. des Milchezuckers. Das Kochen der Milch beeinflusst den E. nicht oder nur sehr wenig (geringe Erhöhung). (Mlékařské Listy 36. 37—39. 18/2. 1944.) 259.7848

Harry A. Noyes, Watertown, Mass., V.St.A., *Konservierung von frischen Äpfeln*. Die Früchte werden in Stücke geschnitten u. sofort, ehe sich die Schnittflächen verfärben, bei n. Temp. in eine 3—5% ig. NaCl-Lsg. eingetaucht, der etwas Fruchtsäure zugesetzt werden kann. Die Stücke werden dann in eine etwas stärkere Salzlsg. gebracht u. darin 15 Min lang einem Vakuum von nicht mehr als 24 in. Hg ausgesetzt, um jede Spur von Luft aus den Poren zu vertreiben u. die Salzlsg. eindringen zu lassen. Man nimmt die Stücke dann heraus, läßt sie abtropfen u. besprüht sie mit einer Zuckerlsg. von 17° F, die einen F. von 15° F u. eine Viscosität von 65 cP. bei 17° F hat, u. zwar so lange, bis sie durch u. durch gefroren sind. Sie werden dann noch einige Zeit mit Kaltluft angeblasen u. bis zum Verbrauch im gefrorenen Zustande aufbewahrt. (A. P. 2 443 866 vom 3/9. 1943, ausg. 22/6. 1946.) 805.7689

Eugène François Agier, Marseille, Frankreich, *Gleichzeitige Gewinnung von Kaffee-Ersatz und von Ölen*. Ölhaltige Samen, z. B. *Sojabohnen, Erd- u. Cocosnüsse*, werden geröstet u. dann das darin enthaltene Öl durch Pressung oder Extraktion gewonnen. Die Rückstände werden als Kaffee-Ersatz, gegebenenfalls unter Zusatz von Bohnenkaffee, verwendet. Die Röstung verbessert die Qualität des Öls, bes. hinsichtlich des Aromas. (F. P. 900 657 vom 19/8. 1943, ausg. 5/7. 1945.) 805.7723

Yves Justeau, Frankreich, *Verwertung verdorbener Eier*. Für den menschlichen Genuß nicht mehr geeignete Eier werden mit einer solchen Menge NaOH erhitzt, daß noch keine Koagulation der Proteide u. keine Emulsionsbildg. stattfindet. Hierzu sind etwa 1,5 g NaOH für 1 Ei nötig; die Konz. der verwendeten Lsg. soll 37,5 g NaOH im Liter betragen. Es entsteht dabei eine undurchsichtige grünliche Lsg., aus der sich nach 18—24 Stdn. ein grüner Nd. absetzt, den man abfiltriert u. mit NaOH zu einer Seife verkocht. Die verbleibende grünliche Lsg., die in der Durchsicht Caramelfarbe zeigt, gibt beim Eintrocknen in dünner Schicht einen klar durchsichtigen, glänzenden Film, der nur in Säuren, jedoch nicht durch Wärme koagulierbar u. teilweise in A. lösl. ist; F. etwa 30°. Durch Zusatz von Oxydationsmitteln kann der leichte S-Ceruch beseitigt u. die Farbe etwas aufgehellt werden. Die Lsg. wird eingedampft, bis sich die festen Bestandteile in Form einer Paste oder von Schuppen abscheiden. Das Endprod. ist in seinem Eigg. grundverschieden von dem, das man durch die Behandlung von Albumin mit NaOH erhält. Es kann als Emulgator, Seifenzusatz, als Textilhilfs- u. Lederpflegemittel sowie als Schutzüberzug auf Früchten (an Stelle von Paraffin bzw. Wasserglas) verwendet werden. (F. P. 897 632 vom 20/4. 1943, ausg. 27/3. 1945.) 805.7755

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

Établissements Charles Wattinne, S. A., Frankreich, *Reinigung von Wollfett*. Um rohes, stark saures Wollfett für die *Lanolinherst.* brauchbar zu machen, wird es vor der üblichen Bleichung u. Neutralisation in saurem Zustande mit starken Oxydationsmitteln behandelt, wobei die Metallseifen, Amine, Farb- u. Geruchsstoffe zerstört werden. Man verwendet dazu Lsgg. von *Hypochloriten, Chloraten, Perboraten, Percarbonaten, Nitraten* usw., erhitzt zum Kochen u. dekantiert das oben schwimmende Fett. Hierin wird dann die Gesamtsäure (Fettsäuren u. anhaftende Mineralsäuren) neutralisiert, u. die verseiften u. neutralen Anteile werden durch Zentrifugieren getrennt, wobei der Zusatz geringer Mengen wasserlösl. Erdalkalisalze günstig ist. Das Endprod. ist neutral u. fast farb- u. geruchlos, so daß es zur *Lanolinherst.* verwendbar ist. Ebenso sind die als Nebenprod. gewonnenen fettsauren Salze durch die oxydierende Vorbehandlung so rein, daß sie ohne weitere Behandlung in der Textil- u. kosmet. Industrie verwendet werden können. (F. P. 902 940 vom 22/10. 1943, ausg. 17/9. 1945.) 805.7901

**Émile André und Germaine Martin**, Frankreich, *Zerlegung und Raffination von pflanzlichen fetten Ölen* in solche Bestandteile, welche im Hinblick auf ihre Löslichkeit in Aceton verschied. sind. Z. B. wird *Leinöl* in ein lecithinreiches Öl u. in ein lecithinarmes Öl zerlegt. *Rapsöl* liefert nach mehrmaligem Ausziehen mit Aceton eine geringe Menge eines trocknenden Ölgemisches u. ein lecithin- bzw. phosphatidreiches Öl, welches bes. für die Margarineherst. brauchbar ist. *Sojaöl* liefert bei der Behandlung mit Aceton ein *lecithinreiches Öl*. Nach drei aufeinanderfolgenden Behandlungen mit Aceton bleibt ein Rückstand übrig, in welchem sich das in dem Sojaöl enthaltene Lecithin angereichert hat. In dem Rückstand sind z. B. 8% Lecithin enthalten. Er wird für die Margarineherst. verwendet. — In gewissen Fällen ist es vorteilhaft, der Acetonlsg. ca. 1—2% W. zuzusetzen, um die weniger lösl. Anteile dadurch abzuscheiden. (F. P. 911 371 vom 9/6. 1945, ausg. 5/7. 1946.) 808.7901

**Charles Dubois**, Frankreich, *Herstellung halbfester Seifen*. Seifen für die Wäsche- reini- gung, die 60% Fettsäuren aus Cocosöl, Talg usw. sowie 15% Harze enthalten u. auf n. Wege hergestellt sind, werden zu einer hochviscosen warmen Emulsion verarbeitet u. dann mit der Hälfte ihres Gewichts eines Gels einer organ. Verb. gemischt. Hierzu verwendet man z. B. ein Gemisch aus 8% Tylose, 2% NaOH von 40° Bé u. 90% W.; gleichzeitig mit diesem Gel können auch Füllstoffe zugesetzt werden, man verwendet dann z. B. ein Gemisch von folgender Zus.: 100 (Teile) Tylosegel, wie oben, 50 Kaolin, 25 Talkum u. 25 Ton. Durch Zusatz von Farbstoffen u. Parfüms kann man in der gleichen Weise auch gestreckte halbweiche Toiletteseifen herstellen. (F. P. 897 372 vom 20/8. 1943, ausg. 20/3. 1945.) 805.7907

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Lösungsmittel enthaltende Seifen* erhält man durch Zugabe von Hexahydrobenzylalkohol (I), seinen Homologen oder mehreren dieser Verb. zu Seifen oder Seifenersatzmitteln. Die Zugabe erfolgt in Mengen von 0,5—50, im allg. 5—25%. Die zur Verwendung kommenden Seifen sind in erster Linie die Alkalisalze von Fettsäuren. Als Seifenersatzmittel verwendet man Fettalkohol- sulfonate, die durch Einw. von SO<sub>2</sub> u. Cl<sub>2</sub> auf Paraffin-KW-stoffe erhaltenen Prodd., die wasserlösl. quaternären N-Verb. mit hochmol. Alkylresten usw. — I u. seine Homo- logen verleihen den Seifen eine ausgezeichnete Plastizität u. einen angenehmen frischen Geruch. Ohne die anderen Eigg. der Seife, bes. die Schaumkraft, nachteilig zu beeinflussen, erhöhen sie das Reinigungsvermögen der mit ihnen versetzten Seifen. Die wss. Lsgg. der I enthaltenden Seifen kann man noch mit anderen Lösungsmitteln versetzen, z. B. mit KW-stoffen, wie Tetrahydronaphthalin oder Dekahydronaphthalin, mit halogenierten KW-stoffen oder Alkoholen, wie Cyclohexanol oder Methylcyclohexanol. (F. P. 902 029 vom 17/2. 1944, ausg. 16/8. 1945. D. Prior. 20/2. 1943.) 813.7907

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Glycerin*. Die Unzuträglichkeiten, die sich bei der bisher üblichen Aufarbeitung von Glycerinmono- chlo- hydrin (I) durch Verseifen mit alkal. Mitteln dadurch ergaben, daß das entstandene Alkali- chlorid schwer abzutrennen war u. durch längeres Erhitzen Ausbeuteverluste durch Bldg. von Polyglycerinen auftraten, können dadurch vermieden werden, daß man das I durch Einw. von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden in wss. Lsg. in Glycid (II) überführt, dieses II durch Wasserdampfdest. abtreibt u. das im Destillat befindliche II in üblicher Weise durch Hydrolyse in Glycerin umwandelt. — Ein Gemisch von 110 (Gewichtsteilen) I u. 100 W. erwärmt man unter Rühren auf ca. 80°, versetzt langsam mit einer Lsg. von 40 NaOH in 100 W. u. dest. in dem Maße, wie man diese Lsg. zugebt, unter einem Druck von 14 mm Hg das gebildete II mit Wasserdampf ab. Das Destillat erhitzt man dann 2 Stdn. bei 120° im Autoklav, konz., dest. den viscosen u. farblosen Rückstand unter vermindertem Druck u. erhält Glycerin in bemerkenswerter Ausbeute. (F. P. 903 256 vom 7/4. 1944, ausg. 28/9. 1945. D. Prior. 20/3. 1941.) 813.7911

**Georges Ferdinand Gautier**, Frankreich, *Trocknung von Ton*. Die als Seifenfüllmittel verwendeten, z. B. unter dem Namen *Pyrophyllite* bekannten Tone müssen so getrocknet werden, daß nur das physikal. gebundene u. nicht auch das chem. gebundene, sogenannte Konstitutionswasser, weggeht. Dies wird in einem bes. dafür konstruierten, gasbeheizten Drehrohrofen (3 Abb.) ausgeführt, der geneigt u. im Innern mit Rührvorr. versehen ist. Das Material wird oben eingeführt u. unten mit einem solchen Trockenheitsgrad entnommen, daß es die Maschen eines Siebes Nr. 300 (11700 Maschen auf 1 qcm) glatt passiert, ohne sie zu verschmieren. Die anzuwendende Temp. ist für jede Sorte Roh- material auszuprobieren u. ist hauptsächlich vom Geh. an W. u. SiO<sub>2</sub> abhängig. (F. P. 898 236 vom 22/9. 1943, ausg. 13/4. 1945.) 805.7915

