

# Chemisches Zentralblatt

1946. I. Halbjahr

Nr. 3/4

Band 1

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Stuart R. Brinkley jr.**, *Bemerkung zu den Gleichgewichtsbedingungen für Systeme mit vielen Komponenten.* Für die Wahl der unabhängigen Komponenten eines Systems wird ein analyt. Kriterium gegeben, das durch Anwendung des Matrizenkalküls einfache Beziehungen ergibt, die ihrerseits die Gleichgewichtszuss. eines Systems errechnen lassen. (J. chem. Physics 14. 563—64 Sept. 1946. Pittsburgh, Pa., Central Exper. Stat., U. S. Bureau of Mines.) 204.10

**Stuart R. Brinkley jr.**, *Berichtigung zu: Bemerkung zu den Gleichgewichtsbedingungen für Systeme mit vielen Komponenten.* Diese Berichtigung gibt einen in der Originalarbeit (vgl. vorst. Ref.) versehentlich ausgelassenen Abschnitt. (J. chem. Physics 14. 686. Nov. 1946. Pittsburgh, Pa., U. S. Bureau of Mines.) 204.10

**Yeou Ta**, *Eine neue Darstellung des Periodischen Systems der Elemente.* Elemente mit gleicher Hauptquantenzahl  $n$  werden in einem unterteilten rechtwinkligen u. gleichschenkligen Dreieck untergebracht, wobei die Anzahl der ähnlichen Teildreiecke dem  $2n^2$ -Gesetz folgt. Die Dreiecke liegen mit zunehmendem  $n$  symm. übereinander. Aus dieser Anordnung lassen sich die Quantenzahlen  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  u.  $m_s$  direkt ablesen. Eine einfache Gesetzmäßigkeit in der Auffüllung der Schalen wird durch Bldg. einer gemischten Quantenzahl  $t = (n + 1)$  u. deren Anordnung zu einer Reihe aufgestellt. Homologe Elemente stehen in entsprechenden Teildreiecken senkrecht übereinander. Die seitlichen Erden sind einzeln in das Syst. eingebaut. (Ann. Physique [12] 1. 88—99. Jan./Febr. 1946.) 143.12

**M. N. Iwantschin**, *Die Gleichungen der Reihen des Periodischen Systems der chemischen Elemente nach D. I. Mendelejew und die Berechnung der Ionenradien danach.* Mit Hilfe mathemat. Näherungsformeln werden die Ionenradien aus dem At.-Gew., der Ordnungszahl u. der Wertigkeit der Ionen durch Interpolation berechnet. Die Übereinstimmung mit den von PAULING u. GOLDSCHMIDT gegebenen Radien ist im allg. gut. (Вестник Дальневосточного Филлала Академии Наук СССР. [Bull. Far Eastern Branch Acad. Sci. USSR] 33. 97—106. 1939. Fernöstl. Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR, Geolog. Abtlg.) 195.12

**J. Mattau**, *Die Anwendung der Massenspektrographie auf Atom- und Kernchemie.* Abdruck eines Vortrages im Naturwissenschaftlichen Verein Bremen. (Strahlentherapie 75. 28—34. 10/8. 1944.) 214.13/83

**Dwight A. Hutchison**, *Wirksamkeit der elektrolytischen Vrennung der Kaliumisotopen.* Zur Best. des elektrolyt. Trennfaktors  $\alpha$  für die Trennung der Kaliumisotopen wird eine Lsg. von KCl elektrolysiert. Das gebildete K bildet an einer fließenden Hg-Elektrode Amalgam; das K wird mit HCl wieder ausgezogen u. das gebildete Salz einem eingehenden Reinigungsprozeß unterworfen. Zur Dichtebest. der KCl-Krystalle wird eine Mischung von Bromoform, n-Pentanol u. n-Hexanol verwendet. Der Wert von  $\alpha$  wurde für den Temperaturbereich zwischen 15 u. 50° zu  $1,0054 \pm 0,0005$  bestimmt. Innerhalb der Fehlergrenzen wird dieser Wert unabhängig von der Temp., der elektrolysierten Substanzmenge, der Konz. des Elektrolyten, der Stromdichte u. der Rückbldg. an der Kathode gefunden. Die Abhängigkeit der  $\alpha$ -Werte für verschied. Substanzen von deren Atomgewicht zeigt einen charakterist. Verlauf, der theoret. nicht diskutiert wird, jedoch durch Nachmessung des  $\alpha$ -Wertes für N geprüft werden soll. (J. chem. Physics 14. 401—08. Juli 1946. Atlanta, Ga., Georgia School of Technol.) 204.13

**R. Parshad**, *Die schwache Assoziation bei Wasser und Anilin.* Zur Erklärung der anomalen Assoziation in W. wird man nach der Resonanztheorie von PAULING annehmen, daß ein Elektronenpaar einmal gleichzeitig von O u. H (in covalenter Bindung) beansprucht ist u. im nächsten Augenblick vom O durch seine negative Ladung angezogen wird, wobei H als einfaches Proton (im Ionenzustand) zurückbleibt. Es sind dabei 2 Faktoren zu berücksichtigen: Da eine O—H-Bindung des Wassermol. eine Ionenbindung ist, bleibt O infolge des angezogenen Elektronenpaares negativ; ferner ist der Einfl. von H auf O als auf Wasserstoffbindung beruhend nach Art von OH...O—H zu berücksichtigen.

Ähnliche Überlegungen lassen sich auch auf Anilin anwenden, das stärker assoziiert sein könnte als  $\text{NH}_3$ , weil zu der an sich geringeren Elektronegativität des N (gegenüber O) noch die elektronenanziehende Wrkg. der Phenylgruppe hinzukommt. (J. chem. Physics 14. 348. Mai 1946. Delhi, Univ.) 116.15

**F. C. Auluck und D. S. Kothari**, *Die Löchertheorie der Flüssigkeiten*. Bei der von FÜRTH aufgestellten Löchertheorie der Fl. ist der Einfl. des Krümmungsradius unberücksichtigt geblieben. Bei seiner Einführung erhält man eine Beziehung für die Druckabhängigkeit der Viscosität von Fl. der Art:  $\ln q = (0,54 M/\rho \cdot R \cdot T) p$ , wobei  $q$  das Verhältnis der Viscosität beim Druck  $p$  zu demjenigen unter atmosphär. Druck,  $M$  das Mol.-Gew. u.  $\rho$  die D. bezeichnet. Unter vereinfachenden Annahmen läßt sich die therm. Leitfähigkeit einer Fl. mit der radialen Schwingungsperiode einer Loches in Beziehung bringen:  $C = 2 \chi/\rho^{1/2} \cdot S (\sigma \cdot k \cdot T)^{1/4}$  ( $S$  = spezif. Wärme,  $\sigma$  = Oberflächenspannung). Für eine Reihe (nichtmetall.) Fl. wird die Gültigkeit dieser Beziehung durch die annähernde Konstanz von  $C$  ( $\sim 2$ ) nachgewiesen. (Nature [London] 153. 777. 24/6. 1944. Delhi, Univ.) 116.19

**A. B. Sdanowski**, *Über die Rolle einer Zwischenphasenlösung in der Kinetik der Auflösung von Salzen*. Die Theorie der Auflösung wird durch die Berücksichtigung der Diffusion erweitert, wobei die Beziehung von WALDEN-THOVERT gebraucht wird. Man erhält folgende Formel für die Lösegeschwindigkeit  $K$ :  $K = k \cdot D_0 (D_0 + k \delta \cdot \eta)$ . Hierbei ist  $k$  eine chem. Reaktionskonst.,  $D_0$  die Diffusionskonst. auf die Viscosität  $\eta = 1$  bezogen,  $\delta$  die Dicke der Auflösungsschicht. Unter der naheliegenden Annahme, daß  $\delta \cdot \eta = \text{const.}$  ist, kommt man zu der empir. nachprüfbar. Formel:  $K = a/(b + \eta^2)$ . Vf. prüft die Gültigkeit dieser Formel an eigenen Verss. über die Auflösungsgeschwindigkeit von  $\text{NaCl}$  u.  $\text{KCl}$  in reinen Lsgg., bzw. in Mischungen miteinander, weiterhin auch an  $\text{NaCl}$  in  $\text{MgCl}_2$  u. stellt die Brauchbarkeit der Theorie fest. Bei Lsgg. von  $\text{NaCl}$  u.  $\text{KCl}$  sowohl bei  $25^\circ$  wie bei  $100^\circ \text{C}$  ist  $K$  konzentrationsunabhängig, somit ist  $K$  allein durch die prakt. gesätt. Lsg. in unmittelbarer Nähe des Krystalls bedingt. Einige Störungen entstehen durch das Aussalzen des vorher in Lsg. befindlichen Salzes durch die anderen Salzkristalle.  $\text{KCl}$  löst sich langsamer als  $\text{NaCl}$  auf. (Журнал Физической Химии. [J. phys. Chem.] 20. 869—80. 1946. Leningrad, Zweigstelle des Staatsinst. f. Bergbauchem. Rohstoffe.) 177.21

**Fred D. Ayres**, *Phasenbeziehungen in dem System Ammoniak-Wasser-Natriumhydroxyd*. In rein anorgan. tern. Systemen ist die Bldg. von zwei koexistierenden fl. Phasen relativ selten. Gefunden wurden sie in Gemischen von  $\text{NH}_3$  u.  $\text{H}_2\text{O}$  mit den folgenden Verb.:  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na-Silicat}$  u.  $\text{K-Vanadat}$ , von denen aber nur ein Teil quantitativ untersucht wurde. In der vorliegenden Arbeit wurden die Isothermen des Syst.  $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{O—NaOH}$  bei  $60$ ,  $50$ ,  $40$ ,  $35$  u.  $25^\circ$  untersucht, u. zwar hauptsächlich der Teil, in dem zwei Fl. bei jeder Temp. auftraten. Bei allen Temp. bis auf  $25^\circ$  wurden zwei koexistierende fl. Phasen festgestellt. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. (J. phys. Chem. 49. 366—77. Juli 1945. Barberton, Ohio, Pittsburgh Plate Glass Co., Columbia Chem. Division, Res. Labor.) 110.22

**K. Wieland und A. Herczog**, *Thermische Dissoziation von Cadmiumjodid*. Die therm. Dissoziation von  $\text{CdJ}_2$  wird im Temperaturbereich von  $900\text{—}1200^\circ \text{K}$ . absorptionspektroph. untersucht. Der Dampf des  $\text{CdJ}_2$  zeigt nicht nur die Absorptionsspektren von  $\text{CdJ}_2$ ,  $\text{Cd}$  u.  $\text{J}_2$ , sondern auch das Bandenspektrum von  $\text{CdJ}$ . Es gelingt, die Gleichgewichte  $\text{CdJ}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{J}_2$ ,  $\text{CdJ}_2 \rightleftharpoons \text{CdJ} + 1/2 \text{J}_2$  u.  $\text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{J}$  opt. zu bestimmen; sie stehen in Übereinstimmung mit den thermodynam.-statist. berechneten Werten. Bei den Bromiden u. bes. bei den Chloriden von  $\text{Zn}$  u.  $\text{Cd}$  stößt die benutzte Meth. infolge zu geringer Absorptionskoeff. der Halogene auf Schwierigkeiten. (Helv. chim. Acta 29. 1702—17. 2/12. 1946. Zürich, Univ., Physikal.-chem. Inst.) 205.22

**W. I. Goldanski, N. N. Ssemenow und N. M. Tschirkow**, *Heterogene Katalyse im Mehrschichtenadsorptionsfilm*. Wie experimentell am Beispiel der Bldg. u. Spaltung von *Athylacetat* in Ggw. von H-Ionen als Katalysator ( $\text{HCl}$ -Dampf) gezeigt wird, verläuft die Rk. in einer mehrere Moleküllagen starken Adsorptionsschicht im Bereich niederer Drucke u. Temp. zwischen  $45$  u.  $82^\circ$  nach der gleichen Kinetik wie in fl. homogener Phase. Für die heterogene Rk. an der Glasoberfläche wird eine Aktivierungswärme von  $E \sim 15000$  cal/mol gefunden im Vgl. mit  $16800$  cal/mol in der fl. homogenen Phase, wobei der Quotient  $P/P_s$  (Verhältnis des Druckes zum Sättigungsdruck der vorliegenden Temp.) die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt u. diese ferner der Oberfläche des Glases proportional ist. Die gute Wirksamkeit der Phosphorsäure bei vielen katalyt. Rkk. wird darauf zurückgeführt, daß wegen ihrer hygroskop. Eigg.  $P/P_s$ , von dem die Dicke des Adsorptionsfilms abhängt, ziemlich hohe Werte erreichen kann. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52. 777—79. 30/6. 1946.) 116.31

P. W. Selwood, *Magnetismus und Katalyse*. Übersicht über die Anwendungen von Magnetismus auf die Katalyse bes. bei Strukturunters. von Katalysatoren. 222 Literaturzitate. (Chem. Reviews 33. 41—83. Febr. 1946. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) 101.31