**Henkel & Co. G. m. b. H.**, Deutschland, *Mittel zum Einweichen und Waschen von Textilien und zum Enthärten von Wasser*, bestehend aus Alkalicarbonaten, Ca-Carbonat

in Form von Calcit sowie aus geringen Zusätzen von wasserlösli. Verbb. des Al, Ti, Sn oder dreiwertigen Cr u. gegebenenfalls von Alkalisilicaten. — Nach den Beispielen werden innig gemischt 1,5 (Gewichtsteile) calciniertes Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (I), 1,6 Na-Aluminat (100% NaAlO<sub>2</sub>), 93,4 Calcit, — oder 5 (Gewichtsteile) Calcit, 2 Na-Stannat (Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·3 H<sub>2</sub>O), 93 I, — oder 5 (Gewichtsteile) Calcit, 3,3 KCr-Alaun KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12 H<sub>2</sub>O u. 91,7 I. (F. P. 891 625 vom 2/3. 1943, ausg. 13/3. 1944. D. Prior. 2/3. 1942.) 808.7919

### XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunststoffe usw.

**J. G. Evans, Die Zukunft des Ausrüstens.** Behandelt wird das Problem des Ausrüstens von Textilien bes. im Hinblick auf die Verarbeitung neuer künstlicher Fasern. Erwähnt werden außer den Ausrüstungsmitteln wie künstliche Harze aller Art u. Cellulosederiv. auch Weichmache-, Gleit- u. Färbereihilfsmittel. (Silk and Rayon 17, 550—51. Sept. 1943.) 138.7960

—, *Untersuchungen zur Verbesserung der Harnstoff-Formaldehydharzausrüstung.* Es wird ein neues Verf. von CURTIUS u. dessen Durchführung eingehend beschrieben, welches versucht, die Einlagerung von Harnstoff-Formaldehydkunstharzen mit einem Formalisierungsvorgang der Cellulose zu vereinen u. mit den alten Verss. zur Einlagerung von Harnstoff-CH<sub>2</sub>O-Substanzen (Tootal Brothers, I. G. Farben), die mit dimethylolharnstoffhaltigen Vorkondensationsprodd. (Kaurit KF, Kaurit WF 110) arbeiten, verglichen. Auf die Vor- u. Nachteile des Verf. wird hingewiesen. (Allg. Text.-Z. 2, 180—81. 10/6. 1944.) 138.7960

—, *Über die Handschuhstoff-Ausrüstung.* Lederimitationen werden fast ausschließlich aus gewirkten Baumwolle- oder Kunstseideerzeugnissen hergestellt. Der abgekochte Trikotstoff wird ohne Spannung mit einer 28—32° Bé starken Lauge behandelt, wobei starke Schrumpfung eintritt. Das lederartige Aussehen erhält der Stoff nach dem Färben u. Trocknen durch Schleifen. Je nach Art der Imitation erfährt das Material eine Spezialbehandlung. Die beim Färben auftretenden Schwierigkeiten werden besprochen. (Allg. Text.-Z. 2, 176—80. 10/6. 1944.) 138.7960

—, *Das Kalandern von Baumwoll- und Kunstseidengeweben.* Allg. Ausführungen. (Silk and Rayon 17, 798. 818. Nov. 1943.) 138.7960

**W. Lord, Gewebe zum Dichtmachen mittels Kautschuk.** II. Mitt. Gewebearten, Erfordernisse und Verfahren zur Herstellung. (Text. Manufacturer 69, 256—58. 263. Juni 1943.) 138.7964

**J. Warwicke, Gasdichtes Gewebe.** Zur Herst. von gasdichten Geweben für Ballonhüllen usw. wird das Rohgewebe nacheinander mit mehreren Schichten verschied. zusammengesetzten Mischungen von Latex u. Viscose überzogen. Das erhaltene gasdichte Gewebe ist von großer Biegsamkeit u. Haltbarkeit, u. der Grad der Undurchlässigkeit entspricht dem von Goldschlägerhäutchen. (Text. Colorist 62, 454. 492. Juli 1940.) 140.7966

**Samuel Lenher, Neue Arbeitsweisen beim Appretieren von Baumwolle.** Kurzer gesichtlicher Rückblick über die Baumwollausrüstung in den letzten 25 Jahren. Besprochen werden synthet. Reinigungs- u. oberflächenakt. Mittel u. Färbereihilfsmittel (Fettalkoholsulfonate, sulfonierte Öle, quaternäre Ammoniumverbb.) sowie Harze auf Harnstoff-Formaldehyd-Basis u. Methacrylharze, ferner wird auf das wasser- u. feuerbeständige Ausrüsten (Ammoniumsulfamat) von Geweben sowie auf ein kontinuierliches Bleichverf. für Baumwollstrickware unter Verwendung von Peroxyd hingewiesen. Behandelt werden auch die Herst. einer beständigen *Organdyappretur*, ein Verf. zur Vermeidung des Einlaufens von Baumwollgeweben u. die Frage der Vermeidung des Stockigwerdens. (Text. Colorist 62, 519—521. Aug. 1940.) 140.7970

**T. F. Heyes, Durch Alkalien verursachte Schäden.** Vf. berichtet an Hand von Beispielen aus der Praxis über Schädigungen von Geweben, bes. Wollgeweben, die oft bis zur völligen Zerstörung des Gewebes führen können, verursacht durch Waschen mit Waschmitteln, die Alkalihydroxyd oder Alkalisalze schwacher Säuren, wie Alkalicarbonat oder -silicat, enthalten. Bei Färbungen auf Wolle wird bemerkt, daß, wenn beim Waschen von mit Säurefarbstoffen gefärbter Wolle freies Alkali zugegen ist, der Farbstoff stark ausblutet u. oft unegale Färbungen erhalten werden. Nach dem Waschen erhaltene weiße Flecken auf dem gefärbten Gewebe werden durch das Aufstreuen von festem Na-Carbonat auf das Gewebe während des Einbringens in das heiße W. verursacht. Bei Chromfarbstoffen ist bei Mischungen von schwarzem mit weißem Garn oft ein gelblicher Schein beim weißen



Garn festzustellen. Diese Verfärbung wird durch im schwarzen Teil des Garns zurückgebliebenes Alkali verursacht, das Verunreinigungen im Schwarz in den weißen Teil übergehen läßt. Dieser Fehler kann durch saure Red. (Hydrosulfit, Bisulfit) beseitigt werden. (Text. Colorist 62. 174—75. März 1940.) 140.7992

—, *Bleichen von Garnen und Geweben aus Wolle*. Kurze Ausführungen über das Bleichen in früherer Zeit. Nach dem jetzt üblichen Verf. bleicht man mit 2—3vol.-%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in geeigneten Gefäßen unter Zugabe von genügend Na-Silicat bei einem p<sub>H</sub>-Wert bis ca. 9. Die Bleichfl. kann erneut verwendet werden. Hinweise über die Weiterbehandlung des Bleichgutes werden gegeben. Eingegangen wird bei 50°, Dauer mindestens 4 Stunden. Die Wolle muß vor dem Bleichen gründlich gereinigt werden u. wird dicht geschichtet in das Bleichbad eingebracht. Metall. Verunreinigungen, bes. Cu u. Fe, dürfen nicht zugegen sein. Das Weiß des gebleichten Prod. hat einen rötlichen Schimmer. Soll das Prod. ungefärbt als rein weiße Ware Verwendung finden, so wird es anschließend in Ggw. von SO<sub>2</sub> gedämpft. (Text. Colorist 62. 549—50. Aug. 1940.) 140.7992

—, *Fortschritt in der Nylonfaserherstellung weist auf neue, vielleicht bessere Faserabarten hin*. Kurzer, zusammenfassender Überblick über *Nylon* (Polyamide, Superpolyamide) als Ausgangsmaterial für die Faserherstellung. Hingewiesen wird auf die Bedeutung des Mol.-Gew. u. auf die Möglichkeit des Einbaues weiterer Verbb., vor allem mit funktionellen Gruppen, in das Kettensystem. (Silk and Rayon 18. 544—46. 548. Mai 1944.) 138.8052

—, *Standardmethode für die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Kupfer und Mangan in Textilien*. Die von der AMER. SOC. FOR TESTING MATERIALS mit der Bezeichnung D 377 herausgebrachten Vorschriften sind auf Textilien anwendbar, deren Geh. an Cu u. Mn geringer ist als 0,01%. Das Muster (zweckmäßig 10 g, jedoch nicht weniger als 1 g) wird vorsichtig zuletzt unter Zugabe von 5 Tropfen konz. HNO<sub>3</sub> (D.<sup>20</sup> 1,42) u. 1 Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D.<sup>20</sup> 1,84) verascht. — Zur Cu-Best. wird die Asche mit 10 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgenommen, erhitzt, mit 75 ccm dest. W. u. wenigen Tropfen konz. HNO<sub>3</sub> versetzt, gekocht u. mit H<sub>2</sub>S behandelt. Die Lsg. wird in einer Glassinternutsche abgesaugt u. der Nd. mit dest. W., das mit Essigsäure angesäuert u. mit H<sub>2</sub>S gesätt. ist, gewaschen, bis kein Fe mehr in den Waschwässern nachweisbar ist. Man behandelt dann mit rauchender HNO<sub>3</sub>, wäscht gründlich, dampft die erhaltene Lsg. zur Trockne ein, erhitzt, bis sich keine Säuredämpfe mehr entwickeln, nimmt den Rückstand mit wenig dest. W. auf u. verd. auf 100 ccm. Die colorimetr. Best. erfolgt in üblicher Weise gegen Standardlsgg., die mit Elektrolytkupfer oder CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O hergestellt worden sind (1 ccm = 0,00001 g), u. mit diäthylthiocarbaminsaurem Na (1 g in 1 Liter W. gelöst) als Reagens. — Zur Mn-Best. wird die Asche mit 15 ccm 85%ig. Phosphorsäure, 5 ccm konz. HNO<sub>3</sub> u. 20 ccm dest. W. versetzt, 30 Min. vorsichtig gekocht, auf 50 ccm verd., filtriert u. mit dest. W. gewaschen. Das Filtrat wird auf 100 ccm aufgefüllt, mit 0,5 g Kaliumperjodat versetzt u. 1 Min. gekocht. Man läßt 5—10 Min. in der Hitze stehen, kühlt ab u. füllt wieder mit 1% Kaliumperjodat enthaltender 8%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 100 ccm auf. Die große Empfindlichkeit der Permanganatlg. gegen reduzierende Einflüsse ist zu berücksichtigen. Colorimetriert wird gegen eine Standardlsg. aus reinem Mangansalz. (Text. Colorist 62. 554—55. Aug. 1940.) 140.8095

**Maschinenfabrik Imperial, G. m. b. H., Deutschland, Behandlung von Textilien in langen Bahnen**. Gewebe aus Stoffen, die sich in feuchtem Zustande leicht dehnen oder bei der Trocknung stark schrumpfen, z. B. solche aus synthet. Fasern, werden während ihrer Behandlung durch Gase oder Dämpfe zwecks Trocknung, Imprägnierung usw. über die Sprossen von leiterähn. Vorr. in Falten gehängt u. der Gasstrom dagegen geblasen, so daß die Falten segelartig aufgebläht werden u. das Eigengewicht der Stoffe möglichst wenig zur Wrkg. kommt. (F. P. 902 911 vom 23/3. 1944, ausg. 17/9. 1945. D. Prior. 16/3. 1944.) 805.7953

\* **N. B. Fedorowa, I. I. Jakimow und Z. F. Toropowa, Schlichten von Kettgarn**. Man sättigt Kettgarn mit einer Seifenemulsion aus Wachs, Fett oder einer ähnlichen Substanz u. behandelt es alsdann mit einer Lsg. eines unlösl. Seifen bildenden Metallsalzes, z. B. eines Calciumsalzes. Die Härte des Gewebes kann man durch Zusatz von Leim, Harz oder einer ähnlichen Substanz zur Salzlsg. erhöhen. (Russ. P. 64 996, ausg. 31/8. 1945.) 812.7959

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Weichmacher für Textilien**. Als Weichmacher für Textilgut verwendet man gemäß Patent 895 277 Reaktionsgemische, die erhalten werden durch Erhitzen von Aminocarbonsäureestern aliphat. oder aromat.

Alkohole mit niedrigem Mol.-Gew. zusammen mit aliphat. Alkoholen mit hohem Mol.-Gew., deren C-Kette verzweigt oder durch Heteroatome unterbrochen sein kann. An Stelle solcher hochmol. Alkohole, die sich von natürlichen Fettsäuren ableiten, können nun auch synthet. hochmol. Alkohole Verwendung finden, die erhalten worden sind durch Anlagerung von H<sub>2</sub> u. CO an KW-stoffe mit zweifacher olefin. Bindung, u. zwar bes. solche Olefine, die sich durch katalyt. Hydrierung von C bilden. (F. P. 53 700 vom 29/8. 1944, ausg. 11/7. 1946. D. Prior. 30/6. 1943. Zus. zu F. P. 895 277.) 819.7959

\* **Canadian Industries Ltd.**, übert. von: **David J. Sullivan**, *Überziehen von Geweben*. Um klebrige Verb., wie solche aus Kunstharzen oder Cellulosederivv., auf ein Gewebe kalandern zu können, verleibt man den Verb. 0,5—5,0% Dibutylammoniumoleat ein. (Can. P. 438 031, ausg. 19/11. 1946.) 812.7961

\* **Richard Chemical Works**, übert. von: **Saul Kaplan**, *Emulsionen für auffallende Überzüge auf Geweben*. Öl-in-Wasser-Emulsionen, bes. für die Anwendung auf Kunstseide, bestehen aus einer dispersen Phase, die einen Monoester aus einem Glykol u. einer höhermol. Fettsäure mit 10—14 C-Atomen im Mol. enthält, u. einer fortlaufenden Phase, die ein wss. Mittel mit einem Schutzkoll., z. B. Gummi oder Gelatine, enthält. Mehrere Ausführungsbeispiele werden beschrieben. (Can. P. 432 698, ausg. 22/1. 1946.) 812.7961

\* **L. van Wijk**, *Wasserdichtes Gewebe*. Man imprägniert ein Gewebe mit Paraffin, Wachs oder dergleichen, z. B. mit 8 g Paraffin in 100 g Leichtbzn., u. löst dann seine Oberfläche in einer Lsg. von CuO in wss. NH<sub>3</sub> (Cuoxam). Man führt es alsdann sogleich durch HCl von 2° Bé bei einer Temp. von 30—35°, wobei die Cellulose auf der Faser niedergeschlagen u. das Kupfer aufgelöst wird. Dann wird das Gewebe gewaschen u. ein Überzug aus Kunstharz, z. B. aus 15 g Alkydharz in 100 g Leichtbzn., aufgebracht. Es läßt sich mit W. u. Seife reinigen u. ist vollkommen geschmeidig. (Holl. P. 57 434, ausg. 15/5. 1946.) 812.7965

\* **United States Rubber Co.**, *Flammsichere und wasserabstoßende Gewebe*. Man stellt ein leichtes, biegsames, flammsicheres u. wasserabweisendes Gewebe aus Asbestfasern u. einer Anzahl unentflammbar imprägnierter Fasern, z. B. Baumwollfasern, her, indem man auf das Gewebe ein flammsicheres, wasserunlös. anorgan. Oxyd niederschlägt, auf den Fasern eine wasserabstoßende Metallsäure ablagert u. das Gewebe alsdann, um die abgelagerte Seife zu schm. sowie das Oxyd auf den Fasern zu befestigen, ausreichend erhitzt. (E. P. 570 450, ausg. 6/7. 1945.) 812.7965

\* **John Knaggs**, *Flammsicher- und Wasserbeständigmachen von Faserstoff*. Flamm-sicheren u. wasserbeständigen Faserstoff stellt man her durch Imprägnieren des Faserstoffes mit wasserunlös. oder nur wenig lös. flammsicheren u. wasserbeständigen Substanzen, die in einem flüchtigen organ. Lösungsm. gelöst sind. Die flammsicher-machende Substanz besteht aus Tritolylphosphat oder Triphenylphosphat oder ähnlichen organ. Phosphaten mit oder ohne Zusatz von Amylborat oder einem ähnlichen organ. Borat oder aus einem Gemisch aus zwei oder mehreren derartigen Substanzen. Die wasserbeständige Substanz besteht aus einem wasserunlös. Metallsalz einer höhermol. Fettsäure, wie Aluminium- oder Calciumstearat oder -palmitat oder Bleilinoleat oder Calciumoleat, oder aus einem Gemisch aus zwei oder mehreren solcher Substanzen. (E. P. 575 028, ausg. 31/1. 1946.) 812.7965

\* **Wolsey Ltd. und Edward R. Trotman**, *Unschrumpfbarmachen von Wolle*. Ganz oder teilweise aus Wolle bestehender Stoff wird durch Behandeln mit einer Lsg. der gasförmigen Halogene Chlor oder Brom schrumpfbeständig gemacht, wobei das Lösungsm. aus einer organ. Fl. besteht, mit der Chlor oder Brom sich nicht umsetzen u. das keine schädliche Wrkg. auf Wolle ausübt. (E. P. 556 872, ausg. 26/10. 1943.) 812.7992

**Finishing Processes (Textiles) Ltd.**, *Behandeln von Wolle*. Es wird ein Verf. zum Behandeln von Wolle oder Wollwaren beschrieben, um diese gegen Verfilzen beständig zu machen, ohne daß sie ihre charakterist. natürlichen Eig. verlieren, nach welchem man das Gut mit einer Fl. behandelt, die wie folgt hergestellt wird: Man sättigt die verd. Lsg. eines Alkali- oder Erdalkalihypochlorites, z. B. von Na- oder Ca-Hypochlorit, von einer Hydroxylionenkonz. mit einem p<sub>H</sub>-Wert von höchstens 10,5, zweckmäßig von 9,0, u. vorzugsweise bei einer Temp. von höchstens 10° — während die Fl. sich in Ruhe oder Bewegung befindet — in Ggw. von Wolle oder (ungequollenen) Wollwaren mit einem Carbonsäureanhydrid in fl. gasförmigem, vorzugsweise aber in festem Zustande; zur schnelleren Verminderung der Hydroxylionenkonz. der Behandlungsfl. verwendet man hierbei eine geringe Menge eines gegenüber milden Oxydationsmitteln beständigen Kunstharzes mit austauschbarem Wasserstoff. Die Behandlungsfl. ist anfangs schwach alkal. wird jedoch nach u. nach schwach, aber deutlich sauer u. reagiert mit der Wolle in Ggw.

eines Überschusses von Carbonsäureanhydrid. Die Erfindung wird an Hand eines Ausführungsbeispiels ausführlich erläutert. (F. P. 915 972 vom 17/10. 1945, ausg. 22/11. 1946. E. Priorr. 1/7. u. 15/7. 1942, 2/3. u. 18/3. 1943.) 812.7993

\* **Dunlop Rubber Co. Ltd., John Rogerson und Frederick W. Warren, Behandeln von Filz.** Ein Erzeugnis, welches bes. für Sohlen leichter Fußbekleidung geeignet ist, stellt man her, indem man eine Schicht von verfilzten Fasern mit einer wss. Dispersion eines Gemisches aus einem teilweise polymerisierten Polyvinylharz u. einem Plastifizierungsmittel für völlig polymerisiertes Polyvinylharz imprägniert, den imprägnierten Stoff zwecks Entfernung der überschüssigen Dispersion abpreßt u. das Gemisch in dem so behandelten Stoff gelieren u. unter Anwendung von Hitze weiter polymerisieren läßt. (E. P. 575 264, ausg. 11/2. 1946.) 812.7993

**N. V. Ned. Fabriek van Bronswerken V/H Becht & Dyserinck, Holland, Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen von Holz** mit heißer Luft, gegebenenfalls unter Druck, wobei das Holz zunächst mit feuchter Luft erhitzt u. danach der Feuchtigkeitsgeh. der Heißluft allmählich herabgesetzt wird. Die Zuleitung der Luft wird durch einen Servomotor geregelt. Ebenso wird die relative Feuchtigkeit der Luft in der Trockenkammer mit der Steigerung der Temp. selbsttätig geregelt. (F. PP. 904 554 u. 904 555 beide vom 24/5. 1944, ausg. 9/11. 1945. Holl. Priorr. vom 30/4. u. 6/5. 1943.) 808.8011

**Bolidens Gruvaktiebolag, Schweden, Verfahren und Vorrichtung zum Imprägnieren von Holz** in einem beheizten Druckkessel. Dieser wird zunächst mit dem Holz gefüllt u. dann die Imprägnierfl. unter erhöhtem Druck eingepumpt. Danach wird der Druck in dem Kessel erhöht, um die Imprägnierfl. in das Holz hineinzudrücken. Nach einiger Zeit wird das Imprägnieröl aus dem Heizkessel abgelassen u. das Holz unter Vakuum gesetzt, so daß das Öl aus den Poren u. Hohlräumen durch die eingeschlossene Luft herausgedrückt wird. Auf diese Weise wird sehr stark an Imprägnieröl gespart, da die Hohlräume des Holzes nur teilweise mit Imprägnieröl gefüllt werden, während sonst das Öl gleichmäßig in dem Holz verteilt ist. — 2 Blatt Zeichnungen. (F. P. 904 605 vom 26/5. 1944, ausg. 12/11. 1945.) 808.8011

**Rudolf Lorenz, Deutschland, Herstellung und Anwendung von Imprägniermitteln für Papier, Pappe und anderes filziges Fasergut oder feinmaschige Gewebe.** Für die Imprägnierung von Papier, Pappe u. a. filzigem Fasergut, auch von feinmaschigen Geweben verwendet man Dispersionen fester neutraler Stoffe, die, als Trägerstoffe, mit dünnen Häutchen des eigentlichen Imprägniermittels überzogen sind. Dieses Überziehen, ein allseitiges Umkleiden des festen Stoffes, geschieht auf mechan. Wege, z. B. in Kreiselmischern, unter Verwendung von KW-stoffen, Fetten, Wachsen, Natur- u. Kunstharzen oder ihren Seifen, ferner von MM. mit hohem Mol.-Gew., plast. MM., Lacken u. a. ähnl. Stoffen. Dabei kann der feste Stoff als Pulver oder in faseriger Beschaffenheit vorliegen, wie es der Fall ist bei Ton, Holzmehl, Talk, Kaolin, Gips, BaSO<sub>4</sub>, leichtem Mineralweiß u. Asbest. Der eigentliche Imprägniervorgang erfolgt dann, wie üblich, z. B. in Walzenmühlen mit einem in seinem Kern festen Imprägniermittel. Dabei kann das Imprägniermittel in Form mehrerer Häutchen aufgebracht werden, was erforderlichenfalls unter Hinzunahme eines Bindemittels erfolgen kann, welches eine bessere Adhäsion des zu imprägnierenden Gutes mit dem Imprägniermittel vermittelt. Auf den hautartigen Überzug des Imprägniermittels kann man weitere Überzüge von Stoffen auftragen, die besondere Funktionen ausüben, z. B. eine bessere Diffusion vermitteln oder farbgebend sind oder auch mit den wesentlichen Bestandteilen des die Faser umkleidenden Imprägniermittels einen bes. fest an der Oberfläche des imprägnierten Gutes haftenden Nd. bilden. (F. P. 900 069 vom 23/11. 1943, ausg. 19/6. 1945. D. Priorr. 10/12. 1942 u. 7/5. 1943.) 819.8037