Ellen Swomley Stewart, James L. Stewart und J. C. Hubbard, *Absorption und Dispersion von Ultraschall in Wasserstoff*. Messungen mit einem Ultraschallinterferometer mit veränderlicher Weglänge zeigen, daß es im H<sub>2</sub> ein Gebiet mit Geschwindigkeitsdispersion bei gewöhnlichen Temp. u. Drucken gibt, das im Frequenzbereich von 4—6 MHz beginnt. Der Anstieg der Geschwindigkeit ist von einem Anstieg der Absorption begleitet, der 10—25-mal so groß ist wie der klass. Wert. Diese Effekte werden einer Verzögerung des Energieaustausches zwischen den Rotationsniveaus des H<sub>2</sub>-Mol. zugeschrieben. Die Anwendung der KNESEB'schen Dispersionsformel auf diese Ergebnisse gibt einen Inflektionspunkt in der Kurve der  $V^2$  gegen  $\log f$  bei 10,95 MHz; die obere Grenze des Dispersionsgebietes sollte bei 40 MHz liegen. (Physic. Rev. [2] 68. 231. 1/15. 11. 1945. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) 194.60

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

W. Pauli, *Über Diracs neue Methode der Feldquantelung*. 1. Einleitung. 2. Indefinite Metrik im HILBERT'schen Raum. 3. Anwendung auf den harmon. Oscillator. 4. Das Syst. aus 2 Oscillatoren mit positiver u. negativer Energie. 5. Relativist. Feldquantelung, a) ungeladene Teilchen mit dem Spin 1 u. BOSE-Statistik, b) geladene Teilchen. 6. Die Wechselwrg. der Elektronen mit einem elektromagnet. Feld, a) der  $\lambda$ -Grenzprozeß; elektrostat. Selbstenergie, b) Einführung der Protonen mit negativer Energie; elektrodynam. Teil der Selbstenergie in  $e^2$ -Näherung. 7. Das Problem der physikal. Auslegung des Formalismus. (Rev. mod. Physics 15. 175—207. Juli 1943. Princeton, N. J., Inst. for advanced Study.) 194.78

W. Horning, W. O'Connell und J. Weinberg, *Zwischenatomare Kräfte kurzer Reichweite*. Die Experimente von HAMM (vgl. C. 1945. II. 953) ergeben für den Stoß von Ar-Ionen mit He-Atomen die Anwesenheit einer abstoßenden Kraft, die umgekehrt proportional dem Kubus des Abstandes ist. Ein statist. FERMI-THOMAS-Modell des Zweizentrenst. gibt eine gute Näherung der potentiellen Energie als Funktion des Kernabstandes. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist befriedigend. (Physic. Rev. [2] 68. 106. 1/15. 8. 1945.) 194.80

S. Flügge, *Die Rolle des Neutrons in der modernen Kernphysik*. Vortrag vom 24. 1. 1944 im Naturwissenschaftlichen Verein Bremen. (Strahlentherapie 75. 5—15. 10/8. 1944.) 214.82

Lamek Hulthén, *Streuung von Neutronen an Protonen bei hoher Energie und das Problem der Sättigung*. Die als „Sättigung“ bezeichnete Eig. schwerer Atomkerne, daß Kernvol. u. Bindungsenergie ungefähr proportional der Zahl der vorhandenen Kernteilchen, der Massenzahl, sind, ist eine der wichtigsten Grundlagen der Kerntheorie. Die HEISENBERG'sche Auffassung der Sättigung als reines Austauschphänomen ist mit neuen Experimenten über die Winkelverteilung der Streuung schneller Neutronen an Protonen schwer vereinbar. Sie führt auf eine vorwiegende Rückwärtsstreuung von Neutronen durch Protonen mit einem Maximum bei Streuwinkeln von 180°, im Widerspruch zu den Experimenten, die mit zunehmender Neutronenenergie zunehmende Vorwärtsstreuung ergaben. Eine bessere Übereinstimmung mit der Beobachtung erhält man in einer nicht symm. skalar-pseudoskalaren Theorie des V. (Kungl. fysiogr. Sällsk. Lund Föhrh. 14. [1944.] Nr. 2). (Physic. Rev. [2] 67. 193—94. 1/15.3. 1945. Lund, Institutionen för mekanik och matematisk fysik.) 194.83

Rosalyn S. Yalow und M. Goldhaber, *Über einen  $\gamma$ -Strahlen-Übergang von hoher Übergangswahrscheinlichkeit*. Nach O'NEAL u. SCHARFF-GOLDBABER (Physic. Rev. [2] 62. [1942.] 83) führt der Zerfall von <sup>121</sup>Te zu zwei angeregten Zuständen von <sup>121</sup>Sb von 0,23 u. 0,61 MeV Energie. Durch eine Unters. der Koizidenz zwischen den Röntgenstrahlensatelliten u. den inneren Konversionselektronen konnte gezeigt werden, daß der Übergang vom Niveau 0,23 MeV zum Grundzustand mit hoher Übergangswahrscheinlichkeit erfolgt u. stattfindet, bevor das von <sup>121</sup>Te eingefangene K-Elektron ersetzt ist. Die Halbwertsweite des Überganges ist  $>30$  eV, die des „langsamen“ Überganges von 0,61 MeV zum Grundzustand  $<1$  eV. (Physic. Rev. [2] 67. 59. 1/15.1. 1945. Urbana, Ill., Univ.) 194.85

Gertrude Scharff-Goldhaber, M. Goldhaber und Rosalyn S. Yalow, *Über einen Versuch zum Nachweis von Kernresonanzabsorption von  $\gamma$ -Strahlen*. Die von YALOW u. GOLDBABER (vgl. vorst. Ref.) untersuchte  $\gamma$ -Strahlung des zu 0,23 MeV angeregten <sup>121</sup>Sb wurde be-



nutzt, um nach einer Kernresonanzabsorption der Strahlung zu suchen. In Sb wurde keine Kernabsorption gefunden. Es wurde deshalb nach einem tiefliegenden Niveau von  $^{121}\text{Sb}$  gesucht, aber keine  $\gamma$ -Strahlung oberhalb 10 keV gefunden. Da die Emission der 0,23-MeV-Strahlung erfolgt, wenn ein Elektron der K-Schale fehlt, wird vermutet, daß die Wechselwrg. des Kerns mit dem Loch in der K-Schale eine Verschiebung des Kernniveaus zur Folge hat. (Physic. Rev. [2] 67. 59. 1/15.1. 1945. Urbana, Ill., Univ.) 194.85

G. C. Baldwin und H. W. Koch, *Schwellen für den Kernphotoeffekt*. Durch vorläufige Messungen wurden die folgenden Schwellenwerte in MeV gefunden: Cu (10 m) 10,8—10,9. Mo (17 m) 13,3—13,7, Fe (9 m) 14,1—14,3, O (1 m) 16,3—16,7 u. C (21 m) 18,7—19,5. (Vgl. auch C. 1945. II. 942) (Physic. Rev. [2] 63. 1/15. 1. 1943. 59—60. Chicago, Ill., Univ.) 110.85

George C. Baldwin und H. W. Koch, (vgl. vorst. Ref.) *Schwellenwertmessungen beim Kern-Photoeffekt*. Die vom Betatron emittierte kurzwellige Röntgen-Strahlung wurde zur Erzeugung von  $\gamma, n$ -Prozessen in verschied. Elementen bis zur Atomnummer 47 benutzt. Die so erzeugte Aktivität in Abhängigkeit von der maximalen Röntgenstrahlenenergie ergab glatte Kurven, aus denen der Schwellenwert abgeschätzt wurde. Die Genauigkeit der Meth. ist durch die geringe Aktivität u. durch die Unsicherheit der Energiebest. beschränkt. Folgende Schwellenwerte (in MeV) wurden gemessen:  $^{11}\text{C}$  18,7—19,4;  $^{13}\text{N}$  11,1;  $^{15}\text{O}$  16,3;  $^{53}\text{Fe}$  14,2;  $^{62}\text{Cu}$  10,9;  $^{63}\text{Zn}$  11,6;  $^{79}\text{Se}$  oder  $^{81}\text{Se}$  9,8 (für das kurzlebige Isomer);  $^{91}\text{Mo}$  oder  $^{93}\text{Mo}$  13,5;  $^{108}\text{Ag}$  9,3;  $^{106}\text{Ag}$  9,5. Ferner wird über rohe Messungen des Schwellenwertes der Uranphotospaltung berichtet, er liegt unterhalb 7 MeV. (Physic. Rev. [2] 67. 1—11. 1/15.1. 1945. Urbana, Ill., Univ.) 194.85

Marcellus L. Wiedenbeck und C. J. Marhofer, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Schwellenwerte bei  $\gamma, n$ -Prozessen*. Die Meth. benutzt als Nachweismittel die Resonanzabsorption von Neutronen durch Rh oder Ag. Bei reinem  $\gamma, n$ -Prozeß wächst die Zahl der Neutronen einer bestimmten Energie linear mit der angelegten Spannung, wenn diese einen bestimmten Wert überschreitet. Ist kein Neutronen bremsender Stoff vorhanden, so spricht der Detektor nur auf die Neutronen der Resonanzenergie an. Die Kurve der gemessenen Aktivität in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung im Röntgenrohr ist daher linear u. schneidet die Abszisse beim Schwellenwert. Das Verf. wurde mit D u. Be ausprobiert. Als Schwellenwerte des  $\gamma, n$ -Prozesses wurden  $1,630 \pm 0,006$  MeV für Be u.  $2,185 \pm 0,006$  MeV für D erhalten. (Physic. Rev. [2] 67. 54—55. 1/15.1. 1945. Notre Dame, Ind., Univ.) 194.85

Gleb Wataghin, *Über den Kernphotoeffekt*. Die Schwellenwerte u. Wirkungsquerschnitte für den Kernphotoeffekt liegen zwischen 5 u. 19 MeV bzw. bei  $10^{-28}$  qcm. Bei Temp. von  $kT \geq 2 mc^2 = 10^{10}$  eV erhält der Effekt erhöhte Bedeutung. Photonen mit einem  $h\nu$  oberhalb dieses Schwellenwertes erzeugen angeregte Kerne, die zur Emission eines Neutrons, Protons oder eines  $\beta$ -akt. Kerns führen. Diese Prozesse bewirken eine hohe Neutronenkonz. bei bestimmten Temp. u. Kerndichten. Durch die Absorption der Neutronen durch andere Kerne entstehen viele  $+\beta$ -akt. Kerne. Die Emission von Neutrinos u. Antineutrinos wächst rasch mit steigender Temp. u. wird zum vorherrschenden Prozeß oberhalb gewisser vom Schwellenwert u. vom Wirkungsquerschnitt abhängiger krit. Temperaturen. Diese Erscheinungen spielen eine wichtige Rolle in den statist. Prozessen, die die Verteilung der Kerne im Weltall u. vielleicht auch den Sternzusammenbruch bewirken. Es wird eine Formel aus dem PLANCK'schen Strahlungsgesetz abgeleitet für die Zahl der Photonen, deren Energie größer ist als der Schwellenwert. Einige daraus berechnete Werte der mittleren Lebensdauer von Kernen vor ihrer Umwandlung durch den Kernphotoeffekt werden tabuliert. Es wird die Rolle, die der Photoeffekt u. die Neutrinoemission für das allg. Problem der statist. Gleichgewichts zwischen Kernen, Elektronen u. Photonen bei Temp. von  $10^{10}$  Grad spielt, klargestellt. Ähnliche Überlegungen lassen sich auf andere Prozesse, z. B. die Erzeugung angeregter Kernzustände bei nichtelast. Zusammenstößen, anwenden. Nach GAMOW kommen bei solchen Temp. auch die Verdampfung von Neutronen u. die induzierte Kernspaltung in Frage. Bei Temp. von  $kT \sim 10^7$  eV u. Kerndichten von  $10^9$  wird die Neutrinoemission pro  $\text{cm}^3$  u. Sek. größer als die gesamte D. der Strahlungsenergie u. der Elektronenpaare, wenn Lichtteilchen u. Kerne vorhanden sind. Wenn die mittlere Energie der Teilchen  $10^8$  eV überschreitet, dann wird durch die Erzeugung von Gruppen von Mesonen das statist. Problem noch gründlicher verändert. Der Dämpfungseffekt derartiger Zusammenstöße beruht auf der Unterteilung der prim. Energie zwischen den erzeugten Teilchen u. auf der Neutrinoemission. (Physic. Rev. [2] 69. 33—34. 1/15.1. 1946. São Paulo, Univ.) 194.85

G. D. Adams und R. K. Clark, *Absorption von energie-eichen Quanten*. Es wurden Absorptionsmessungen durchgeführt für Quanten der Hochenergiespitze des Bremsstrahlungsspektr. des 20-MeV-Betratrons. Die Spitze wurde isoliert unter Benutzung eines Cu-



Monitors u. von Detektorscheiben unter der Annahme, daß die maximale Energie des Spektr. oberhalb des Schwellenwertes ( $\sim 10,5$  MeV) für die Rk.  $^{63}\text{Cu}(\gamma, n)^{62}\text{Cu}$  liegt. Die Positronenaktivität von  $^{62}\text{Cu}$  wurde mit dem LAURITZEN-Elektroskop beobachtet. Als Absorber wurden *Be*, *C*, *Al*, *Fe* u. *Pb* benutzt. Bei einer Betriebsspannung des Betatrons von 13 MeV maximal, entsprechend einer Quantenenergie von ca. 11,75 MeV, wurden die folgenden Absorptionskoeffizienten (in  $\text{cm}^{-1}$ ) gemessen: *Be* 0,0278, *C* 0,0292, *Al* 0,0601, *Fe* 0,234 u. *Pb* 0,635. (Physic. Rev. [2] 63. 60. 1/15.1. 1943. Chicago, Ill., Univ.) 110.85