**Henry Kremer, England, Verbesserungen bei der Papierherstellung.** Man behandelt zunächst die Papiermasse mit einer eiweißhaltigen Lsg., erzeugt hierauf einen Nd. des Eiweißes in oder auf der Faser des Papierbreies u. läßt dann auf das mit Eiweiß überzogene oder imprägnierte Fasergut, solange es noch feucht ist, eine Lsg., Dispersion oder Emulsion eines in der Wärme härtbaren Harzes, z. B. ein Harz auf der Grundlage von Formaldehyd u. Phenol, Kresol, Resorcin, Harnstoff, Thioharnstoff oder Melamin, einwirken u. sich darauf absetzen. Schließlich stellt man aus der M. Papier her. Die Eiweißlsg. kann z. B. eine solche aus Blut, roten Blutkörperchen, getrocknetem, neuerlich gelöstem Blut oder aus Sojabohnen oder Casein sein. Das Fasergut kann auch aus Sägespänen, Holzabfällen, Stroh oder anderem cellulosehaltigem Material bestehen, auch andere organ. oder anorgan. Fasern natürlichen oder künstlichen Ursprungs kommen für das Verf. in Frage. Als Eiweißfällmittel wird mit Vorteil Ammoniumalun angewendet, auch kann das Eiweiß zusammen mit einem Härtungsmittel, z. B. ein Gemisch von NH<sub>4</sub>OH u. Paraformaldehyd, zur Einw. gebracht werden. Die Ausfällung des Harzes auf dem Fasergut erfolgt gleichfalls durch

Ammoniumalaun. — Man behandelt z. B. 45,360 kg Sägespäne oder Holzabfälle oder ein Gemisch davon mit 11,340 kg fl. Blut, dem man 390 g NH<sub>4</sub>OH (D. 0,92), 850 g Paraformaldehyd u. 11,340 kg W. zusetzt. Zu dem bluthaltigen Faserbrei gibt man hierauf 9,070 kg Phenolformaldehydharz (Stufe A u. 50% Festgeh.), 136,080 kg W. u. die zur Fällung des Harzes erforderliche Menge einer 10%ig. Ammoniumalaunlg.; schließlich bringt man den Faserbrei in Blattform u. trocknet das noch ca. 40—80% Feuchtigkeit enthaltende Material bei Temp. zwischen 137 u. 171°. Das blattförmige Material kann durch Einverleibung von Metalldrähten verstärkt werden, auch kann die eine Oberfläche oder beide des Blattes mit blattförmigem Metall oder mit Oberflächenverzierungen versehen werden. (F. P. 914 394 vom 11/9. 1945, ausg. 7/10. 1946. E. Prior. 23/4. u. 17/7. 1945.) 819.8031

\* Alfred Crustin, *Hartpapier*. Ein Papier vom Gewicht 12—26 lbs./sq. ft. wird in der üblichen Weise geleimt u. dann mit einem Überzug versehen, der ein trocknendes Öl, ein Lösungsm., ein SiO<sub>2</sub>-haltiges Füllmittel u., falls das Papier schwer brennbar sein soll, auch etwas Borax enthält. Das Mengenverhältnis der festen zu den gelösten Stoffen soll 1,5:1 betragen. (Can P. 432 220, ausg. 1/1. 1946.) 805.8031

\* Henry Dreyfus, *Cellulosegewinnung*. Aus Getreidestroh wird die Cellulose gewonnen, indem man das Rohmaterial zunächst mit einer verd. wss. Alkalilsg. bei Temp. über 100° vorbehandelt u. dann die Hauptumsetzung mit einer Lsg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ausführt. Hierbei soll die Menge des verwendeten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etwa 5—25% des Gewichts des Rohmaterials betragen. (E. P. 576 510, ausg. 8/4. 1946.) 805.8045

Zellstoffabrik Waldhof, Deutschland, *Herstellung von pentosanarmer Sulficellulose* unter gleichzeitiger Gewinnung von hochprozentigen Zuckerlsgg. durch Kochen von Holz mit Sulfatlauge unter allmählicher Steigerung der Temperatur. — *Buchenholzschnitzel* werden mit einer Säure, welche 6,5 (%) SO<sub>2</sub> u. 0,5 CaO enthält, zunächst 6 Stdn. bei 108°, darauf 3 Stdn. bei 120° u. 1½ Stde. bei 130° gekocht. Dabei werden 30,4% lösl. Zucker gebildet. Die erhaltene Cellulose enthält 91,1 (%)  $\alpha$ -Cellulose, 3,4 Pentosane u. 2,8 Gummisubstanzen. (F. P. 904 463 vom 19/5. 1944; ausg. 7/11. 1945. D. Prior. 28/5. 1943.) 808.8045

\* Henry Dreyfus, *Herstellung von Strohcellulose*. Das Stroh wird der Einw. einer wss. Lsg. eines heißen einwertigen Alkohols unterworfen, der bei n. Temp. fl. ist, u. dem eine geringe Menge einer Mineralsäure, z. B. HCl, zugesetzt ist. Man verwendet vorzugsweise A. in einer Konz. von 85%. Die Reaktionsbedingungen werden so geregelt, daß das Lignin dabei alkali-, jedoch nicht alkohollösl. wird. Anschließend wird das Reaktionsprod. mit Alkalien behandelt. (E. P. 576 785, ausg. 18/4. 1946.) 805.8045

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, *Herstellung einer aschearmen Cellulose* aus einjährigen Pflanzen, bes. Getreidestroh. Alkalifrei gewaschene Strohcellulose wird in ungebleichtem Zustand der Einw. einer Säure, bes. Salzsäure, aber auch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HF, ausgesetzt. Es wird eine Cellulose erhalten, die gut filtrierbare Viscose für die Kunstseidenherst. liefert. (F. P. 897 321 vom 18/8. 1943, ausg. 19/3. 1945. D. Prior. 17/11. 1942.) 819.8045

\* Walter L. Moore und Herbert D. Schmolka, *Herstellung von Alkalicellulose*. Zur Gewinnung des Alkalis für die Lsg. wird Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in einem Vakuum von 28,5—30 in. Hg auf 700—1200° F erhitzt, wobei der größte Teil der CO<sub>2</sub> abgespalten wird u. Na<sub>2</sub>O entsteht. Das Reaktionsprod. wird dann in der verbrauchten Alkalilauge gelöst. Gemische von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>O mit höherem Geh. an Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erhält man, wenn die Erhitzung bei 25 in. Hg-Druck auf 1000° F oder bei n. Druck auf 1800° F ausgeführt wird. (Aust. P. 120 455, ausg. 25/10. 1945.) 805.8047

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, *Herstellung von leicht filtrierbarer Viscose für die Kunstseidenfabrikation*. Die cellulosehaltigen Ausgangsstoffe, wie Holz u. Stroh, werden mit anorgan. oder organ. Säuren oder mit anderen sauren Lsgg., z. B. säurehaltigen Zellstoffablaugen, vorbehandelt u. dabei einer teilweisen Hydrolyse unterworfen. Unmittelbar darauf wird das Ausgangsmaterial in Cellulose u. diese weiter in eine leicht filtrierbare Viscose übergeführt. Durch die Vorbehandlung des Ausgangsmaterials mit Säure werden diejenigen Begleitsubstanzen hydrolysiert, welche die Viscose schwer filtrierbar machen. — 1000 kg trocknes Stroh werden mit 2800 Liter 0,5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 130° ca. 4 Stdn. behandelt. Nach Entfernung der sauren Hydrolysefl. wird das Cellulosematerial mit 2500 Liter Alkalilauge, welche 400 kg wirksames Alkali enthält, 2½ Stdn. bei 160° unter 6 at Druck gekocht, danach von der Lauge befreit, gewaschen u. mit Chlor gebleicht. Man erhält 271 kg Strohzellstoff mit 97%  $\alpha$ -Cellulose-Geh., 0,99% Holzgummi, 0,19% Aschengeh. u. einem Polymerisationsgrad von 730. Das weitgehend von W. befreite Cellulosematerial wird danach in Viscose übergeführt, welche leicht filtrierbar ist. (F. P. 893 899 vom 25/8. 1941, ausg. 8/11. 1944. D. Prior. 21/10. 1940.) 808.8049

\* **Heberlein & Co., Akt.-Ges., Wollähnliche Kunstseide.** Starkgezwirnte Kunstseidenfäden aus regenerierter Cellulose werden einer Behandlung mit kräftigen Quellungsmitteln, wie KOH oder NaOH, bei erhöhter Temp. unterworfen und darauf unter den Nullpunkt zurückgedreht. Schließlich behandelt man die Garne bei erhöhter Temp. und in Ggw. von sauren Katalysatoren mit Formaldehyd. (E. P. 572 140, ausg. 25/9. 1945.) 812.8051

\* **Robin H. K. Thomson, David Traill und Imperial Chemical Industries Ltd., Unlöslichgemachte naßgesponnene Eiweißfasern.** Man erhält koagulierte u. gehärtete Fasern aus pflanzlichem Globulin oder Casein von verbesserter Festigkeit nach E. P. 513 910 (C. 1940. II. 709) durch Weiterbehandeln des Gutes mit starkem wss. Formaldehyd bei einem  $pH$ -Wert von 8,6—10,4 (vorzugsweise von 9,0—10,0), während einer Zeitdauer von  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stde. Auch eine Behandlung der Fasern in lockerem Zustande erweist sich als wirksam. (E. P. 579 588, ausg. 8/8. 1946.) 812.8053

\* **Imperial Chemical Industries Ltd. und Raymond B. Richards, Herstellung elastischer Fäden aus Polyäthylen** (Mol.-Gew. 10000—30000) aus dem Schmelzfluß u. Strecken des gebildeten Fadens auf die doppelte Länge unter Verwendung einer dreimal größeren Aufwickel- als Abzugsgeschwindigkeit. Die Verfestigung des Fadens erfolgt während des Streckens in einer kalten Flüssigkeit. (E. P. 575 296, ausg. 12/2. 1946.) 812.8053

\* **E. I. du Pont de Nemours & Co., Lineare faserbildende Polymere.** Lineare faserbildende Polymere stellt man aus höher- als bifunktionellen Reaktionsteilnehmern durch Erhitzen her, bis man das Prod. zu fortlaufenden Fasern verformen kann. Man verwendet ein Gemisch aus im wesentlichen äquimol. Mengen eines Diamins mit einem mindestens 4 C-Atome langen Radikal u. einer Polycarbonsäure, nämlich einer Tricarbonsäure oder einer Tetracarbonsäure, wobei die Tricarbonsäure zwei Carbonsäuregruppen an benachbarten C-Atomen gebunden enthält u. die Tetracarbonsäure zwei Paare von Carbonsäuregruppen besitzt, deren einzelne Glieder an benachbarte C-Atome gebunden sind. Man erhitzt 5,28 Teile Tricarbonsäure u. 5,26 Teile  $H_2N \cdot (CH_2)_{10} \cdot NH_2$  in Abwesenheit von Sauerstoff 2 Stdn. lang bei 180—200° und dann 2 Stdn. lang unter vermindertem Druck u. erhält so ein Polyamid vom F. 65—70°. Auch beim Erhitzen von 1,6-Hexandiamin u. Adipinsäure in wss. Essigsäure bei 210° unter einem Druck von 250 lbs./sq. in (= 17,58 kg/qcm) während der ersten, bei 268° während der zweiten u. bei 275° unter Stickstoff während der dritten Stde. entstand ein Polyamid. Andere verwendete Säuren waren 1,2,4-Butantricarbonsäure, Trimellitsäure, Pyromellitsäure u. 1,2,4-Naphthalintricarbonsäure. (E. P. 570 858, ausg. 25/7. 1945.) 812.8053

\* **E. I. du Pont de Nemours & Co., Künstliche lineare Polyamide.** Die Erfindung bezieht sich auf künstliche lineare Polyamide von verbesserter Beständigkeit gegenüber der Einw. des Sonnenlichtes. Sie enthalten als Stabilisierungsmittel, das durch Waschen nicht entfernt wird, ein Kunstharz, das in situ aus einem Aldehyd, wie Formaldehyd, u. Brenzcatechin entsteht. (E. P. 572 136, ausg. 25/9. 1945.) 812.8053

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Polyamidlösungen.** In wss. A. bei niedriger Temp. stabile Lsgg. von Polyamiden, die sonst nur in wss. A. oberhalb 50° lösl. sind, erhält man dadurch, daß man den genannten Linearpolymeren zumindest 5% von solchen Polyamiden zusetzt, die auch bei 20° stabile Lsgg. in wss. A. ergeben. Es sind z. B. Polymere aus dem Adipat oder Sebacad des Hexamethylen-diamins (I), aus dem Adipat des Diaminodicyclohexylmethans u. der  $\epsilon$ -Aminocapron-säure (II), oder aus dem Adipat u. Pimelat des I u. der II. Den Lsgg. können noch aromat. KW-stoffe, wie Bzl., oder Halogen-KW-stoffe, wie  $CCl_4$ , zugegeben werden. (F. P. 898 016 vom 13/9. 1943, ausg. 9/4. 1945.) 819.8053

**Soc. Rhodiaceta** (Erfinder: Clément André Rigollot), Frankreich, *Verdichtung von Textilgut aus Superpolyamiden.* Man unterwirft Textilgut, wie Gewebe, Geflechte u. Trikotware, das zumindest zum Teil aus nicht oder nicht völlig geschrumpften, kalt gestreckten Superpolyamidfasern (I) besteht, in nicht gespanntem Zustand in der Hitze der Einw. eines Stoffes, wie W., Wasserdampf oder niedrige Alkohole, so daß im Textilgut eine völlige Schrumpfung der vorhandenen I stattfindet, was eine Verkleinerung der Faserzwischenräume zur Folge hat. Außer I können Viscose-, Äther- oder Esterkunstseidenfäden oder solche aus Casein, Polystyrol, Polyvinylchlorid, -acetat, asymm. Polychloräthylen, ferner Fasern aus Glas, Wolle, Baumwolle, Seide, Leinen, Hanf oder Jute, im Textilgut vorhanden sein. Die Behandlung dauert mit W. in der Nähe von 100° ca.  $\frac{1}{4}$  Stde. u. mit Dampf von ca. 120° nur einige Augenblicke. Noch kürzer ist eine Behandlung auf trockenem Wege, die gleichfalls die Möglichkeit einer völligen Schrumpfung bietet. (F. P. 912 471 vom 22/6. 1942, ausg. 9/8. 1946.) 819.8053

**Soc. Rhodiaceta** (Erfinder: Gaston Mouchiron), *Feinporige Gewebe.* Es werden feinporige Gewebe beschrieben, die aus Fäden oder Fasern aus Vinylchloridpolymeren oder

-copolymeren mit kristalliner, orientierter Struktur bestehen u. nach dem Verweben bei einer über dem Erweichungspunkt der Polymeren liegenden Temp. mit trockener oder feuchter Wärme behandelt wurden, so daß sie einen Schrumpfgrad zeigen, wie er durch unmittelbares Verweben nicht erreicht werden kann. Durch Veränderung der ursprünglichen Gewebeausrüstung, der Wahl der für die Herst. der Gewebe verwendeten Fäden, der Temp., der Wärmebehandlungsdauer u. des Schrumpfenlassens der Gewebe kann man den Grad der Feinporigkeit der letzteren regeln. Die so erhältlichen Gewebe sind für Druckfiltrier-, Elektrolyse- u. Dialysevorr. geeignet; da sie Fil. schwer hindurchlassen u. doch für Gase u. Dämpfe leicht durchlässig sind, kann man sie ferner auch zur Herst. v. Schutzkleidung gegen Regen oder Ätzmittel verwenden. Ausführungsbeispiele erläutern die Erfindung. (F. P. 896 548 vom 19/6. 1943, ausg. 23/2. 1945.) 812.8053

### XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**Joseph Daniels**, *Kohlenvorräte von Washington*. Erörterung der Lage der Kohlengruben von Washington, der Kohleneigg., Förderungs- u. Transportbedingungen, Verwendungsarten, Kosten usw. (Trans. Amer. Soc. mechan. Engr. 63, 289—92. Mai 1941.) 190.8126

**H. F. Yancey, K. A. Johnson und J. B. Cordiner jr.**, *Abbrandcharakteristika von Washingtonkohlen auf häuslichen Über- und Unterschubfeuerungen*. Heizverss. zum Studium des Einflusses verschied. Backeigenschaften u. Ascheschmelztemp., ausgeführt auf beiden Feuerungstypen mit 5 Kohlensorten des Reviers von *Washington*. Überschubfeuerungen sind geeignet für nichtbackende Kohlen mit sehr unterschiedlichen Aschegehh. u. Ascheschmelztemp. (sogar über 2900° F), nicht dagegen für backende Kohlen, da hohe Anteile unverbrannten Kokes in der Asche verloren gehen. Auf Unterschubfeuerungen brennen nichtbackende u. auch backende Kohlen zufriedenstellend, wenn bei letzteren die Aschegehh. gering bis mittelmäßig u. die Ascheschmelztemp. nicht zu hoch sind (2 Abb., 4 Tafeln). (Trans. Amer. Soc. mechan. Engr. 63, 293—96. Mai 1941.) 190.8128

**H. C. Carroll**, *Abbrand von Mittelwest-Kohlen auf wassergekühlten Unterschubfeuerungen*. Ausführlicher Bericht über Heizverss. u. Betriebserfahrungen bei mehreren Feuerungsanlagen. Gegenüber luftgekühlten Feuerungen werden, bei Verwendung derselben Brennstoffe, gewisse Vorteile von wassergekühlten Feuerungen geltend gemacht, u. a. gleichmäßiger Kohlenfluß, leichtere Verteilung, homogeneres Feuerbett, bessere Luftverteilung. (3 Abb. 8 Tafeln.) (Trans. Amer. Soc. mechan. Engr. 63, 183—90. April 1941. Chicago, Ill.) 190.8128

**R. Maxwell**, *Moderne Kohleaufbereitung*. Gute Ausbeuten auch bei schwierig aufbereitbaren Kohlensorten erhält man durch die Suspensionswäsche. Voraussetzung für erfolgreiche Anwendung derselben ist die Gewinnung einer genauen Dichtecharakteristik des Materials. Unters. der Proben durch Eintauchen in eine Reihe von Festflüssigkeiten ( $\text{CCl}_4$  + Bzl., oder  $\text{ZnCl}_2$ -Lsgg.) mit stufenweise ansteigender D. (1,3—1,7). Der schwimmende Anteil wird abgezogen, getrocknet, gewogen u. verascht, die abgesunkene Substanz mit der nächst schwereren Fl. getestet usf. Auswertung der Ergebnisse in Kurvenform ermöglicht klare Beurteilung der Aufbereitungsaussichten u. Festlegung der Verfahrensmaßnahmen. Als Waschmittel dienen an Stelle von W. bes. bereitete Fil. von genau eingestellter D. (nach LESSING  $\text{CaCl}_2$ -Lsg., nach CHANCE Sandsuspension, nach DE VOOYS stabile Baryt-Tonsuspension, nach TROMP instabile Eisenerzsuspension). Das DE VOOYS-Verf. wird kurz, das TROMP-Verf. ausführlicher beschrieben mit näheren Angaben über eine in Consett (Schottland) betriebene Anlage. (Gas Wld. 120. Nr. 3109. Coking Sect. 7—16. 4/3. 1944.) 190.8134

**W. C. McCulloch**, *Luftaufbereitung von Kohle*. Vorteile und Anwendungsgrenzen der Luftaufbereitung werden erörtert u. die Wirkungsweisen der neuen Lufterde u. Luftsetzmaschinen kurz beschrieben. (Illinois, Univ. Bull., XXXIX, 41. Ref. nach Gas Wld. 118. 472—73. 1/5. 1943.) 190.8134

**M. E. Fitze**, *Kombinierte Kohlemahlung und -trocknung*. In den durch Mühle, Cyclon u. Exhaustor gebildeten Kreislauf wird Rauchgas von ca. 550° F mit einem am Windkasten der Mühle mündenden Heizgasventilator eingeblasen. Das entsprechende Quantum Umlaufgas wird an einer Abzweigung hinter dem Exhaustor mit einem Abgasventilator abgezogen u. durch einen kleinen Hilfscyclon geschickt, der die Feststoffe in die Mühle zurückleitet. (3 Abb., 2 Tafeln.) (Trans. Amer. Soc. mechan. Engr. 63, 273—76. Mai 1941. Milwaukee, Wisc.) 190.8134

**R. J. S. Thompson**, *Nebenproduktengewinnungs-Anlagen und Verfahren bei Kokereien und Gasanstalten*. Da die beiden Industriezweige früher kaum miteinander in Berührung standen u. erst in neuerer Zeit in Wettbewerb u. Zusammenarbeit traten, sind bei Kokereien u. Gasanstalten, obwohl sie grundsätzlich die gleichen Vorgänge durchführen, hinsichtlich der Gasbehandlung u. Nebenproduktengewinnung gewisse Unterschiede vorhanden; einige derselben werden besprochen, nämlich: a) Heißgassammlung u. -behandlung; b) Gaskühlung u. Kondensierung; c) Gebläse u. Druckregelung; d) NH<sub>3</sub>-Gewinnung; e) Teerextraktion; f) Benzolgewinnung unter fast ausschließlicher Berücksichtigung der Verhältnisse in England. (Gas Wld. 121. Nr. 3148. Coking Sect. 7—14. 2/12. 1944.)

190.8142

**G. Milner**, *Herstellung von carburiertem Wassergas*. Das im Gaswerk Kirkcaldy (Schottland) seit Juni 1943 ausgeübte Verf. beruht auf dem (seit 1923 durch ein USA-Patent von D. J. YOUNG bekannten) sog. Rückstromverfahren. Dem vom Generator kommenden Blauwassergas wird gekühltes Öl von der Basis der Carburators her entgegengespritzt. Der mit Gassäusen u. Prallblechen ausgerüsteten Zündkuppel wird während des Heißblasens die Sekundärluft durch ein Progressivregelorgan in dem CO-Geh. des Generatorgases entsprechender Menge zugeführt. Nach dem Heißblasen wird, bevor die übliche Wassergasbereitung einsetzt, kurzzeitig Dampf von der Spitze des Überhitzers her rückwärts durch denselben, durch Carburator u. Generator gedrückt. Die in einer Kontrollzeit von 5 Tagen gemachten Messungen von Koks- u. Ölverbrauch, Gasausbeute u. Gas- u. Koksqualität werden verglichen mit Angaben über zwei andere Anlagen in Portsmouth, New Hampshire u. Burlington, Wisconsin. (Gas Wld. 120. 116—19. 29/1. 1944.)

190.8152

**A. Beeby Thompson**, *Erdölprospektierungen in Portugal*. Ölhöfzig sind „tiphonische“ Bezirke, in denen die Kerne aus mobilen, stark gestörten Infralliaschichten bestehen. Im Inneren dieser Kerne finden sich Haufwerke aus Kalk, Dolomit, Schiefer, Gips, Salz u. als besondere merkwürdige Erscheinung auch Eruptivgesteine. Letztere sind offenbar Intrusionen in älteren Störungen u. stehen mit benachbarten Intrusivgesteinen in Beziehung. Das Öl stammt wahrscheinlich aus dem Infralias oder der Trias. Bohrungen wurden 1939—1941 bei Torres Vedras ausgeführt. Sie ergaben Anzeichen von Öl bei 100—700 m, wo Öl in brekziösen Kalken in feinen Haarrissen auftritt. Es sind vorwiegend Brennöle. 1 Karte der höfzigen Gebiete. (J. Inst. Petrol. 30. 370—83. Dez. 1944.)