Robert Beringer, *Die Winkelbeziehung aufeinanderfolgender  $\gamma$ -Strahlen*. Untersucht wurde die winkelmäßige Abhängigkeit der  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzen von  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{38}\text{Cl}$  u.  $^{82}\text{Br}$  zu dem Zweck, die von DUNWORTH (C. 1940. II. 2579) vorausgesagte Beziehung zwischen den Richtungen der von einem angeregten Kern in Kaskade emittierten Quanten u. dem anisotropen Strahlungsfeld des vorhergehenden Quants nachzuprüfen. Gefunden wurde, daß die Koinzidenzgeschwindigkeiten innerhalb einiger Prozent unabhängig waren von den relativen Richtungen der Quanten; ausgenommen waren die Fälle, bei denen die Zähler zu nahe beieinander standen, in welchem Fall eine Zunahme beobachtet wurde. Diese Zunahme wurde gestreuten Quanten zugeschrieben, was auch durch eine unabhängige Messung nachgewiesen werden konnte. (Physic. Rev. [2] 63. 23—28. 1/15.1. 1943. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Physics Labor.) 110.93

John N. Cooper, *Auger-Übergänge und Breiten der Röntgenstrahlenenergieniveaus*. Die Breite eines Röntgenstrahlenenergieniveaus hängt zu einem großen Teil von den Wahrscheinlichkeiten der AUGER-Übergänge von diesem Niveau ab. Es sind daher schnelle Änderungen in der Linienbreite mit der Atomzahl zu erwarten, wenn plötzliche Änderungen in den Wahrscheinlichkeiten der AUGER-Übergänge auftreten. Untersucht wurden die Atomzahlgebiete, innerhalb deren große Änderungen zu erwarten sind. Ein Teil der Linienbreitenänderungen von  $L_{\beta_2}$  für die Elemente  $73 \leq Z \leq 92$  wird den AUGER-Übergängen  $M_{III} \rightarrow M_V N_{IV.V}$  zugeschrieben. Die Übergänge  $N_{II} \rightarrow N_{III} O_{II.III}$ ,  $N_{II} \rightarrow N_{IV.V} \cdot N_{IV.V}$  u.  $N_{III} \rightarrow N_{IV.V} N_{IV.V}$  erklären die Intensitätsanomalien von  $M\zeta$  für die Elemente  $38 \leq Z \leq 58$ . (Physic. Rev. [2] 65. 155—61. 1/15.3. 1944. Norman, Okla., Univ.) 110.111

Kenneth C. Rule, *Röntgenlinienabsorption in den M-Serien von  $^{62}\text{Sm}$* . Untersucht wurden die  $M_{IV}$ - u.  $M_V$ -Absorptionskanten von  $^{62}\text{Sm}$  unter Benutzung von aufgedampften Filmen von  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  u.  $\text{SmCl}_3$ . Die Messungen wurden durchgeführt an Präpp. mit zunehmender Filmdicke, u. zwar verhielten sich die Dicken der  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -Filme wie 1 : 3 : 10 : 30. Für jede der Ecken,  $M_{IV}$  u.  $M_V$ , wurde eine starke Absorptionslinie gefunden, die jeweils von einer schwächeren nach längeren Wellenlängen zu begleitet war. Mit zunehmender Filmdicke wurden die Linien breiter, so daß die „Linienabsorption“ allmählich als wahre Kanten erschienen. Gleichzeitig nimmt die Absorption für die schwachen „Linien“ auf der langwelligen Seite der Hauptlinien zu. Analoge Beobachtungen wurden an  $\text{SmCl}_3$ -Filmen gemacht. Die  $M_{IV}$ - u.  $M_V$ -Kanten sind alle sehr ähnlich u. sind beide komplex; für jede der Kanten konnten vier Komponenten unterschieden werden. In beiden Fällen ist das erste Paar von Kanten von dem letzten Paar durch ein Minimum getrennt, welches Übergängen entsprechen kann, in welchen die Elektronen auf die  $N_{VII}$ - u.  $N_{VI}$ -Niveaus gehoben werden. (Physic. Rev. [2] 68. 246—49. 1/15.12. 1945. Upsala, Univ., Inst. of Physics.) 110.111

Joseph B. Platt, *Struktur in der Röntgen-K-Absorptionskante von metallischem Kalium*. Es wurde auf theoretischem Wege ein Ausdruck hergeleitet für den Absorptionskoeff. von metallischem K im Gebiet der K-Kante unter der Annahme, daß die Leitungselektronen sich in einem Gebiet konstanten Potentials innerhalb des Gitters bewegen. Unter Benutzung eines Zweikristall-Vakuumspektrometers mit hoher Auflösungsschärfe wurde die Absorptionskante von K gemessen u. mit der theoret. erhaltenen Kurve verglichen. Sowohl die Form der Kurve wie die Breite der Kante stimmen mit den theoret. Voraussagen überein. Eine experimentell gefundene sek. Struktur ließ sich durch die obige Theorie nicht erklären. — Die Wellenlänge der Mitte der Absorptionskante wurde bestimmt zu  $3428,8 \pm 0,2$  X. E. (Physic. Rev. [2] 69. 337—46. 1/15.4. 1946. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) 110.111

J. W. Trischka, *Struktur in den Röntgen-K-Absorptionskonstanten von festem Kaliumchlorid*. Ionometrisch wurde die Feinstruktur der K-Absorptionskanten von festem KCl mit einem Zweikristall-Vakuumspektrometer untersucht. Zur Unters. der K-Kante von K wurde eine Antikathode aus einer Legierung von 12% Sb u. 88% Pb, für die des Cl eine aus Pd benutzt. Das Antikathodenmaterial wurde gewählt, weil die  $L_{\alpha}$ -Linien von Sb u. Pd in dem untersuchten Gebiet mit einer Intensität auftraten, daß sie als Standard für die Wellenlängenmessungen dienen können. Die KCl-Filme wurden erhalten durch Auf-

dampfen von reinem KCl auf Kodakfilm von einer Dicke von 0.001 inch. Die Ionisationskammer war zur Unters. der Cl-K-Kante mit Kr unter einem Druck von 20 cm Hg u. mit Ar unter einem Druck von 26 cm Hg zur Unters. der Kalium-K-Kante gefüllt. Die Wellenlängen der Maxima der ersten Absorptionslinien in den Cl- u. K-Spektren wurden zu 4387,6 X. E. u. 3432,5 X. E. bestimmt. Das genaue Spektr. ist graph. wiedergegeben. (Physic. Rev. [2] 67. 318—20. 1/15. 6. 1945. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Dep. of Physics.) 110.111

C. H. Shaw, *Sekundärstruktur in der K-Absorptionsgrenze von Germaniumtetrachlorid*. Mit Hilfe eines Doppelkristallspektrometers u. eines GEIGER-MÜLLER-Zählrohrs wurde mit Au-Strahlung die K-Absorptionsgrenze von  $\text{GeCl}_4$  untersucht. Die Unters. wurden bei einer Temp. von etwa 65° durchgeführt, bei der der Dampfdruck des  $\text{GeCl}_4$  etwa 390 mm betrug. Die gefundenen Absorptionskoeff. wurden graph. gegen die Energie aufgetragen. Aus der graph. Darst. ist die Sekundärstruktur deutlich erkenntlich. (Physic. Rev. [2] 70. 643—45. 1/15.11. 1946. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Rowland Phys. Labor.) 110.111

J. J. G. McGue, *Der Ionisationswirkungsquerschnitt des LIII-Zustandes von Silber*. Gemessen wurde in willkürlichen Einheiten der Ionisationswirkungsquerschnitt des LIII-Zustandes von Ag durch Beobachtung der Intensität des La-Dubletts einer dünnen Ag-Kathode, die mit Kathodenstrahlen bombardiert wurde, deren Energie bis zu dem Neunfachen der Anregungsenergie des LIII-Zustandes gesteigert wurde. Die beobachteten Daten wurden korr. für die Effekte der Diffusion, Rediffusion u. die Verzögerung der Kathodenstrahlen. Die gemessenen Werte des Wirkungsquerschnitts stimmen ziemlich gut mit den Werten überein, die man auf Grund der Approximation von BORN erhält. (Physic. Rev. [2] 65. 168—75. 1/15.3. 1944. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) 110.111

Henry Norris Russell, *Interstellare Gase*. Elementare, theoret. Darst. des spektroskop. Nachw. interstellarer Gase u. einige Beispiele für die vorkommenden Moll., Atome, ionisierten Atome, Elektronen usw. sowie Angaben über die Grenzen der Untersuchungsmethode. (Sci. American. 163. 128—29. Sept. 1940. Washington, Princeton Univ., Dep. of Astronomy.) 121.134

Fred L. Whipple, *Meteore und die obere Erdatmosphäre*. 1. Einleitung. 2. Die Beobachtungsdaten über Meteore. 3. Theoret. Betrachtungen, a) die Widerstandsgleichung, b) die Gleichung für den Massenverlust, c) die Leuchtkraftgleichungen, d) Best. der D. aus der Verzögerung, e) die D. im Lichtmaximum, f) die D. am Anfangspunkt, g) die D. am Endpunkt, h) die gültigen Werte der Konstanten. 4. Resultate: Dichten u. Temperaturen. 5. Meteor-Lichtkurven. 6. Zusammenfassung. (Rev. mod. Physics 15. 246—64. Okt. 1943. Cambridge, Mass., Harvard Coll. Observ.) 194.134

Jean Broghard und Pierre Jacquinot, *Über die Natur gewisser verbotener Heliumlinien und die Deutung ihrer Zeemaneffekte*. Verff. untersuchen den longitudinalen u. transversalen ZEEMAN-Effekt verbotener He-Linien. Als Lichtquelle dienen Quarzentladungsröhren mit Außenelektroden u. Hochfrequenzanregung. Das Magnetfeld liefert der große Elektromagnet der Académie des Sciences. Spektrolapp. ist der große Flüssigkeitsprismenspektrograph des Labor. mit einer Dispersion 1,6—0,9 Å/mm. Nach den beobachteten ZEEMAN-Effekten ergibt sich als Natur der P—F-Übergänge Quadropolstrahlung, der P—G-Übergänge Oktupolstrahlung, der P—P-Übergänge magnet. Dipolstrahlung. Bei einer Verstärkung der Anregung erscheinen die verbotenen Linien mit erhöhter Intensität ohne gleichzeitige Änderungen im ZEEMAN-Effekt. Die Beobachtungen über die Linienverstärkung u. den longitudinalen u. transversalen ZEEMAN-Effekt lassen sich deuten durch ein intermol. elektr. Feld, das keine Komponente in Richtung des Magnetfeldes hat. (Ann. Physique [11] 20. 509—34. Sept./Okt. 1945. Bellevue, Labor. de l'Electro-Aimant.) 194.135

Bengt Edlen, *Magnetische Dipolübergänge in den Konfigurationen  $5p^5$ ,  $5p^4$  und  $6p^5$  von Xenon und Emanation*. Drei nichtidentifizierte Linien in den Spektren X I, X II, u. Em II werden als magnet. Dipolübergänge innerhalb der Konfigurationen  $5p^5$  von X II,  $5p^4$  von X III u.  $6p^5$  von Em II gedeutet u. ihre theoret. Übergangswahrscheinlichkeiten angegeben. (Physic. Rev. [2] 65. 248. 1/15. 4. 1944.) 194.136

Gabriel Kron, *Elektrische Schwingungskreismodelle für das Schwingungsspektrum mehratomiger Moleküle*. Es werden elektr. Schwingungskreise entwickelt, um die n. Frequenzen u. Schwingungsformen mehratomiger Moll. beliebiger Konfiguration zu bestimmen. Die Schaltungen für jedes Mol. werden ohne Zuhilfenahme von Gleichungen nach physikal. Überlegungen aufgestellt u. können mit einem Wechselstromanalysator mit numer. Methoden, mit Rechenmaschinen oder Lochkartensystemen aufgelöst werden.