231.8188

**Paul D. Torrey**, *Druckzementierung von Erdölbohrlöchern*. Zur Vermeidung des seitlichen Eindringens von W. oder Gas in das Bohrloch wird Zementschlamm durch das hohle Gestänge unter hohem Druck (2300—5000 engl. Pfund/Quadrat Zoll) eingebracht. Hierbei beobachtete Druckschwankungen ließen vermuten u. Bohrkernproben aus Parallelbohrungen haben bestätigt, daß gewisse Schichtungen stoßweise Einbrüche erfahren, in denen der Zement mit blättriger Struktur erhärtet. Erwähnung zahlreicher bohrtechn. Einzelheiten. Zusatz von Bentonit zum Zementschlamm u. Einbringen desselben in mehreren Portionen mit zwischenzeitlicher Abfindung vorteilhaft. Ca. 70% der bisher ausgeführten Druckzementierungen waren erfolgreich. (3 Tafeln). (Oil Weekly 98. Nr. 8. 68—69, 72, 75, 78, 82, 84. 29/7. 1940.)

190.8190

**Frank B. Taylor**, *Säuerung vor der Zementierung bildet einen wirksamen Wasserabschluß am Bohrlochende*. Durch das hohle Bohrgestänge in wasserführende kalkhaltige Schichten eingeleitete 15%ige Säure (HCl?) erweitert die seitlichen Risse u. Spalten; anschließende Einschlammung von Zement erzeugt breite seitliche Verankerungen des Pfropfens, die das Bohrlochende gegen ansteigendes W. wirksam abschirmen (4 Abb.). (Oil Weekly 102. Nr. 9. 17, 18, 20. 4/8. 1941.)

190.8190

—, *Austausch-Motortreibstoffe, I. Acetylen*. Umstellung auf Acetylen als Automobiltreibstoff erfolgte in beträchtlichem Umfange nur in der Schweiz. 875 gr Kalkstein, 750 gr Kohle u. 3,5 kwh sind zur Herst. von 1 kg CaC<sub>2</sub> erforderlich, das ca. 300 Liter C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ergibt. Die Verbrennungsgeschwindigkeit optimaler C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Luftgemische (1 zu 13,3 Vol.) ist dreimal so groß wie bei Benzin; man muß aber aus Sicherheitsgründen etwas ärmere Gemische (1 zu 14—16) verwenden, deren Octanzahl höchstens 40 beträgt. Die weiten Explosionsgrenzen von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Luftgemischen (2,5—70%) u. die niedere Selbstentzündungstemp. (335°) erfordern sorgfältige Berücksichtigung, ebenso die Tendenz zu exothermem Zerfall (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = C<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + 222 B. Th. U.), der jedoch durch Beimischung von Dämpfen entgegengewirkt werden kann. Zweckmäßig werden Mischungen von A. u. W. (1 zu 1) verwendet; Dosierung mit dem üblichen Benzinvergaser in Anteilen von ca. 10—20% des früheren Benzinverbrauchs, je nach Kompressionsgrad des Motors. Bes. Zündkerzenaufsätze bilden um die Elektroden einen kleinen Raum, der durch einen

engen Gaskanal in den Verbrennungsraum mündet. Nur 75—85% der früheren Motorleistung erreichbar, volle Leistung nur bei Verwendung von 20% hochklopffestem Bzn. als Dämpfungsf Flüssigkeit. Geringer Aktionsradius der meisten Generatoren verweist auf vorzugsweise Verwendung im Ortsverkehr. Ölwechsel u. Überholung häufiger erforderlich. Berührung mit Cu zu vermeiden, desgleichen Funkenbldg. durch eiserne Geräte bei Generatorreinigung. Beschreibung verschied. Generatortypen (prinzipiell wie in der Schweißtechnik üblich) u. deren Einbau in Fahrzeuge. In Aceton gelöstes Flaschengas wenig verwendet. (21 Abb. 3 Tafeln). (Automobile Engr. 33. 299—307. Aug. 1943.)

190.8204

**H. N. Bassett, Schmiermethoden und Schmiermittel für Maschinen zur Be- und Verarbeitung von Metallen.** Nach einem Überblick über die Art der Schmierung bei ebenen u. V-förmigen Lagerflächen, z. B. an Drehbänken, Hobel- u. Schleifmaschinen, wird auf die Gleitlager eingegangen. Die Hauptgesichtspunkte bei Bronze- u. Weißmetalllagern (Kalibrierung, Bearbeitung), die Mittel zur guten Ölvertei lung (Schmiermetallen, Schmierringe), die Druck- u. Tropfenschmierung u. die Ölauswahl werden erörtert. Anschließend werden die Rollen- u. Kugellager besprochen, denen in der modernen Maschinentechnik der Vorzug vor Gleitlagern gegeben wird. Von besonderer Wichtigkeit ist die Verhinderung der Korrosion der Lagerflächen durch den Schmierstoff oder andere Einflüsse. Die mechan. u. chem. Mittel zur Verhütung eines Angriffs werden im einzelnen besprochen. Zum Schluß wird auf die Anforderungen an Öle u. Fette, bes. bei schweren Belastungen, eingegangen. (Metal Ind. [London] 65. 162—64. 15/9. 1944.)

271.8220

**J. R. Creaser, Straßenteer.** Für Straßenbau geeignete Teere aus Kokereien u. Gasanstalten sind unterschiedlich in Zus. u. Qualität je nach den therm. Einflüssen bei ihrer Entstehung. Als niederaromatisch bezeichnete dünnfl. Teere aus Vertikalretorten haben niederes spezif. Gewicht u. enthalten Paraffine u. Naphthene, kaum freien C u. Naphthalin. Stark gekrackte, als hocharomat. bezeichnete Teere aus Vertikalretorten nW-mIn öfen sind schwerer u. enthalten viel Naphthalin u. freies C, kaum Paraffin u. Naphthene. Die neue BSS. (British Standard Specification) 1943 unterscheidet 3 Typen: A schnellbindend, viel niedrigsd. Öle, B. langsamer bindend, weniger niedrigsd. Öle, C noch langsamer bindend, sehr wenig niedrigsd. Öle. Best. aller vorkommenden Viscositäten bei einheitlicher Testtemp. unmöglich, Viscositätsangaben bei verschied. Temp. verwirrend. Daher neues Syst.: EVT. (Equi-Viscosus-Temperature) d. h. diejenige Temp. in °C, bei der die Ausflußzeit im Standardviscosimeter 50 Sek. beträgt. Weiteres Kriterium: Höchstwerte für Erweichungspunkt des Rückstandes der bei 300° dest. Teere Härtere Teere verwirren leichter. Lösungsmittelanalyse unterscheidet 3 Gruppen: freier C, unlösl. in Bzl. u. Toluol; Teerharze, lösl. in Bzl., unlösl. in Leichtpetroleum; Teeröle, lösl. in Leichtpetroleum. Freier C, fein dispergiert in einer Lsg. der Teerharze in den Teerölen; sehr stabiles System. Freier C in 2 Modifikationen, C<sub>1</sub> schwarzes Pulver, unlösl. in Pyridin, Teilchen mkr. sichtbar, C<sub>2</sub> schwarzbraun, ultrakoll., harzähnlich, lösl. in Pyridin, umhüllt die C<sub>1</sub>-Teilchen. Koksofenteer von ca. 34° EVT. enthält z. B. 10% C<sub>1</sub>, 7% C<sub>2</sub>, 18% Teerharze, 65% Teeröle. Teere mit über 25% freiem C sind zu stark zersetzt u. verwirren leichter. Temperaturempfindlichkeit aller Teere praktisch gleich; durch graph. Kontrolle bestätigt. Wenn von einem Muster die Viscosität bei 2 Temp. bekannt, kann durch die entsprechenden Punkte im doppelt-logarithmischen Netz, dessen Achsen Viscosität u. Temp. bedeuten, eine Gerade gezogen werden. Beschreibung des Standardviscosimeters (Ausflußgefäß mit beheiztem Wassermantel). Nichttoxischer Teer „Brotoc“ aus Pech u. Ölen, die mit Säuren u. Alkalien gewaschen wurden. Keine bes. Vorteile durch Beimischung von Bitumen zu Teer. Hocharomat. Teere vertragen nur bis 10% Zusatz, sonst Ausscheidung von Teerharzen u. freiem C sowie verringerte Klebkraft. Bei bisherigen Herstellungsverf. verbleiben Anthracen, Fluoren u. Acenaphthen im Teer. Neues, in Port Clarence ausgeübtes Verf.: Rohteer wird vollständig abdest., u. das Pech wird wieder gemischt mit solchen Teerölen, aus denen u. a. die vorst. Prodd. gewonnen wurden. Viscositätseinstellung nach graph. Mischtafel. (4 Tafeln, 5 Abbildungen.) (Gas Wld. 120. Nr. 3105. Coking Sect. 7-14. 5/2. 1944.)

190.8236

**O. J. Simpson, Nomogramme für Kohlewertbestimmung.** Als Anregung zu ausgehnterer Anwendung der Nomographie für ständig wiederkehrende Berechnungen in der Kohle- u. Gastechnik wird die Anfertigung von Nomogrammen erläutert. Eine Gruppe von drei regelmäßig geteilten Skalen enthält für Kohle die Beziehung von Feuchtigkeit, Asche, vergasbaren Bestandteilen u. festem Kohlenstoff. Zwei weitere Beispiele mit regelmäßigen u. logarithm. Skalen behandeln (mit englischen Meß- u. Rechnungseinheiten) die nomograph. Durchführung wärmetechn. Berechnungen in der Gasereipraxis. (Gas Wld. 120. 136—139. 5/2. 1944.)

190.8246



Miles V. Sullivan und Herbert Friedman, *Bestimmung von Tetraäthylblei in Gasolin durch Röntgenstrahlenabsorption*. Zur quantitativen Best. von Tetraäthylblei in Gasolin wurde die Absorption von Röntgenstrahlen von Proben mit 0—4,6 ml Tetraäthylblei pro Gallone in Stufen von je 10% mittels GEIGER-MÜLLER-Zählrohrs gemessen. Benutzt wurde eine Röntgenröhre mit Mo-Antikathode, die bei 10—19 kV u. 5 mAmp betrieben wurde; die Absorptionszelle war 15 cm lang u. hatte einen inneren Durchmesser von 0,5 in., das Zählrohr war mit Argon gefüllt. Aus den Messungen ergab sich nach der Meth. der letzten Quadrate eine gerade Linie, mit deren Hilfe Absorptionsmessungen an Proben mit unbekanntem Geh. an Tetraäthylblei quantitativ ausgewertet werden konnten. Die Genauigkeit der Meth. liegt bei 0,0002% Blei. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 04—06. Mai 1946. Washington, D. C., U. S. Naval Res. Labor.) 110.8254

Koppers Co., Inc., Delaware, übert. von: Bernard J. C. van der Hoeven, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Gewinnung von Pyridin als Nebenprodukt bei der Kokereigasherstellung* aus den sauren wss. Lsgg., welche durch Zuleiten von NH<sub>3</sub> u. CO<sub>2</sub> in eine konz. Lsg. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (I) übergeführt u. in ein Absätzgefäß gebracht werden, wo sich die Pyridinbasen als obere Schicht abtrennen. Wenn genügend I-Lsg. vorhanden ist, ist die untere wss. Schicht vom Absätzbehälter nahezu ebenso groß wie die Pyridinschicht. — In die Pyridindestillationszone wird eine zur Bldg. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bemessene Menge CO<sub>2</sub> gleichzeitig mit der Pyridin enthaltenden sauren Fl. eingeleitet. Dadurch werden die Pyridinbasen aus der Pyridindestillationszone entfernt u. in die Kondensation geleitet. Das CO<sub>2</sub>-Gas u. NH<sub>3</sub> werden in die Pyridindestillationszone entweder getrennt oder im Gemisch miteinander eingeleitet. — Zeichnung. (A. P. 2 393 666 vom 16/12. 1941, ausg. 29/1. 1946.) 808.8177

Vasenolwerke Dr. Arthur Köpp Kommanditges., Deutschland, *Verfahren zum Reinigen und Verbessern der Sulfonierungsprodukte von Schieferölen* durch Zusatz von in W. unlösl. Adsorptionsmitteln u. von mit W. mischbaren Lösungsmitteln. Dadurch scheiden sich teerartige Ndd. in stark viscoser oder körniger Form ab, welche durch Filtrieren abgetrennt werden. Geeignete Adsorptionsmittel sind Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, akt. Kohle, Silicagel oder Entfärbungserden. — 1000 g sulfoniertes Schieferöl werden mit 50 g CaCO<sub>3</sub> in der Wärme verrührt. Danach läßt man 10—20 Min. lang stehen u. rührt 2000 g Aceton dazu u. rührt 10 Min. lang. Man läßt beim Stehen abkühlen u. dekantiert die Lsg. ab. (F. P. 52 478 vom 4/9. 1942, ausg. 16/4. 1945. D. Prior. 29/4. 1942. Zusatz zu F. P. 883 920. C. 1944. I. 1025.) 808.8181

Pure Oil Co., Chicago, übert. von: Howard A. Alves, Skokie, und Byron L. MacKusick, Winnetka, Ill., V. St. A., *Extrahieren von Mercaptanen aus Petroleumölen* unter Verwendung einer wss. alkal. Lsg. von hochsd. Teersäuren, welche mit Luft oder einem anderen freien Sauerstoff enthaltenden Gas oberhalb 150° F, z. B. bei 220—250° F, geblasen worden ist, um die färbenden Anteile zu entfernen. Diese lassen sich aus der alkal. Lsg. mit niedrigsd. KW-stoffen extrahieren. (A. P. 2 394 652 vom 17/7. 1943, ausg. 12/2. 1946.) 808.8191

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: Thomas F. Doumani und Clyde H. O. Berg, Long Beach, Calif., V. St. A., *Thermische Behandlung von Kohlenwasserstoffen* in Ggw. von heißen Verbrennungsgasen, welche bei der Verbrennung von KW-stoff-Brennstoffen entstehen u. eine Temp. oberhalb 2000° F besitzen. Man verwendet zur Verbrennung ein Gemisch von verbrauchten fein verteilten festen Katalysatormassen u. KW-stoff-Brennstoff, wobei eine Suspension von regeneriertem Katalysator in verbrauchtem Verbrennungsgas entsteht. Das Verbrennungsgas hat eine Temp. von 2000—5000° F. Das Gemisch wird mit dem zu behandelnden KW-stoff-Ausgangsmaterial, welches auf 1000—1800° F vorgewärmt wurde, nur eine kurze Zeitspanne von weniger als 5 Sek. zusammengebracht. Die Temp. der Reaktionsprodd. wird nach Abtrennung des Katalysators plötzlich auf unter 600° F herabgesetzt, um eine weitere Umsetzung zu verhindern. Diese Maßnahme dient gleichzeitig zur schnellen Erhitzung der KW-stoffe auf die Reaktionstemperatur. Der von den Umwandlungsprodd. getrennte Katalysator wird in die Verbrennungszone zurückgeleitet. — Zeichnung. (A. P. 2 394 849 vom 11/8. 1942, ausg. 12/2. 1946.) 808.8197

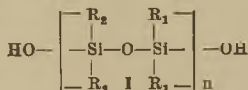
Texas Co., New York, N. Y., übert. von: Tom Williamson, Port Arthur, Tex., und Ned. A. Scardino, Lockport, Ill., V. St. A., *Cracken und Verkoken von Kohlenwasserstoffölen*. Getopptes Rohöl oder anderes Rückstandsöl wird erhitzt u. mit heißem Kondensatöl gemischt u. in die Crackzone geleitet. Die dabei übergehenden Dämpfe werden in ein Fraktioniergefäß geleitet u. darin einige Fraktionen abgefangen, während das höhersd. Kondensat in das Verf. zurückgenommen wird. Das Rückstandsöl von der Crackoperation

wird in eine Kokungszone geleitet, wo die flüchtigen Anteile entweichen u. der Teer in Koks übergeführt wird. Die flüchtigen Dämpfe werden unten in das Fraktioniergefäß eingeleitet. — Das höhersd. Kondensat wird auf 1000—1050° F erhitzt u. mit heißem getopptem Rohöl gemischt. Dieses Gemisch wird bei 910° F u. 300—600 lbs./sq. in. ge-crackt. Der Crackrückstand gelangt in die Kokungszone bei 840—885° F. — Die die Reaktionszone u. die Kokungstrommel verlassenden Dämpfe werden in ein Fraktioniergefäß geleitet, welches mit frischem Ausgangsöl als Rückflußfl. beschickt wird. In dieser Kolonne wird das Ausgangsöl vorehitzt u. mit dem Kondensatöl gemischt, bevor es in die Crackkammer gelangt. Man erhält dabei 55—59% Gasolin mit einer Octanzahl von 74—77. — Zeichnung. (A. P. 2 395 081 vom 31/12. 1940, ausg. 19/2. 1946.) 808.8201

**Universal Oil Products Co.**, Chicago, übert. von: **Charles L. Thomas** und **Jacob E. Ahlberg**, Riverside, Ill., V. St. A., *Katalysator zum Cracken von Kohlenwasserstoffen*, enthaltend SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Der Katalysator wird erhalten durch Verrühren einer wss. Lsg. eines hydrolysierbaren Al-Salzes mit feuchtem gewaschenem SiO<sub>2</sub>-Gel unter Abscheidung von Al(OH)<sub>3</sub> auf SiO<sub>2</sub>-Gel. Durch Trocknen des Nd. wird der größte Teil des W. entfernt. — 390 cem konz. HCl werden mit W. auf 1815 cem Lsg. verd., u. diese Lsg. wird einer Lsg. von 568,4 g Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O in 3000 cem W. zugesetzt. Das ausgeschiedene SiO<sub>2</sub>-Gel wird filtriert u. mit 2,5 Liter W., dem etwas HCl zugesetzt wurde, verrührt. Danach wird filtriert u. gewaschen. Das erhaltene SiO<sub>2</sub>-Gel wird mit einer Lsg. von 40,25 g AlCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O in 4000 cem W. verrührt. Der Nd. wird filtriert, bei 300° F getrocknet u. bei 932° F calciniert. — Pennsylvan. Gasöl liefert beim Cracken mit dem erhaltenen Katalysator 26,3 Vol.-% eines bei 400° F sd. Gasolins mit der Octanzahl 78,8. Daneben entstehen 5,9 Vol.-% eines leicht polymerisierbaren Olefingemisches mit 3 u. 4 C-Atomen. (A.P. 2 395 153 vom 2/2. 1944, ausg. 19/2. 1946.) 808.8201

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **William J. Sweeney**, V. St. A., *Herstellung von Motortreibmitteln* mit hoher Octanzahl u. von großer Beständigkeit, bes. für Flugmotore. Man geht aus von einem *gecrackten Gasöl*, welches in Ggw. eines akt. pulverförmigen Tonkatalysators von 300—400 Maschen Feinheit bei 205—425° ge-crackt worden ist. Die Crackdauer beträgt 2—200 Sekunden. Als Crackkatalysator wird vorteilhaft ein bei der katalyt. Reformierung des beim Cracken gewonnenen Leichtöles verwendeter Katalysator benutzt, während zum Reformieren ein frisch hergestellter oder regenerierter Katalysator verwendet wird. Zum Reformieren der Leichtfraktion wird zweckmäßig ein Gemisch von gasförmigen KW-stoffen u. Wasserstoff zugeführt. Die Reformierung findet ebenfalls bei 205—425° bei einer Verweilzeit von 2—5 Sek. statt, wobei die Olefine polymerisiert, die Paraffine isomerisiert u. die ungesätt. KW-stoffe hydriert werden, welche in dem ge-crackten Leichtöl vorhanden waren. — Dazu mehrere Blatt Zeichnungen. (F. P. 917 068 vom 7/11. 1945, ausg. 24/12. 1946. A. Prior. 2/8. 1940.) 808.8201

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Arnold J. Morway** und **John C. Zimmer**, V. St. A., *Herstellung eines Schmiermittels* auf Mineralölbasis durch Zusatz von 5—40% Ruß, bes. Acetylenruß oder Flammruß, oder aus einer anderen öligen u. viscosen organ. Fl., z. B. aus einer organ. Fluorverb. mit 5—50 C-Atomen im Mol., oder aus einer *polymeren metallorgan. Verb.*, z. B. des Li, Ti, Ge oder Zr, sowie aus mineralösl. organ. Estern von der allg. Formel R<sub>1</sub>OCOR<sub>2</sub>, worin R ein zweiwertiger aliph. KW-stoff-Rest ist, z. B. Methylen, Polymethylen, Äthyliden, Propyliden, Butyliden. R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> sind Alkyl-, Alkaryl- oder Cycloalkylreste mit verzweigter Kohlenstoffkette. Die Metallorganoverbb. haben die allg. Formel I, worin R<sub>1</sub> ein aliph. KW-stoff-Rest u. R<sub>2</sub> ein aromat. KW-stoff-Rest ist; n ist eine Zahl zwischen 6 u. 20. Solche Verb. sind z. B. Dimethylsilicone, Methylphenylsilicone, Äthylbutylsilicone, Chlorbutylsilicone, Methylcyclohexylsilicone, Dicyclohexylsilicone, Phenyläthylsilicone, Phenylpropylsilicone, Tolybutylsilicone, Xylylisopropylsilicone, Tolyoxypropylsilicone, Oxyphenylhexylsilicone, Phenylstearylsilicone, Phenyl-oleylsilicone, Trichlorphenylsilicone, Fluorphenylsilicone, Chlornaphthylsilicone. — Zu den Estern, welche zur Herst. der Schmierfette geeignet sind, gehören z. B. der *Sebacinsäure-di-sec.-butylester* u. der *di-2-äthylhexylester*. Weitere Ester werden hergestellt mit Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äthylmalonsäure, Brenzweinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure. — Eine andere Gruppe von Fl. für die Herst. von Schmiermitteln sind *organ. Fluorverb.*, z. B. *Heptafluorpentan*, Octafluorpentan, Decafluorpentan u. a. mit 5—50 C-Atomen im Mol., welche auch beliebig substituiert sein können, z. B. mit Cl, Br, OH, COOH, HCO, NH<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub>, SR, SH u. RSR. — Gemäß den Beispielen wird ein Schmiermittel hergestellt unter Verwendung von 89% eines naphthen. Schmieröles u. 11% Ruß oder von 88 (Teilen) eines raffinierten Cylinder-



schmieröles u. 12 Ruß mit einem Zusatz von 2,0% einer Lsg. von Polybuten in Mineralöl u. von 0,5% P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (Phosphoresquisulfid) in Pulverform. Ein anderes Mittel wird hergestellt aus 5 (%) Acetylenruß, 8 Flammruß u. 87 polymeren Siliconölen (Viscosität 175 cStokes bei 25°). — Ein Gemisch von 18% Flammruß u. 82% *Sebacinsäure-2-äthylhexylester* stellt ein stark viscoses Schmiermittel dar. — Um die Prodd. bes. unter starken Drucken wirksam zu machen, werden noch Zusatzstoffe beigemischt. Hierfür sind z. B. geeignet geschwefelte, chlorierte oder sulfochlorierte Mineralöle, Ester, Olefine, Diolefine, Amine, Sulfide, Disulfide, Xanthate, Carbamate, Polysulfide, Xanthatpolysulfide u. Metallverb. davon, Polymere von Chlorparaffinen, Chlormercaptane, Mercaptide. Weiter können noch Korrosionsschutzmittel u. Dickungsmittel zugesetzt werden. (F. P. 917 267 vom 13/11. 1945, ausg. 31/12. 1946. A. Priorr. 30/12. 1944, 21/2. u. 22/3. 1945.) 808.8223