Die Schaltungen ermöglichen die Aufstellung der Säkulargleichungen des Moleküls. Die zugrunde gelegte Potentialfunktion ist entweder eine allg. quadrat. Form der Verrückungen oder entspricht der üblichen Valenzkraft mit Streckung, Biegung u. Drillung der Valenzbindungen u. Valenzwinkel. Die ausgeführten Analysen von CO<sub>2</sub>, OCS u. A. nach dem Valenzkraftmodell ergeben für die Grundschwingungsfrequenzen u. die n. Schwingungsformen befriedigende Übereinstimmung mit den empir. Daten. (J. chem. Physics 14. 19—31. Jan. 1946. Schenectady, N. Y., General Electric Co.) 194.136

G. K. Carter und G. Kron, *Netzwerk-Analysator-Teste für äquivalente Ströme schwingender vielatomiger Moleküle*. Zur Erläuterung der Anwendung der von Vff. (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen elektr. Schwingungskreismodelle für die Schwingungen mehratomiger Moll. werden in dieser Arbeit die mit einem Wechselstromanalysator erhaltenen Ergebnisse an den Schaltungen von drei Moll. von zunehmender Kompliziertheit gebracht: 1. am symm. linearen Mol. CO<sub>2</sub>; 2. am asymm. linearen Mol. OCS; 3. am asymm. nichtlinearen Mol. CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH. In allen 3 Fällen werden, ausgehend von den gegebenen Konstanten der Molekülstruktur, die Normalfrequenzen u. Schwingungsformen mit Hilfe des entsprechenden Schwingungskreises gemessen. Die mit dem Analysator erhaltenen Ergebnisse entsprechen in befriedigender Weise den bekannten Grundschwingungscharakteristiken. (J. chem. Physics 14. 32—34. Jan. 1946. Schenectady, N. Y., General Electric Co.) 194.136

J. B. Coon, *Eine Schwierigkeit in der Analyse einiger ClO<sub>2</sub>-Banden*. Die Rotationsstruktur des violetten Absorptionsspektr. von ClO<sub>2</sub> kann nicht durch die Energieterme eines starren, nahezu symm. Kreisels erklärt werden. Zur Darstellung des Spektr. wird eine Formel vorgeschlagen, in der die F-Werte von einer Größe sind, die sich auf die Quasisymmetrieachse des Kreiselsmodells bezieht, u. von dem Gesamtdrehmoment, der Spinkomponente u. der Komponente der Molekularrotation längs dieser Achse abhängen. (Physic. Rev. [2] 67. 63. 1/15. 1. 1945. Univ. of Indiana.) 194.136

Jesse B. Coon, *Δ<sub>1</sub>F-Werte bei einigen Chlordioxydbanden*. In 3 Banden von ClO<sub>2</sub> wurden einige P- u. R-Zweige identifiziert. Nimmt man als Cl—O-Abstand des unteren Zustandes den aus Elektronenbeugung folgenden Wert 1,53 Å, so folgt aus den ΔF-Werten für den Winkel des oberen u. des unteren Anregungszustandes 85° u. 107°. Diese Werte sind aber nach der Theorie des asymm. Kreisels mit dem Spektr. nicht vereinbar. Nimmt man dagegen den aus der Schwingungsanalyse folgenden Wert des Winkels des tieferen Zustandes von 122°, so wird der Cl—O-Abstand 1,44 Å, u. der Winkel des höheren Zustandes wird 116°. (Physic. Rev. [2] 63. 63. 1/15. 1. 1943. Univ. of Indiana.) 194.136

Leonard N. Liebermann, *Eine Schwingungsanalyse des CS<sub>2</sub>-Bandensystems im nahen UV*. Im langwelligen Teil (3400—3800 Å) des Bandensyst. bei 3100 Å von CS<sub>2</sub> wurden 9 Schwingungsserien mit einem Schwingungsintervall von 270 cm<sup>-1</sup> gefunden. Dies ist identisch mit der Deformationsfrequenz ν<sub>2</sub> im angeregten Zustand. Die symm. Valenzfrequenz ν<sub>1</sub> ist etwa 620 cm<sup>-1</sup>. Die Intensitätsverteilung ergibt Biegung des Mol. im angeregten Zustand; der Winkel beträgt 160°. Mit ν<sub>1</sub>' = 620 cm<sup>-1</sup>; ν<sub>2</sub> = 270 cm<sup>-1</sup>, und 2x = 160° folgt nach einem Valenzkraftmodul ν<sub>3</sub>' = 1380 cm<sup>-1</sup>. (Physic. Rev. [2.] 63. 1/15. 1. 1943. Kansas Univ.) 194.136

M. Handelsmann, *Beitrag zur Emissionsspektralanalyse von Molekeldämpfen*. Es wird der minimale Sättigungsdruck bestimmt, bei dem sich Salzdämpfe der Halogenide (Cl-, Br-, J-) von Hg, Cd u. Zn auf Grund ihrer charakterist. Bandenspektren in einem mit Außenelektroden versehenen Entladungsrohr noch nachweisen lassen. Der mittlere Wert der minimalen Sättigungsdrucke beträgt 0,01 mm. Die untere Grenze für die absol. Nachweisbarkeit liegt im Falle von HgCl<sub>2</sub> bei ca. 3 γ. (Helv. chim. Acta 29. 881—88. 15/6. 1946. Zürich, Univ., Physikal.-Chem. Inst.) 194.136

Arthur Adel und David M. Dennison, *Bemerkungen über das Ultraviolettpektrum und die Molekülstruktur von Ozon*. Die Feinstruktur der Bande bei 14,2 μ des Ozonabsorptionsspektr. wurde mit Prismen- u. Gitterspektrometern bestimmt. Die Daten in Verb. mit der Feinstruktur der Bande bei 9,57 μ, die früher im Sonnenspektr. aufgelöst wurde, machen eine eindeutige Entscheidung zwischen den verschied. Vorstellungen von der Struktur des O<sub>3</sub>-Mol. möglich. Als Form des Mol. ergibt sich ein gleichschenkliges Dreieck mit einem Spitzenwinkel von ca. 34°. (J. chem. Physics 14. 379—82. Juni 1946. Ann Arbor, Mich., Univ.) 194.136

George Glockler und George Matlack, *Die Kraftkonstanten des Ozons*. (Vgl. C. 1948. I. 974.) Es wird eine Behandlung des Ozonmol. nach der allg. Valenzkraftfeldtheorie gegeben. Es wurden Werte für alle 4 Kraftkonstanten erhalten. Diese Werte, die unter Benutzung der Frequenzbezeichnungen von PENNEY u. SUTHERLAND bestimmt wurden, werden mit



den nach anderen Zuordnungen ermittelten verglichen. Nach der derzeitigen Kenntnis der Struktur des Ozonmol. sind die Werte von PENNEY u. SUTHERLAND ( $\omega_1 = 1043$ ,  $\omega_2 = 710$ ,  $\omega_3 = 1740 \text{ cm}^{-1}$ ) am besten gesichert. Die Kraftkonstante der O—O-Bindung stimmt dabei mit dem nach der BADGERSchen Regel zu erwartenden am besten überein. Sie liegt zwischen 0,75 u. 0,99 Mdyn/cm. (J. chem. Physics 14. 531—33. Sept. 1946. Iowa City, Iowa State Univ.) 194.136

Harald H. Nielsen und Alvin H. Nielsen, *Weitere Messungen der Schwingungen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  von  $CD_3Cl$  im Ultrarot.* Von den früher von den Vff. (Chicago Meeting, Dez. 1944) beschriebenen Rotationsschwingungsbanden von schwerem Chlormethyl wurden die Schwingungen  $\omega_1$  u.  $\omega_2$  mit einem WOODSchen Gitter von 7200 Strichen pro in. vollständig neu vermessen. Die Parallelschwingung  $\omega_1$  konnte auf Rotationsstruktur analysiert werden, der mittlere Linienabstand beträgt  $0,7 \text{ cm}^{-1}$ , das Trägheitsmoment  $I_A = 80,1 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2$ . Auch die Q-Zweige der Senkrechtschwingung  $\omega_2$  konnten aufgelöst werden. (Physic. Rev. [2] 68. 99. 1/15. 8. 1944. Columbus, Ohio, Univ.) 194.136

K. Schäfer und J. M. Gonzalez Barredo, *Das Ramanspektrum des flüssigen Germaniumhydrids.* Aufgenommen wurde das Ramanspektrum des fl.  $\text{GeH}_4$  bei etwa  $-100^\circ$ . Vier Linien wurden gefunden, bei  $816 \text{ cm}^{-1}$ ,  $920 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2089 \text{ cm}^{-1}$  u.  $2106 \text{ cm}^{-1}$ , welche der Reihe nach der doppelt u. der dreifach entarteten Knickschwingung sowie der einfachen u. der dreifach entarteten Valenzschwingung des Tetraedermol. zugeordnet wurden. (Z. physik. Chem. 193. 334—42. Okt. 1944. Göttingen, Univ., Allgem. Chem. Inst. u. physikal.-chem. Inst.) 110.137

Richard A. Ogg jr., *Das Absorptionsspektrum von Metall-Ammoniaklösungen.* Bei der Unters. des sichtbaren Absorptionsspekt. verd. Lsgg. von Alkali- u. Erdalkalimetallen in fl. Ammoniak findet Vf., daß bei der Abkühlung  $10^{-3}$ -mol. Lsg. des Na u. Mg von Zimmertemp. auf  $-80^\circ$  eine deutliche Verdunkelung u. Farbänderung des durchgelassenen Lichtes in reversibler Weise eintritt, die mit zunehmender Konz. wächst. Das Absorptionsvermögen für Blau nimmt etwas, das für Rot bis auf mehr als das zweifache zu. Es wird eine Deutung der Beobachtungen versucht durch die Annahme von 2 gefärbten Komponenten, deren Gleichgewicht von der Konz. u. der Temp. abhängt. Die Eigg. dieser Komponenten ergeben sich aus einem Vgl. mit den festen Lsgg. von Alkalimetallen in Alkalihalogenidkristallen. (J. chem. Physics 14. 114—15. Febr. 1946. Stanford Univ., Calif.) 194.138

Richard A. Ogg jr., *Der photoelektrische Effekt in Metall-Ammoniaklösungen.* In Fortsetzung seiner früheren Unters. (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 155) über den inneren photoelektr. Effekt, d. h. die Photoleitfähigkeit von Metall-Ammoniaklsgg., berichtet Vf. in der vorliegenden Arbeit über Unters. des äußeren photoelektr. Effekts, d. h. der Emission von Elektronen in die Dampfphase. Es wurden extrem verd. Natriumlsgg. ( $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  molar) in einer Spezialphotozelle benutzt, die dicht über dem E. des Ammoniaks gehalten wurde. Die Quantenausbeute der photoelektr. Emission war der Größe nach ähnlich, wie sie HÄSING (C. 1940. II. 1256) für relativ konz. Lsgg. beobachtet hatte, die spektrale Abhängigkeit erwies sich dagegen als grundsätzlich verschieden. Während sich bei HÄSING die Wellenlängeschanke von ca.  $7700 \text{ \AA}$  für eine gesätt. Lsg. nach ca.  $8500$ — $8700 \text{ \AA}$  für eine  $4 \cdot 10^{-2}$  mol. Lsg. ändert, verschieben die hoch verd. Systeme ihre maximale Empfindlichkeit in das nahe Infrarot, u. zwar bis in die Gegend von ca.  $15000 \text{ \AA}$ . Dieser Unterschied in dem photoelektr. Verh. extrem verd. u. relativ konz. Na-NH<sub>3</sub>-Lsgg. läßt sich am besten erklären durch ein Gleichgewicht zwischen eingefangenen Elektronenpaaren u. eingefangenen einzelnen Elektronen. Bei den benutzten sehr verd. Lsgg. ist das Verhältnis eingefangener Paare zu vernachlässigen, u. die geschätzte Photoschanke bei  $\lambda = 15000 \text{ \AA}$  entspricht der Arbeitsfunktion des Prozesses  $e$  (eingefangen in NH<sub>3</sub>) +  $h\nu \rightarrow e$  (Gas),  $\Phi \sim 0,8$  Volt. Für die konzentrierteren Lsgg. erhält man analog  $e_2$  (eingefangen in NH<sub>3</sub>) +  $h\nu \rightarrow e$  (eingefangen in NH<sub>3</sub>) + H  $e$  (Gas),  $\Phi > 1,42$  Volt. (J. chem. Physics 14. 295. April 1946. Stanford Univ., Calif., Dep. of Chem.) 110.138

Elliott W. Montroll, *Bemerkung über die Theorie diffusionsbestimmter Reaktionen mit einer Anwendung auf die Auslöschung der Fluoreszenz.* Die Prinzipien der SMOLUCHOWSKI-schen Stoßtheorie von Rkk. in Lsg. werden erläutert. Sie ist anwendbar auf Rkk., die unmittelbar beim Stoß zweier reagierender Partikel stattfinden, also diffusionsbestimmte Reaktionen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Stoßhäufigkeit ab. Für diese wird ein Ausdruck abgeleitet als Funktion der Zeit, wenn anfänglich eine BOLTZMANN-Verteilung der Teilchen rings um ein bestimmtes reagierendes Mol. vorliegt. BROWNSche Bewegung u. intermol. Kräfte sind berücksichtigt. Die allg. Ergebnisse werden auf die Theorie der Fluoreszenzauslöschung angewandt. Die Auslöschungskonstante läßt sich als

Summe zweier Terme ausdrücken, von denen der erste dem Kehrwert der Viscosität, der zweite dem Kehrwert der Quadratwurzel aus der Viscosität des Lösungsm. proportional ist. (J. chem. Physics 14, 202—11. März 1946. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst.) 194.140

**G. K. Rollefson und Harold W. Dodgen**, *Die Abhängigkeit der Intensität der Fluorescenz von der Zusammensetzung einer fluoreszierenden Lösung*. Die Fluorescenz von Fluorescein- u. Acridinlsgg. als Funktion 1. der Konz. von zugefügtem Jod bei konstanter Konz. des fluoreszierenden Stoffes u. 2. der Konz. des fluoreszierenden Stoffes wurde untersucht. Es wird gezeigt, daß die Resultate weit besser durch die Gleichung von STERN u. VOLMER als durch die von PERRIN dargestellt werden. Wenn keine auslöschende Substanz vorhanden ist, ist die beobachtete Fluorescenzintensität durch eine Funktion der Konz. gegeben, die die folgenden drei Effekte zu berücksichtigen hat: 1. die Absorption des erregenden Lichtes durch die Lsg.; 2. die Absorption des Fluorescenzlichtes; 3. die Auslöschung durch die Moll. der fluoreszierenden Substanz. (J. chem. Physics 12, 107—11. März 1944. Berkeley, Calif., Univ.) 194.140