**Janin & Romatier**, Frankreich, *Herstellung von Schmierölen und -fetten* durch Neutralisieren von Cyclohexylamin oder Derivv. davon mit fl. organ. Säuren, bes. Fettsäuren u. Oxyfettsäuren, wie Milchsäure. — *Ölsäure* wird mit *Cyclohexylamin* neutralisiert, dabei entsteht ein Prod. von Weichfettkonsistenz, welches bei 30° die Konsistenz eines hochviscosen Öles besitzt. Es kann durch Zusatz von  $\alpha$ -Chlornaphthalin verd. werden u. liefert dabei ein Schmieröl. Eine 1—5% ig. wss. Lsg. des ölsauren Cyclohexylamins dient als Schneid- u. Bohrflüssigkeit. — In einem weiteren Beispiel wird *Eisessig* mit *Methylcyclohexylamin* oder *Milchsäure* mit *Dicyclohexylamin* neutralisiert. (F. P. 891 840 vom 9/12. 1942, ausg. 21/3. 1944.) 808.8221

**Cities Service Oil Co.**, New York, N. Y., übert. von: **John D. Morgan**, South Orange, N. J., V. St. A., *Herstellung von Tieftemperaturschmierfetten* mit konstanter Viscosität unter Verwendung von 65—75% eines *Polyalkylphosphats* mit einem Alkylrest, welcher höchstens 5 C-Atome enthält, z. B. *Tributylphosphat*, 20—15% *polymerisiertem Ricinusöl* u. 15—10% einer *Metallseife einer höhermol. Fettsäure*, z. B. Li- oder Al-Stearat. Man kann auch ein Seifengemisch verwenden, welches 5—10% einer Al-Seife u. 95—90% einer Ca-, Sr-, Ba-, K- oder Na-Seife enthält. Das Gemisch kann auch aus 5—10% Al-Stearat u. 95—90% Li-Stearat bestehen. Gegebenenfalls wird dem Fett noch 1% eines Oxydations- u. Korrosionsschutzmittels zugesetzt, z. B. ein geschwefeltes Zinnsalz einer Alkylphenolcarbonsäure, welches unter dem Handelsnamen Santolube Nr. 261 bekannt ist. Zur Regelung der Konsistenz wird noch 1% Latex zugesetzt. Ein Schmierfett dieser Art enthält z. B. 72,5 (Vol.-%) *Tributylphosphat*, 20 polymerisiertes Ricinusöl, 5 Li-Stearat, 0,5 Al-Stearat, 1,0 Latex u. 1,0 Santolube Nr. 261. (A. P. 2 376 312 vom 15/4. 1942, ausg. 15/5. 1945.) 808.8223

**Yacco S. A. F.**, Frankreich, *Schmiermittel für Werkzeuge, Lager, Transmissionen und Motore*, bestehend aus wenigstens einer Substanz, welche eine wesentliche Fließfähigkeit besitzt u. welche bei geringer Geschwindigkeit keine ausreichende Fähigkeit besitzt zur Bldg. eines Schmierfilmes zwischen den zu schmierenden Oberflächen, u. außerdem aus wenigstens einer zweiten Substanz, welche bei langsamer Geschwindigkeit zur Schmierfilmbldg. befähigt ist, um eine ausreichende Schmierung zu gewährleisten. Bei Verwendung von Fl., welche leicht gefrieren u. bei verhältnismäßig niedriger Temp. sd., werden Substanzen zugesetzt, welche die Gefrierbarkeit herabsetzen oder den Kp. erhöhen. Solche geeignete Mittel sind z. B. *Seifen von höhermol. Fettsäuren* oder von *ungesätt. Säuren der Acrylsäurereihe* mit 11—26 C-Atomen. Die hierfür geeigneten Säuren werden z. B. gewonnen aus den Rückständen von der Ölfabrikation, z. B. *Erdnußrückstände*. — 100 kg Rückstände von der Olivenölgewinnung werden mit 18 kg NaOH in 90 kg W. gelöst, verseift. Die dabei gewonnene Seife wird mit HCl bei 50—60° zers., um die freien Fettsäuren zu gewinnen. Diese werden durch Schleudern von der wss. Lsg. getrennt. Man gewinnt 20 kg Fettsäuren, welche mit 50 kg W. bei 50—60° verrührt u. mit 20 kg einer 20% ig. NaOH bei einem p<sub>H</sub> zwischen 6 u. 8 verseift werden. Die erhaltene Seifenpaste dient als Schmiermittel. — Das W. kann gegebenenfalls durch eine andere nicht od. r nur schwach viscos. Fl., z. B. durch *Anthracenöl*, ersetzt werden oder damit gemischt oder emulgiert werden. — Eine Kurvenzeichnung. (F. P. 895 632 vom 17/2. 1942, ausg. 30/1. 1945.) 808.8223

\* **Shell Development Co.**, übert. von: **Alvin P. Anderson**, *Asphaltzusammensetzung*. Das Asphaltmaterial enthält geringe Mengen von oberflächenbindenden Mitteln als Kation, z. B. von Stoffen, die bei der Chlorierung von Wachs u. Behandlung mit NH<sub>3</sub> erzielt werden, u. als Anion eine Carbonsäure mit mindestens 12 C-Atomen, z. B. Stearinsäure. Auf diese Weise wird ein Asphalt hergestellt, der straßenbildende u. -festigende Eig. besitzt. (E. P. 568 385, ausg. 3/4. 1945.) 802.8229

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

V. Kubelka, L. Masner und M. Tomšek, *Haarschädigung und ihre Bestimmung*. Durch hydrolyt. Spaltung des Keratins (Äscher-Schädigung) werden äkt., zur Diazotierung neigende NH<sub>2</sub>-Gruppen frei. Der Verbrauch an Diazokörpern (p-Nitranilin, I) für 1 g Haare dient Vff. als Maß für die Schädigung. Meßlsgg.: 1. Diazotierte 0,01 n Lsg. von I: 1,38 g I werden in 4 ccm 30%ig. HCl u. 4 ccm W. bei 80—90° gelöst. Die klare Lsg. wird auf 20 g Eis + 20 g W. gegossen u. unter gutem Mischen 0,8 g NaNO<sub>2</sub> (100%ig.) in 5 ccm W. zugegeben. Die geklärte Lsg. wird filtriert u. in einen Meßkolben von 1000 ccm gegossen. 2. 0,01 n Lsg. von β-Naphthol (II): 1,44 g II werden in 15 ccm n-NaOH gelöst, auf 400 ccm verd., mit 25 ccm 10%ig. Sodalsg. versetzt u. auf 1000 ccm verdünnt. 3. Na-Acetat-Lsg. (III): 3,3 g in 1000 ccm dest. Wasser. — 75 ccm III werden mit 25 ccm I versetzt u. mit II titriert. Verbrauch A (mit II befeuchtetes Filterpapier darf keine Rotfärbung mehr geben). Zweimal ausführen. 5 g gründlich ausgewaschene u. reine Haare werden in einem Kolben mit 150 ccm III 15 Min. stehengelassen. Dann werden 50 ccm I zugegeben u. 30 Min. unter zeitweiligem Mischen stehengelassen. Davon werden dann 150 ccm abpipettiert, 50 ccm mit II titriert u. nach Feststellung des ungefähren Verbrauchs die restlichen 100 ccm titriert. Verbrauch B. Die Menge wird beim Titrieren auf einmal zugegeben u. nur die letzten Tropfen getüpfelt. A—B ergibt die Menge II, die bei der Rk. durch die Haare verbraucht wurde. Das Ergebnis wird in ccm II/1 g Haare ausgedrückt. Die Zahl nennen Vff. „Schädigungstest“. Ungeschädigte Haare hatten durchweg einen Test von ca. 1 ccm II, was 1,6 mg β-Naphthol entspricht. — Tabellen. (Technická Hlídka Koželužská 19. 95—101. 15/9. 1943. Bätov, Laborr. der Fa. Bata [Orig.: tschech.; Ausz.: deutsch.] 259.8362)

A. K. Vlček, V. Mansfeld und D. Krkošková, *Polarographische Studien auf dem Gebiete der Gerbereichemie*. I. Mitt. *Über die Anwendungsmöglichkeiten der Polarographie in der Gerbereichemie und über die Polarogramme der wäßrigen Lösungen des Quebrachocextraktes*. Ausführliche Beschreibung der polarograph. Meth. nach HEYROVSKÝ u. ihre Anwendungsmöglichkeiten im Gerbereibetrieb zur Kontrolle von W., Äscherbrühen, Beizen, Beizbrühen, mineral. u. vegetabil. Gerbstoffen. Bes. Unters. von Quebrachocextraktlsgg. in analyt. Konz., wobei 3 polarograph. Stufen festgestellt werden, u. zwar: 2 kathod. — eine mit Depolarisationspotential der Halbstufe  $II^{1/2} = 1,07$  V (bei pH 9,75) u. eine mit  $II^{1/2} = 1,57$  V (bei pH 8,75) — u. eine anod. Stufe mit  $II^{1/2} = 0,11$  V. Die 1. kathod. Stufe wächst mit der Oxydation durch Luftsauerstoff u. sinkt bei darauffolgender Red. durch 0,2n TiCl<sub>3</sub>. Sie ist vermutlich dem *Fisetin*, dem Oxydationsprod. von Quebrachocatechin zuzuschreiben. In den entgerbten Lsgg. verschwinden alle drei Stufen. Da zwischen der Stufenhöhe u. der Quebrachogerbstoffkonz. der Lsgg. eine einfache Beziehung besteht, die durch entsprechende Eichkurven ermittelt werden kann, können die Stufen zur raschen Feststellung des Quebrachogerbstoffgeh. dienen. — Zahlreiche Kurven, Abb. u. Literatur. (Technická Hlídka Koželužská 19. 111—21. 15/11. 1943. Prag, Labor. der Fa. Kalcium. [Orig.: tschech.; Ausz.: deutsch.] 259.8368)

Antonín Karel Vlček, Viktor Mansfeld und Dagmar Krkošková, *Polarographische Studien auf dem Gebiete der Gerbereichemie*. II. Mitt. *Polarogramme der wäßrigen Lösungen der Gerbstoffabbauprodukte Brenzcatechin und Resorcin*. (I. vgl. vorher. Ref.) Lsgg. von Brenzcatechin (I) liefern eine typ. anod. Stufe gemäß der Gleichung:  $C_6H_6O_2 = C_6H_4O_2 + 2[H^+] + 2e$ . Das Halbstepotentzial verschiebt sich mit wachsendem pH-Wert von pH 3,75—9,75 zu negativen Werten streng nach der aus der thermodynam. Gleichung:  $II^{1/2} = -RT/2F \ln[C_6H_6O_2]/[C_6H_4O_2][H^+]^2 + C$  abgeleiteten Formel:  $\eta = -0,057$  pH + 0,579. Die Stufenhöhe wächst bei konstantem pH mit der Konz. der I-Lsg. linear u. kann zur quantitativen Best. von I in Gerbstoffbrühen, evtl. auch in photograph. Entwicklern, dienen. In Resorcinlsgg. konnte keine solche Stufe festgestellt werden. (Technická Hlídka Koželužská 19. 123—26. 15/12. 1943. Prag, Labor. der Fa. Kalcium. [Orig.: tschech.; Ausz.: deutsch.] 259.8368)

Alfred Wenzinger, Frankreich, *Verfahren zum Gerben von Leder und Häuten*. Gerbmittel ist ein Gemisch aus einer starken Säure, Alkalibichromat u. -silicat. Man gibt zu 100 kg gebeiztem u. gut gekalktem Leder 70 Liter W., 2 kg Bichromat, 2 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 65° Bé u. 10 kg NaCl u. fügt nach einigen Min. Rührens 8 kg Na-Silicat u. 80 Liter W. hinzu, rührt 12—15 Std. weiter u. schreitet jetzt zur Red. des Cr u. zu den anderen in der Chromlederberei üblichen Verrichtungen. (F. P. 898 855 vom 14/10. 1943, ausg. 9/5. 1945.) 819.8337