**W. M. Kudrjawzewa**, *Temperaturluminescenz von ZnO- und CaO-Pulver*. Durch Vgl. der Frequenzen der Photoluminescenzbanden mit den Frequenzen der Temperaturluminescenzbanden des CaO in der Wasserstofflampe wird ersichtlich, daß diese in enger Beziehung zu dem Schwingungszustand des Gitters stehen u. mit den Frequenzen der Gitterschwingungen durch denselben Elektronensprung in Zusammenhang zu bringen sind. Sie lassen sich durch die allg. Formel ausdrücken:  $\nu = 28625 + (\nu' + \frac{1}{2}) 230 - (\nu'' + \frac{1}{2}) 480 + (\nu'' + \frac{1}{2})^2 1,33 \text{ cm}^{-1}$ . Ebenso ist es möglich, eine einfache allg. Formel für das Photoluminescenzspektr. von ZnO u. für sein Spektr. für Temperaturluminescenz anzugeben:  $\nu = 26764 + (\nu' + \frac{1}{2}) 322 - (\nu'' + \frac{1}{2}) 571 + (\nu'' + \frac{1}{2})^2 2,4 \text{ cm}^{-1}$ . Beim CaO u. gleichfalls beim ZnO wird dieselbe Energie  $\sim 1 \text{ eV}$  benötigt, um die Gitterschwingungen bei Temperaturluminescenz anzuregen. Anscheinend ist die Existenz eines Resonanzniveaus u. die nahe Verb. zwischen den Elektronen u. Schwingungszuständen des Gitters eine allg. Eig. der „weißen“ kristallinen Oxyde u. Sulfide der Erdalkalimetalle. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52, 581—83. 1946. Tomsk, Staatl. Univ.) 143.140

**Newell S. Gingrich**, *Die Beugung von Röntgenstrahlen durch flüssige Elemente*. 1. Einleitung. 2. Theorie. 3. Experimentelles, a) die Strahlung, b) Strahlungsdetektoren, c) die Probe. 4. Resultate für: He, Li, N, O, Na, Al, P, S, Cl, Ar, K, Zn, Ga, Se, Rb, Cd, In, Sn, Cs, Hg, Tl, Pb u. Bi. 5. Zusammenfassung. (Rev. mod. Physics 15, 90—110. Jan. 1943. Columbia, Mo., Univ.) 194.142

**C. N. Wall**, *Atomverteilungsfunktion von flüssigem Argon*. Der bei der Darst. der Atomverteilungsfunktion auftretende Parameter  $\sigma$ , der bisher nur empir. ermittelt wurde, läßt sich im Falle des fl. Argons, wo die Kraftfunktion zwischen den Atomen bekannt ist, theoret. berechnen. Dies wird für eine Temp. von  $91,8^\circ \text{ K}$  u.  $1,8 \text{ at}$  Druck durchgeführt. Der theoret. Wert wird mit verschied. empir. Werten verglichen, die aus der experimentellen Verteilungskurve nach den Messungen von EISENSTEIN u. GINGRICH (Physic. Rev. [2] 62, [1942.] 261) erhalten wurden. Der theoret. Wert ist etwas kleiner als der empir., aber größer als der nach der COULSON-RUSHBROOKESchen Meth. (C. 1940. I. 2446) erhaltene. Es wird eine mögliche Erklärung der Resultate gegeben. (Physic. Rev. [2] 67, 285—88. 1/15. 5. 1945. Minneapolis, Minn., Univ.) 194.142

**Chr. Finbak, O. Ronning und H. Viervoll**, *Die Struktur von Flüssigkeiten*. VIII. Mitt. *Wässrige Lösungen von Schwefelsäure*. (VII. vgl. Avh. Norske Vidensk.-Akad. Oslo, I. Mat.-naturvidens. Kl., noch nicht veröffentlicht.) Röntgenunters. bestätigen in wss.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $97-56,6 \text{ g H}_2\text{SO}_4$  in  $100 \text{ g Lsg.}$  den S—O-Abstand mit  $1,51 \text{ \AA}$ , auch die dem O—O-Abstand  $2,47 \text{ \AA}$  entsprechenden Maxima werden stets gefunden. Eine Spitze bei  $4,2-4,5 \text{ \AA}$  müßte dem Abstand zwischen zwei  $\text{SO}_4$ -Ionen entsprechen. Die O-Atome in verschied.  $\text{SO}_4$ -Ionen oder in einem  $\text{SO}_4$ -Ion u. einem Wassermol. sind wahrscheinlich mit H-Bindungen aneinander gebunden. Vff. lokalisieren die von einem  $\text{SO}_4$ -Ion ausgehenden H-Bindungen bei cis- u. trans-Stellung der O-Atome, wobei sich um ein  $\text{SO}_4$ -Ion 12 gleichwertige Stellungen ergeben, in denen ein O-Atom an das Ion mit H-Bindungen gebunden sein kann, so daß die erhaltenen Atomabstände den experimentellen Kurven entsprechen (Abb.). Tabellar. werden die in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu erwartenden Atomabstände in trans-Stellung u. die extremen Werte aufgeführt. Neben den angegebenen Strukturelementen scheint in  $97\% \text{ ig. H}_2\text{SO}_4$  auch eine Art Packung von  $\text{SO}_4$ -Ionen vorzukommen, nicht aber in  $82,5- \text{ u. } 80\% \text{ ig. H}_2\text{SO}_4$ , während sich in  $56,6\% \text{ ig. Säure}$  neben Gruppen von Wassermol. die in konz. Säure gefundenen Strukturelemente finden. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 4, 26—29. April 1944.) 185.142



**A. L. Patterson**, *Zweideutigkeiten bei der Röntgenstrahlanalyse von Krystallstrukturen*. Die Intensitäten der Röntgenstrahlreflexionen von einem gegebenen Krystall einer bekannten Substanz hängen ab von den Vektorabständen zwischen den Atomen u. nicht direkt von den Koordinaten der Atome. Das Problem der Eindeutigkeit in der Röntgenstrahlanalyse einer Krystallstruktur hängt daher von der Eindeutigkeit der Best. der Anordnung einer period. Reihe von Punkten im Raum durch seine Vektorabstände ab. Vf. berichtet in der vorliegenden Arbeit über eine große Anzahl von Fällen, bei denen zwei, zuweilen auch drei oder vier nichtkongruente Reihen von Punkten homometr. sind, d. h. den gleichen Vektorabstand besitzen. Obgleich die Unters. hauptsächlich basiert auf einer Diskussion von eindimensionalen cyclotomen Reihen, d. h. solchen, in denen die Punkte die Periode auf der Linie in rationale Fraktionen unterteilt, wird gezeigt, daß auch mehrere Stämme von nichtcyclotomen Paaren u. Multipletts vorhanden sind und daß jeder dieser Stämme sein Gegenstück in zwei oder drei Dimensionen hat. Die Wichtigkeit dieser Ergebnisse für die prakt. Krystallstrukturanalyse wird diskutiert. (Physic. Rev. [2] 65. 195—201. 1/15.3. 1944. Bryn Mawr, Penn., Bryn Mawr Coll., Dep. of Physics.) 110.146

**H. Ekstein**, *Ungeordnete Streuung von Röntgenstrahlen durch lokale Störungen*. Theoretische Untersuchung. Es wird gezeigt, daß die ungeordnete Streuung (Untergrundstreuung) hauptsächlich verursacht wird durch das elast. Spannungsfeld, welches die gestörte Zone umgibt. Als Beispiel wird die durch eine Störung sphärischer Symmetrie erzeugte Streuung berechnet. Diese Rechnung wird auf allgemeinere Fälle erweitert. Die Intensität des Untergrundes nimmt in der Nähe einer Linie stark zu u. streift einem konstanten Wert bei kleinen Streuwinkeln zu. (Physic. Rev. [2] 68. 120—24. 1/15.9. 1945. Chicago, Ill., Armour Res. Foundation.) 110.146

**C. G. Shull**, *Die Bestimmung der Linienbreiten von Röntgenbeugungslinien*. Es werden zunächst die verschied. Methoden besprochen, welche zur Korrektur der Linienbreiten von Röntgenbeugungslinien infolge geometr. Effekte vorgeschlagen worden waren. Zur Nachprüfung der Methoden wurden Aufnahmen an sehr fein verteiltem NiO u. MgO (dargestellt durch Erhitzen der Carbonate auf 750° F (381° C) [1 Std.] bzw. 1200° F (649° C) [6 Stdn.]) nachgeprüft. Als Vergleichssubstanzen wurden LiF u. NaCl beigemischt; die Krystallitgröße dieser Vergleichsproben war so bemessen, daß eine bemerkbare Linienverbreiterung nicht auftreten konnte. Hierbei ergab sich, daß weder die von JONES (C. 1939. I. 592) noch die von WARREN u. BISCOE (C. 1938. I. 3513) für die vorliegenden Unterrs. ausreichend waren. Es wird eine FOURIER-Entw. vorgeschlagen, welche für alle experimentellen Fälle die Berechnung der korr. Linienbreiten gestattet. (Physic. Rev. [2] 70. 679—84. 1/15.11. 1946. Beacon, N. Y., Texas Co., Beacon Res. Labor.) 110.146

**F. C. Blake**, *Über die Indizierung von Krystallflächen von  $\alpha$ -Quarz nach der Pulvermethode und die Berechnung ihrer Strukturaktoren für rechts- und linksdrehenden  $\alpha$ -Quarz*. Vf. hat Tabellen aufgestellt für alle möglichen Flächen von  $\alpha$ -Quarz auf Grund von Pulveraufnahmen mit dem MoK $\alpha$ -Dublett bei 40 kV. Ebenso wurden mit berücksichtigt die unred. Strukturaktoren für Rechts- und Linksquarz. (Physic. Rev. [2] 69. 49. 1/15.1. 1946. Ohio State Univ.) 110.146

**J. Hillier und R. F. Baker**, *Anomalien in dem Elektronenbeugungsdiagramm von Magnesiumoxyd*. Untersucht wurden mit einer Durchstrahlungslektronenbeugungskamera mit sehr hohem Auflösungsvermögen MgO-Rauch u. krystallines MgO. Unter diesen Umständen erschien eine Reihe von Interferenzen vervielfacht, was anzeigen würde, daß MgO nicht genau kubische Struktur besitzt. Der (111)-Ring erscheint als Dublett mit  $\alpha = 2,451$  u.  $2,398$  Å. Die (200)-Interferenz ist scharf u. nicht aufgelöst. Dagegen ließ sich die (220) Interferenz in fünf Komponenten auflösen mit den Netzebenenabständen 1,468, 1,422, 1,485, 1,493 u. 1,502 Å. Auch die Interferenzen von (222), (224), (226) u. (331) treten als Dubletts auf. Es konnte bis jetzt noch keine Struktur gefunden werden, die die erhaltenen Diagramme befriedigend erklärt. (Physic. Rev. [2] 68. 98. 1/15.8. 1945. RCA Laborr.) 110.147

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

**W. A. Dmitrijev und Ss. B. Gurewitsch**, *Eine Korrektur auf Trägheit in der Dispersionsformel von Debye*. Betrachtet man eine dipolare Fl. im homogenen elektr. Feld hoher Frequenz, so ergeben DEBYE's Dispersionsformeln bei steigender Frequenz kein Maximum für die Leitfähigkeit. Es ist jedoch augenscheinlich, daß die Trägheit der rotierenden Bewegung sich mit steigender Feldfrequenz immer mehr auswirken wird; die



Amplitude der Schwingung muß allmählich fallen, die Dipolorientierung u. der Dipolstrom schließlich verschwinden. — Für die Bewegung von Moll. gehen Vff. von der Gleichung  $I \vartheta = -\rho \dot{\vartheta} - \mu F \sin \vartheta$  aus, für welche DEBYE, die Trägheit ignorierend,  $\dot{\vartheta} = -\mu F \rho \sin \vartheta$  findet, was hier in  $\dot{\vartheta} = -\mu F \sin \vartheta / \rho + i \omega I$  korrr. wird ( $I$  = Trägheitsmoment,  $\mu$  = absol. Dipolmomentwert,  $\rho$  = Reibungskoeff.,  $F = F_0 e^{i\omega t}$ ,  $\vartheta$  = Winkel zwischen den Richtungen des Dipolmoments u. des inneren Feldes). Die Korrektur u. ihre Weiterentwicklung ergibt für die  $\sigma_{\max}/lg_{10} \omega$ -Kurve die erwartete Form für Teilchen von  $10^{-6}$  bis  $10^{-4}$  cm, also für Kolloid- u. größere Teilchen ein Zutagetreten der Trägheit. Einen solchen Fall finden Vff. bei SHAKRAVARTY u. KHAJASTGIR (Philos. Mag. J. Sci. 25. [1938.] 793; C. 1938. II. 2638). (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 16. 937—40. 1946. Leningrad, Univ., Physikal. Inst.) 261.161

Otto Redlich, *Die Dissoziation von starken Elektrolyten*. Übersicht an Hand der Theorie von DEBYE u. HÜCKEL sowie der Intensität der RAMAN-Spektren. Speziell eingegangen ist auf  $HNO_3$ , Nitrate u.  $HClO_4$ . 154 Literaturzitate. (Chem. Reviews 39. 333—57. Okt. 1946. Pullman, Washington, State Coll. of Washington.) 101.169

F. Halla und R. Weiner, *Zur Bedeckungstheorie der Passivität*. Nach den Ausführungen von HALLA u. WEINER (H.-W.) ist unter den von W. J. MÜLLER gewählten Bedingungen die Dicke der Bedeckungsschicht unabhängig von jeder Theorie durch die Anzahl der aufgetragenen Coulombs gegeben. Die mathemat. Beziehung für die Flächenbedeckung gibt den Verlauf der Passivierungskurve in solchen Fällen richtig wieder, in denen die Diffusion des gebildeten Kations durch die Versuchsbedingungen unmöglich gemacht ist; in den anderen Fällen versagt sie. Die von H.-W. gegen die Form der Passivierungskurve nach W. J. MÜLLER erhobenen Einwände sind hinfällig. Die Berechnung der mittleren Schichtdicke aus der Konstanten C der Flächenbedeckungsbeziehung führt zu brauchbaren Werten, nicht aber die der Porenquerschnitte aus der Konstanten A, weil hierfür ein reines Flächenwachstum bei zeitlich konstanter Schichtdicke, übersättigungsfreie Abscheidung u. Gleichheit der Leitfähigkeit in der freien Fl. u. in den Poren vorausgesetzt wird, während ein dreidimensionales Wachstum der Salzabscheidung wahrscheinlicher sei u. die Leitfähigkeit in den Poren infolge Diffusion u. elektrolyt. Wanderung der Ionen einen anderen Wert als in der freien Fl. habe. Diesen Einwänden hält Konopicky (K.) entgegen (Korros. u. Metallschutz 21. 45. März/April 1945.), daß ein flächenhaftes Wachstum von dünnen Krystallschichten an festen Ebenen, das der Beobachtung nach von einzelnen Punkten ausgeht, durchaus nichts Außergewöhnliches ist u. daß Verzögerungen der Krystallabscheidung bis zu einer Bedeckung von 60—70% für die Auswertung der Kurven bedeutungslos sind. H.-W. sagen weiter: Das Bestehen bzw. die Form einer Abhängigkeit der Schichtdicke von der Anfangsstromstärke wird gegen frühere Einwände von WEINER u. HALLA (C. 1942. II. 1770) bzw. ČUPR (C. 1943. II. 1786; 1944. II. 822) experimentell u. durch die Überlegungen KABANOWS (C. 1943. I. 1863) auch theoret. gestützt. Die Schichtdicke ist aber für ein gegebenes Metall keine konstante Größe, sondern von der Natur des Elektrolyten weitgehend abhängig. Hierzu bemerkt K., daß die Verss. von KABANOW an einer geschützten Elektrode wiederholt werden müßten, um Konvektionsströme zu vermeiden. H.-W. erklären: Für die theoret. Erfassung von Tiefenbedeckungsvorgängen reichen die bisherigen Annahmen der Theorie, die für den Fall der Passivierung des Aluminiums gemacht werden, deren noch ungeklärte Vielfältigkeit auch K. anerkennt, nicht aus. Daher kommt auch den aus den Konstanten B der Tiefenbedeckungsbeziehung abgeleiteten Absolutwerten für den Porenquerschnitt keine reale Bedeutung zu. Die von ČUPR an der ursprünglichen Theorie angebrachten Erweiterungen u. Verbesserungen beschäftigen sich nicht mit den Bedenken gegen die Grundlagen der Theorie, auf die nochmals eingegangen wurde. Auf die Einwände ČUPRS gegen die seinerzeitige Arbeit von H.-W. wurde einzeln eingegangen u. ihre teilweise Berechtigung anerkannt. Eine nicht chem. Theorie der Passivität wird der Vielfältigkeit der Erscheinungen nicht gerecht. (Korros. u. Metallschutz 21. 27—32. März/April 1945.) 129.173

K. Wickert, *Allgemeine Betrachtungen zur Passivität*. (Vgl. vorst. Ref.) Ausgehend von den Gesetzen des elektrochem. Metallschwundes wird eine Einteilung der Passivitätserscheinungen in eine anod. bzw. Einzelelektroden-Passivität gegeben. Hierfür werden die Sätze aufgestellt: Ein Metall ist kathod. ideal passiv, wenn es als Einzelelektrode u. als Kathode in dem betreffenden, einen Elektronennehmer enthaltenden Elektrolyten keinen Metallschwund erfährt. Die Anode kann in dieser Kette dann einen beliebigen Metallschwund erfahren, der gleich oder größer als der aus dem Elektronen-

fluß errechnete ist. Ein Metall ist anod. ideal passiv, wenn es als Anode in dem betreffenden Elektrolyten keinen Metallschwund erleidet u. wenn der Elektronenfluß vollständig durch die Entladung negativer Teilchen an der Anode unterhalten wird. Als Beispiele werden angeführt: In einer  $N_2O_2$ -Kette mit dem Elektrolyten NaCl an mechan. bearbeiteten Fe-Elektroden ist ohne deren Verb. mit einer äußeren Stromquelle eine in bestimmter Weise geschliffene Kathode während nicht zu langer Versuchszeit ideal passiv, weil eine Deckschicht die zur Unterhaltung des Elektroflusses nötigen Elektronen, die durch den metall. Schließungsbogen von der Anode zur Kathode wandern, hindurchtreten läßt, die Berührung des Elektronennehmers mit dem Metall jedoch verhindert, während eine mit der Feile bearbeitete Kathode sich infolge Bldg. von Unterlokalelementen akt. verhält; dagegen ist die Anode, unabhängig von der Art ihrer Bearbeitung, niemals ideal passiv, weil die passivierende Deckschicht von ihr durch die infolge des Elektroflusses sich bildenden Metallionen abgehoben wird u. damit ein Metallschwund einsetzt, der dem äquivalent ist oder ihn sogar übertrifft, weil an den sich vergrößernden Fehlstellen der Deckschicht Unterlokalelemente in Tätigkeit treten u. somit die Anode akt. machen. Bei Anlegen einer äußeren Stromquelle wird auch die mit der Feile bearbeitete Kathode infolge der zahlreich entstehenden  $OH'$  passiv. In Ketten mit  $n/10$  NaOH als Elektrolyten werden beide Elektroden, sogar nach Bearbeitung mit der Feile, ideal passiv, da die  $OH'$  sich an der Anode entladen, ohne daß Metallionen in Lsg. gehen. Die anod. Passivität wird verringert bei Zugabe von NaCl zur NaOH, weil durch die  $Cl'$  Metallionen von der Anode in Lsg. gebracht werden, so daß der Elektronenfluß zum Teil durch das Inlösengehen positiver Ladungen unterhalten wird. Entsprechend der verschied. Art der kathod. u. anod. Passivität, werden zwei verschied. Metallschwund-Koeff. eingeführt: der kathod., welcher angibt, wievielmals der aus dem Elektronenfluß im äußeren Schließungsbogen errechnete anod. Metallschwund i-t- $K_f$  größer ist als der gewogene kathod. Metallschwund. u. der anod. Metallschwund-Koeff. als Verhältnis zwischen i-t- $K_f$  u. dem an der Anode durch Unterlokalelemente verursachten Metallschwund (Differenz zwischen gewogenem anod. Metallschwund u. i-t- $K_f$ ), so daß dieser Wert positiv ist für eine akt., -1 für eine ideal passive, von -1 bis  $\infty$  abnehmend für eine Anode mit abnehmender Passivität. Die von W. J. MÜLLER aufgestellte Formel für die Funktion zwischen der Deckschicht-Bldg. u. der Passivierungszeit als Grundlage einer Theorie der Herabminderung der anod. Aktivität wird dadurch zu verbessern gesucht, daß in ihr neben der Anfangsstromstärke  $i_0$ , soweit sie zur Deckschicht-Bldg. beiträgt (Faktor n), der Einfl. der Unterlokalelemente (Glied m) berücksichtigt wird. Die Ergebnisse der Unterss. des elektrochem. Metallschwundes führen zur Ablehnung der anod. Porenprüfmeth., da eine solche sich nur auf nichtleitende Deckschichten anwenden ließe, während der Elektronenfluß bei einer leitenden Deckschicht zur Aktivierung (Fehlstellen-bldg.) führt. Demgegenüber ist die kathod. Porenprüfung, für die ein Verf. angegeben wird, einwandfrei, weil bei ihr keine Aktivierung stattfinden kann. Auch die Schutzstoffwrkg. beim Beizen findet eine durch Verss. gestützte Klarstellung, indem gezeigt wird, daß der Schutzstoff nur den durch Unterlokalelemente bewirkten anod. u. kathod. Metallschwund gegenüber der schutzstofffreien Säure herabsetzt. Er kann demnach den kathod. Metallschwund bis auf 0 herabdrücken, den anod. dagegen nur bis auf den dem Elektronenfluß entsprechenden Betrag. Schließlich wird gezeigt, daß in einer Beizekette der Metallschwund an einer Einzelelektrode stets größer ist als an einer Kathode, weil die  $H_2$ -Schicht an dieser die Tätigkeit von Unterelementen zurückdrängt, was bei der  $N_2-O_2$ -Kette nicht der Fall ist, so daß Einzelelektrode u. Kathode sich in dieser gleich verhalten. (Korros. u. Metallschutz 21. 32—40. März/April 1945.) 129.173

**K. Konopicky, Zur Theorie der Bedeckungsschichten an Anoden.** Verss. wurden zur Bestätigung der Gleichungen für die Bldg. einer Deckschicht von W. J. MÜLLER u. dem Vf. (Mh. Chem. 48. [1927.] 711; 50. [1928.] 861) an Cu in gesätt.  $CuSO_4$ -Lsg. ausgeführt, da es im Ruhezustand keinen  $H_2$  entwickelt u. an Luft u. unter Lsg. an ihm keine Deckschicht entsteht, das Cu als Anode keine Polarisation oder Passivierung erleidet. An der Cu-Anode wird auch kein  $O_2$  entwickelt, dafür entsteht an ihr eine Deckschicht aus  $CuSO_4$ -Hydrat. Der zeitliche Abfall der Stromstärke zeigt, dem aufgestellten Zeitgesetz entsprechend, einen Wendepunkt, vor dessen Eintritt bereits eine wesentliche Bedeckung der Anode mit Cu-Salz stattgefunden hat, in Übereinstimmung mit der Überlegung, daß bei den Dimensionen der Versuchsanordnung u. der beobachteten Schichtdicke in der Größenordnung von 0,1 mm erst nach einer Flächenbedeckung von 98% sich der Flüssigkeitswiderstand verdoppelt. Die aus den Konstanten A u. C des Zeitgesetzes errechneten Schichtdicken stimmen untereinander u. mit den Beobachtungen befriedigend überein, aus denen sich ergibt, daß bei gleichen Versuchsbedingungen die Schichtdicke als statist. Mittelwert zeitlich konstant ist, während das wesentlich langsamere, von den Poren ausgehende



Dickenwachstum erst einsetzt, wenn die Deckschicht die den Versuchsbedingungen entsprechende Flächenausdehnung erreicht hat, d. h. unter Beibehaltung der durchschnittlichen Porosität. (Korros. u. Metallschutz 21. 40—43. März/April 1945.) 129.173

V. Čupr, *Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1944. II. 822.) Zu den Ausführungen von HALLA u. WEINER (vgl. drittvorst. Ref.) über die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle von W. J. MÜLLER wird darauf hingewiesen, daß deren Zeitgesetze nur bei bestimmten Versuchsbedingungen gelten, deren Verwirklichung mit Vorsicht zu beurteilen ist, daß sie aber verlässlichste Kriterien zur Beurteilung u. Einteilung der Passivitäts- u. Korrosionserscheinungen bieten, zumal wenn man neue Vers. zur Verwirklichung der geforderten Versuchsbedingungen verfolgt. (Korros. u. Metallschutz 21. 43—44. März/April 1945.) 129.173

I. Zlotowski und I. M. Kolthoff, *Polarographisches Verhalten der Erdalkalimetalle*. II. *Die polarographische Bestimmung von Calcium allein und in Gegenwart anderer Erdalkalimetalle*. (I. vgl. C. 1945. II. 459.) Untersucht wurde zunächst das polarograph. Verh. von Ca in W. u. W.—Äthanol Gemischen mit Tetraäthylammoniumjodid als Träger-elektrolyt. Die Stromspannungskurven von Ca in W. zeigen sehr ausgeprägte Maxima, welche durch die gewöhnlichen Unterdrücker nicht eliminiert werden. In Gemischen von W. u. Äthanol dagegen werden diese Maxima beträchtlich unterdrückt, u. zwar hängt die Höhe des Maximums hauptsächlich von der Äthanolkonz. ab. Zwischen dem Strom bei dem Potential, bei welchem das Maximum der Kurve erreicht wird, u. der Konz. des Ca-Ions besteht keine lineare Proportionalität. Eine Erhöhung der Ca-Ionen-Konz. verursacht eine mehrfache Vergrößerung des Maximalstromes. Jedoch auch noch bei einer Äthanolkonz. von 80% tritt das Maximum auf u. kann nicht durch weiteren Alkoholzusatz ausgeschaltet werden. In reinem W. u. 25%ig. A. nimmt der Strom nach dem Maximum ab, erreicht ein ziemlich scharfes Minimum u. nimmt hierauf durch die Entladung des Wasserstoffs wieder zu. Bei 50%ig. u. bes. bei 80%ig. A. tritt ein horizontaler Kurvenast auf entsprechend dem Diffusionsstrom des Ca. Aus den Verss. ergab sich, daß die Diffusionsstromkonstante mit zunehmender Alkoholkonz. abnimmt. Gefunden wurde nun, daß in den Lsgg. mit 50%ig. A. u. mehr das Maximum leicht durch Zugabe von Ba-Ionen unterdrückt werden kann. So genügt eine Konz. von Ba-Ionen von  $3,5 \cdot 10^{-5}$  Mol in 50%ig. A., das Maximum in einer millimol. Lsg. von  $\text{CaCl}_2$  zu unterdrücken. Eine weitere Zunahme der Ba-Ionen-Konz. beeinflusst die Diffusionsstromkonstante des Ca nicht, woraus hervorgeht, daß das Maximum vollständig unterdrückt ist. Um eine regelmäßige S-Kurve zu erhalten, genügt eine Ba-Ionen-Konz. von 4% im Verhältnis zu dem vorhandenen Ca, um das Maximum vollständig auszuschalten, u. zwar bei Ca-Ionen-Konz. von 0,5—5-millimol. In wss. Lsgg. ist der Einfl. des Ba nicht so ausgesprochen wie in den alkohol. Lösungen. Es wurde weiter gefunden, daß in wss. Lsg. das Maximum des Ca durch Zusatz von La-Ion unterdrückt wird, u. zwar genügt eine Konz. von ca.  $5 \cdot 10^{-5}$  Mol von  $\text{LaCl}_3$ , um das Maximum zu unterdrücken u. eine reguläre Diffusionswelle in einer  $10^{-3}$  Mol wss. Lsg. von  $\text{CaCl}_2$  zu geben. Aus den weiteren Unterss. ergab sich, daß sowohl in wss. wie in alkohol. Lsg. Proportionalität besteht zwischen den Ca-Diffusionsströmen u. der Konz. des Ca-Ions, vorausgesetzt, daß das Maximum durch Na- oder La-Salz-Lsgg. unterdrückt ist. Das Halbwellenpotential des Ca in W. ist unabhängig von der Konz. u. gleich  $-2,220$  V gegenüber der gesätt. Kalomelektrode. In 90%ig. A. beträgt das Halbwellenpotential  $-2,115$  V. Die Gleichung von ILKOVIČ beschreibt befriedigend die Ca-Welle. Da Sr-Ionen das Ca-Maximum nicht beeinflussen, ist es möglich, Ca-, Ba- u. Sr-Ionen gleichzeitig polarograph. zu bestimmen. Die Fehlergrenze der Bestimmungen liegt bei ca. 2—3%. Vorläufige Verss. über das polarograph. Verh. von Ca in Ggw. von Mg-Ionen ergaben, daß zur genauen Best. des Diffusionsstromes des Ca die Konz. des Ca ca. hundertmal größer sein muß als die des Mg. (J. phys. Chem. 49. 386—405. Juli 1945. Minneapolis, Minn., Univ., Inst. of Technol., School of Chem.) 110.173

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

A. Brager und A. Schuchowitzky, *Die Oberflächenkräfte der Energie von natürlichen Schwingungen*. Bei der Lsg. verschied. physikal. Probleme ist es oft notwendig, die Energie von natürlichen Schwingungen eines beschränkten Körpers zu summieren. Die Lösung dieses Problems für den Fall des Elektronengases entspricht der SOMMERFELDSchen Theorie der Metalle. Eine Berechnung der Energie von akust. Schwingungen gibt nach DEBYE die therm. Energie eines festen Körpers. PLANCK's Gesetz endlich von der Strahlung des schwarzen Körpers entspricht der Summation der Energie von elektromagnet. Schwingungen. In allen diesen Fällen wurde die Summierung ausgeführt ohne Berücksichtigung der Grenzflächenbedingungen, d. h. unter Vernachlässigung der Oberflächen



des schwingenden Körpers. Vff. berücksichtigten diesen Effekt, der so zu einer Berechnung der Oberflächendichte der Energie von natürlichen Schwingungen führte. Für das erste der obigen Probleme gibt diese Oberflächendichte eine korrekte Kenntnis der Hauptmerkmale der Oberflächenspannung von Metallen. Bei dem zweiten Problem ergibt die Rechnung die Abhängigkeit der spezif. Wärme von dispersen Körpern u. der Oberflächenspannung von festen Körpern von der Temperatur. Bei Berechnungen des dritten Problems wurde die Oberflächenspannung der Strahlung berechnet. Die näheren Einzelheiten der Berechnungen werden mitgeteilt. (J. chem. Physics 14. 569—70. Sept. 1946. Moskau.) 110.179

I. G. Aston und H. L. Fink, *Anwendung niederer Temperaturen in der chemischen Forschung*. Übersicht mit 287 Literaturzitate. (Chem. Reviews 39. 357—96. Dez. 1946. State College, Pa., Pennsylvania State Coll.) 101.179

Frank Bresla, *Assoziation von Flüssigkeiten und kritische Temperatur*. Berechnungen auf der Basis der statist. Mechanik führen MAYER u. HARRISON (C. 1938. I. 4295) zu dem Ergebnis, daß statt eines krit. Punktes ein krit. Bereich vorhanden sei. Danach existieren zwei krit. oder charakterist. Temp.  $T_m$  u.  $T_c$ , wobei  $T_m$  als die Temp. definiert ist, bei der der Meniscus verschwindet u. die Oberflächenspannung Null wird. Die höher gelegene wahre krit. Temp.  $T_c$  ist dadurch definiert, daß das horizontale Stück der P-V-Kurve dort zu einem Punkt entartet ist. Zwischen  $T_m$  u.  $T_c$  ist die P-V-Kurve über ein endliches Stück horizontal bei Abwesenheit der Oberflächenspannung. Zwischen  $T_m$  u.  $T_c$  wird eine Art Flüssigkeitsstruktur angenommen. Bei nichtassoziierten Fl. ist die Differenz wesentlich größer. So sind z. B. für W.  $T_m$  u.  $T_c$  374,2 u. 380°, für Ae. 192,3 u. 194,6°. Eine quantitative Beziehung zwischen Assoziationsgrad u. Größe des Temperaturintervalls konnte aus den bisher vorliegenden Daten nicht abgeleitet werden. (J. chem. Physics 14. 501—02. Aug. 1946. New York, N. Y., Coll. of the City.) 205.179

William J. Taylor und Herrick L. Johnston, *Eine verbesserte Hitzdrahtzelle für genaue Messungen der thermischen Leitfähigkeit von Gasen über einen großen Temperaturbereich*. Die Wärmeleitfähigkeitszelle besteht aus einem Eisenrohr von 0,8 cm lichter Weite, worin ein mit einer besonderen Vorr. zentral ausgespannter 0,025 cm starker Pt-Draht untergebracht ist. Um die Wärmeleitfähigkeit an den Enden des Drahtes auszuschalten, wird nur ein mittleres Stück zur Messung benutzt, indem zwei Pt-Wollaston-Drähte die Spannung an dem mittleren Teil des geheizten Drahtes abgreifen. Korrekturen werden angebracht für die Temperatursprünge an den Phasengrenzflächen, für die Wärmeleitfähigkeit an den Drahtenden u. den Wollastondrähten, für Strahlung u. Temperaturabfall infolge der endlichen Wandstärke des Eisenrohrs. Konvektionseinflüsse sind unterhalb 20 cm Hg-Druck nicht vorhanden. Das Rohr ist in einem Thermostaten untergebracht, dessen Temp. um etwa 0,01° pro Std. schwankt. Die therm. Leitfähigkeit von Luft wurde zwischen 87 u. 375° K gemessen, die Genauigkeit wird mit  $\pm 0,5\%$  angegeben. Die Werte werden im allg. tiefer gefunden als die in der Literatur bisher bekannten. Bei 80 bzw. 120° K werden die Leitfähigkeiten mit  $1,755$  bzw.  $2,651 \cdot 10^{-6}$  angegeben mit einem Temperaturkoeff. von 0,0224, bei 270; bei 273,1 u. 300° K sind die Werte 5,609; 5,660 bzw.  $6,097 \cdot 10^{-6}$  mit einem Temperaturkoeff. von 0,0163. (J. chem. Physics 14. 219—33. April 1946. Columbus, O., Univ.) 205.180

Herrick L. Johnston und Edward R. Grilly, *Die thermischen Leitfähigkeiten von acht Gasen zwischen 80 und 380° K*. Nach der im vorhergehenden Ref. beschriebenen Meth. werden die Leitfähigkeiten von  $O_2$ , CO,  $NO$ ,  $H_2$ , He,  $N_2O$ ,  $CO_2$  u.  $CH_4$  bestimmt. Die Darstellung der Gase wird im Original erwähnt; als Fehler der von 80—380° K in Abständen von je  $10^\circ$  tabulierten Werte werden 0,5% angegeben. Die therm. Leitfähigkeiten sind bei 80, 273,1 u. 298,1° K für (alle Werte mal  $10^{-6}$ ):  $O_2$ : 1,701; 5,839; 6,314. CO: 1,652; 5,521; 5,964. He: 15,34; 33,90; 35,86.  $H_2$ : 13,31; 39,65; 42,10. Bei 200, 273,1 u. 298,1° K sind sie bei  $CH_4$ : 5,216; 7,336; 8,123.  $NO$ : 4,245; 5,674; 6,153.  $CO_2$ : 2,272; 3,485; 3,948.  $N_2O$ : 2,330; 3,623; 4,110. (J. chem. Physics 14. 233—38. April 1946. Columbus, O., Univ.) 205.180

N. Pletenewa und P. Rehbindler, *Beziehungen für die Verdampfung von Flüssigkeiten im sphäroiden Zustand*. I. Mitt. In der Absicht, die physikal.-chem. Grundlagen für die Kühlwrk. von Fl. bei der Metallbearbeitung zu klären, wurden einige Beziehungen über die Verdampfung reiner Fl. von verschied. Polarität (W., Methanol, Äthylenglykol, Propylalkohol, Isoamylalkohol, Bzl., Nitrobenzol, o-Toluidin u. Chlf.) im sphäroiden Zustand untersucht. In diesem Zustand befindet sich ein Syst., bei dem die Hauptmenge der kühlenden Fl. von der erhitzten Metalloberfläche durch einen spontan entstandenen Film aus gesätt. Dampf getrennt ist, der eine direkte Berührung zwischen Metall u. Fl. verhindert u. damit die Wärmeübertragung weitgehend behindert (LEIDENFROSTsches

Phänomen). Es wurde innerhalb eines größeren Temperaturbereiches die Beziehung zwischen der Zeit für vollständige Verdampfung eines Flüssigkeitstropfens auf einer erhitzten Metalloberfläche zur jeweiligen Temp. geprüft, wobei letztere während des Verdampfungsvorganges konstant blieb; eine allg. Formel für diese Beziehung wurde dabei aufgestellt u. für eine Reihe verschiedenartiger Fll. bestätigt gefunden. Die weitere Unters. führte zur Feststellung eines ausgezeichneten Punktes — jener Temp., bei der der sphäroide Zustand zuerst erreicht wird. Diese Temp. ist für eine gegebene Temp. des Metalles charakterist., falls eine bestimmte Metalloberfläche mit konstanter Oberflächenrauigkeit benutzt wird. Für reine Fll. hat diese Temp.  $T_s$  den Charakter einer korrespondierenden Temp. im Sinne der korrespondierenden Zustände. Für nichtpolare u. schwachpolare Fll. beträgt das Verhältnis  $T_s/T_0$  1,25, für Fll. mit höherer Polarität steigt es bis auf 1,3—1,4 an. Dies entspricht der Erreichung eines bestimmten Dampfdruckes von ca. 10 at für Fll. der ersten u. von 28—35 at für die der zweiten Gruppe. Eine Prüfung der Abhängigkeit der Zeit  $\tau_0$  für vollständige Verdampfung von Flüssigkeitstropfen verschied. Radius von der Temp.  $t$  der heißen Metalloberfläche zeigt die Gültigkeit der Beziehung  $\tau_0/R = f(t)$ , also ihre Unabhängigkeit von  $R$  für hinreichend kleine, prakt. kuglige Tropfen bei  $t \geq t_s$ . Die Konstanz des Quotienten  $\tau_0 R$ / führt zur Konstanz der Verdampfungsgeschwindigkeit  $V_0 = (-dV/d\tau) \cdot 1/S$  während des Verdampfungsvorganges ( $V_0 = R/\tau_0$ ). Diese Konstanz wurde experimentell für so verschied. Fll. wie W. u. Bzl. bestätigt. Die Kurven  $\tau_0 R = f(t)$  zeigen dicht bei der Temp., bei der der sphäroide Zustand erreicht wurde, ein scharfes Maximum. Die Höhe dieses Maximums wird in erster Linie durch den Wert der latenten Verdampfungswärme dicht am n. Kp. bestimmt. Eine näherungsweise Berechnung der Dicke  $h$  der den Flüssigkeitstropfen umgebenden Dampfschicht ergibt für die drei Fll. mit verschied. Kp. u. Polaritätsgrad — W., Methanol, Bzl. —, daß die Temp., bei der der sphäroide Zustand erreicht wird, einem konstanten Wert von  $h$  von ca. 90  $\mu$  entspricht. (Acta physicochim. URSS **21**, 961—77. 1946. Moskau, Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 116.180

**Sheng-Nien Wang**, *Einige thermodynamische Konstanten für den Lösungsprozeß von Atomen in metallischen Lösungsmitteln*. Aus bekannten Gas-Metall-Gleichgewichten u. thermodynam. Daten für gasförmige Moll. u. Atome werden die Änderungen der freien Energie bei der Lsg. eines gasförmigen Atoms im metall. Lösungsm. berechnet. Dies wird durchgeführt für die Lsg. von H, C, N, O u. S in geschmolzenem Eisen bei 1600°, für H, C u. N in  $\gamma$ -Eisen bei verschied. Temp., wobei die Entropieänderung ebenfalls berechnet wird, sowie für H in festem Kupfer u. H, O u. S in fl. Kupfer bei mehreren Temp. unter Angabe von  $\Delta F^0$  u.  $\Delta S^0$ . Es wird auf den Unterschied zwischen der Lsg. des H-Atoms bzw. Protons u. der anderen Atome hingewiesen. Die Entropieänderungen bei der Lsg. von H u. C in  $\gamma$ -Eisen sind nahezu gleich. Für die Lsgg. von C u. H in Austenit sowie O u. S in Kupfer werden stereochem. Betrachtungen angestellt. (J. chem. Physics **14**, 643 bis 647. Nov. 1946. Detroit, Mich.) 205.187

**S. James O'Brien**, *Der Partialdruck von Chlorwasserstoff über seinen Lösungen in  $\beta, \beta'$ -Dichloräthyläther und in Anisol und die Berechnung der Lösungswärme und der Lösungsentropie*. Die Partialdrucke von HCl werden zwischen 20 u. 40° in einem größeren Druckbereich bestimmt u. die Löslichkeit bei 1 at HCl-Partialdruck in beiden Lösungsmitteln durch Extrapolation ermittelt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit werden Lösungsenthalpie u. Lösungsentropie berechnet. Die Lösungsentropie ist außerdem mit der Verschiebung der 3,45  $\mu$ -Absorptionsbande von HCl, die in den Lsgg. eintritt, durch eine lineare Beziehung verknüpft. Es wird versucht, diese Beziehung unter Benutzung der bekannten Lösungswärme auch auf die Lsg. von HCl in  $\text{CCl}_4$  anzuwenden. (J. Amer. chem. Soc. **64**, 951—53. April 1942. Omaha, Nebraska, Univ.) 205.188

**W. W. Wojewodski**, *Die Rolle der Adsorption von Hydroxyl bei dem Kettenmechanismus der Wasserstoffverbrennung*. Die Theorie von LEWIS u. ELBE (Combustion, Flames and Explosions of Gases, Cambridge 1938, p. 30—69) führt zu Widersprüchen mit dem Vers. bei großen  $\text{O}_2$ -Partialdrucken u. während der Verbrennung von Knallgas bei kleinen Drucken u. hohen Temperaturen. Vf. ergänzt diese Theorie durch die Annahme der Adsorption von H-Atomen u. OH-Radikalen an der Gefäßwand. Der Vgl. mit den Verss. von BIRON u. NALBANDJAN (C. 1937. I. 3276) sowie von TSCIRKOW (C. 1937. II. 2481) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, wobei 2 empir. Konstanten auftreten. Der Vgl. der aus den empir. Konstanten berechneten Werte für die relative Adsorption von H u. OH mit den von SMITH (J. chem. Physics **11**, [1943.] 110) direkt gemessenen Werten ergab größenordnungsmäßige Übereinstimmung. (Журнал Физической Химии [J. phys. chem.] **20**, 779—88. 1946. Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR., Labor. f. Elementarprozesse.) 177.190



A<sub>4</sub>. Grenzschnittforschung. Kolloidchemie.

**H. B. Klevens**, *Die kritische Micellkonzentration anionischer Seifenmischungen*. Es werden bin. Mischungen von Kaliummyristat mit Kaliumlaurat, Kaliumcap. nat., Kaliumcaprylat u. Natriumlaurylsulfat auf die Änderungen in der krit. Micellkonz. untersucht. Der Unterschied in der Tendenz der einzelnen Seifen zur Bldg. von Micellen beeinflusst die Micellbildung in ihren Mischungen; je größer der Unterschied ist, desto größer ist die Wrkg. der löslicheren Seife. So z. B. wirkt Kaliumcaprinat wie ein Salz auf die Herabsetzung der zur Micellbildung notwendigen Konz. bei Kaliumlaurat. Seifen mit ungefähr gleicher Aggregationstendenz haben aufeinander geringen Einfl. hinsichtlich Salzeffekt u. krit. Micellkonzentration. (J. chem. Physics 14. 742. Dez. 1946. Chicago, Univ.) 205.197

**M. L. Corrin und William D. Harkins**, *Der Einfluß von Lösungsmitteln auf die kritische Konzentration der Micellbildung kationischer Seifen*. Unter Anwendung eines für kation. Seifen geeigneten einfachen Titrationsverf. (vgl. folgendes Ref.) mittels Farbstoffindikatoren wird der Einfl. verschied. Lösungsm. auf die krit. Konz. bei der Micellbildung untersucht. *Dodecylammoniumchlorid* u. *Decyltrimethylammoniumbromid* werden in verschied. Lösungsm.-W.-Gemischen gelöst u. die krit. Konz. durch Titration ermittelt. Die im Gemisch mit W. benutzten Lösungsm. sind u. a. *Dioxan*, *Methanol*, *A.*, *n-Propanol*, *Isopropanol*, *n-Butanol* u. *Glykol*. Es findet im allg. ein um so stärkerer Abfall der krit. Konz. statt, je größer die Kettenlänge der Alkohole und je höher ihre Konz. ist. Bei höheren Konz. des Lösungsmittelgemisches an *Dioxan* u. *Glykol* tritt eine Heraufsetzung der krit. Micellkonz. ein. Für anion. Seifen in organ. Lösungsmittelgemischen ist ein Indicator mit scharfer Endpunktanzeige nicht bekannt. (J. chem. Physics 14. 640—41. Okt. 1946. Chicago, Univ.) 205.197

**M. L. Corrin und William D. Harkins**, *Bestimmung der kritischen Konzentration bei der Micellbildung kationischer Seifen durch Farb- und Fluoreszenzänderungen von Farbstoffen*. Es wurde nach Farbstoffen gesucht, bei denen eine mol. Form bevorzugt in Seifenmicellen lösl. ist. Für kation. Seifen geeignet wurden u. a. ermittelt *Eosin*, *Fluorescein*, *Dichlorfluorescein* u. *2,6-Dichlorphenolindophenol*. Für anion. Seifen brauchbar sind *Pinacyanolchlorid* u. *Rhodamin G 6*. Die krit. Konz. der anion. Seifen *Kaliumlaurat*, *Natriumdodecylsulfat*, *Natriumdecylsulfonat* sowie der kation. Seifen *Dodecylammoniumchlorid* u. *Decyltrimethylammoniumchlorid* wurden titrimetr. untersucht u. mit viel umständlicher erhaltenen Literaturwerten in Übereinstimmung gefunden. *Eosin* u. *Fluorescein* zeigen bei kation. Seifen bei Micellanwesenheit starke Fluoreszenz, die sehr stark bei der krit. Konz. nachläßt, *Rhodamin G 6* zeigt die gleiche Eig. bei anion. Seifen. (J. chem. Physics 14. 641. Okt. 1946. Chicago, Univ.) 205.197

**James V. Robinson**, *Einige Beobachtungen von Oberflächeneigenschaften an in Wasser gelösten Reinigungsmitteln*. Die Kurven der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Konz. von in W. gelösten Stoffen hohen Mol.-Gew. zeigen Minima oder ausgedehnte horizontale Abschnitte. Die Adsorption in der Oberfläche ist nicht in Übereinstimmung mit den theoret. berechneten Werten. Zusatz eines weiteren oberflächenakt. Stoffes kann die Minima noch weiter vertiefen, oberflächenakt. Stoffe in größeren Konz. haben dagegen fast keinen Einfluß. Beim Durchperlen durch lange Rohre ist die Oberflächenkonz. an den Blasen mehreren hundert Molekularschichten äquivalent. (Physic Rev. [2] 68. 107. 1/15.8. 1945. Stanford Univ.) 205.197

**Kurt H. Meyer und P. Bernfeld**, *Die Durchlässigkeit der Membranen*. VII. Mitt. *Der Einfluß der Löslichkeit der Ionen in der Membran*. (VI. vgl. C. 1940. II. 993.) Die experimentelle Best. des Selektivkoeff. für die Ionen 1—1-wertiger Salze bei verschied. Membranen kann auf Grund von Messungen der EMK. geeignet zusammengestellter Konzentrationsketten erfolgen. Es werden die dabei geltenden Gleichgewichtsbedingungen für die einzelnen Ionen abgeleitet. Die Berechnungen werden zweckmäßig durch graph. Ermittlung mit Hilfe von Bezugskurven im  $E/\log 1/c$ -Diagramm ersetzt. Derartige Kurven u. Tabellen für die Alkalichloride bei einem festen Konzentrationsverhältnis 1:2 in den beiden an die Membran grenzenden Abteilungen werden als Beispiel mitgeteilt. (Helv. chim. Acta 28. 962—72. 1/8. 1945. Genf, Univ.) 116.202

**Kurt H. Meyer und P. Bernfeld**, *Die Durchlässigkeit der Membranen*. VIII. Mitt. *Vorschriften zur Herstellung selektiver und nicht selektiver Membranen*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Für eine Reihe wegen ihrer Stabilität empfehlenswerter saurer, neutraler u. alkal. Membranen werden die Selektivitätskoeff. sowie der in erster Annäherung dem Porenradius proportionale elektr. Widerstand der Membranen in Berührung mit der Lsg. eines 1—1-wertigen Elektrolyten angegeben. Im einzelnen ist für eine neutrale Membran eine solche aus

*Triacetylamylose* (aus kryst. Maisamylose) beschrieben; für saure Membranen mit engen Poren eignet sich eine mit der Säure von *Chlorantlichtecht 5 GLL* imprägnierte Cellitfolie. Durch Änderung der Farbstoffkonz. kann man die Selektivität bei gleicher Porenweite beeinflussen. Die Porenweite läßt sich durch mehr oder weniger scharfe Trocknung kontrollieren. In analoger Weise werden bas. Membranen durch Einbau von Viktoriablaue in Cellit L 900-Folien hergestellt. Bei derartigen Messungen ist es ratsam, von den konz. Elektrolytlsgg. zu den verdünnteren überzugehen. (Helv. chim. Acta 28. 972—80. 1/8. 1945.) 116.202

Kurt H. Meyer und P. Bernfeld, *Die Durchlässigkeit der Membranen*. IX. Mitt. *Die Ionendurchlässigkeit inhomogener Membranen*. (VIII. vgl. vorst. Ref.) Man erhält Filme mit Mosaikstruktur u. Gebieten verschied. Ionenpermeabilität, wenn man bei der Imprägnierung der Cellitfolien mit Chlorantlichtrot die freie Säure des Farbstoffs in wasserfreiem Pyridin gelöst verwendet. Die Selektivitätskurve solcher Filme verläuft weniger steil als die theoret. Bezugskurve. Es werden auch die Verhältnisse beim Hintereinanderschalten von Membranen mit verschied. Selektivität unter Eliminierung der Diffusionseinfl. besprochen u. eine dafür geeignete Versuchsanordnung beschrieben. Mit Hilfe von Differenzmessungen läßt sich zeigen, daß bei einem Mosaikfilm die beim Gießen des Films mit Glas in Berührung befindliche Oberfläche eine andere Selektivität als die an Luft grenzende Oberfläche besitzt. (Helv. chim. Acta 28. 980—85. 1/8. 1945. Genf, Univ.) 116.202

Harry P. Gregor und Karl Sollner, *Verbesserte Verfahren zur Herstellung selektiv-durchlässiger Kolloidmembranen mit hoher Selektivität für Ionen und gleichzeitig großer Durchlässigkeit*. (Vgl. auch C. 1946. I. 514.) Unter genau angegebenen Versuchsbedingungen werden hochporöse 3-Schichten-Kolloidmembranen als Außenüberzüge auf rotierenden horizontalen Rohren durch Aufgießen hergestellt, mit 1 mol. NaOH-Lsg. bestimmte Zeit (8—14 Min.) oxydiert, darauf in Luft mit bestimmter relativer Feuchtigkeit getrocknet; durch Variation der Herstellungsbedingungen lassen sich verschied. Typen solcher „permelektiven“ Kolloidmembranen in gut reproduzierbarer Weise erhalten. Das charakterist. Konzentrationspotential — gemessen an 0,1/0,01 mol. KCl-Lsg. — erreicht bei den meisten dieser Membranen den theoret. Höchstwert von 55,1 mV, während das Bi-Ionenpotential — bei 0,1 mol. KCl/0,1 mol. LiCl — 40—60 mV beträgt u. der OHMsche Widerstand sich beliebig auf Werte  $>10 \Omega$  in 0,1 mol. KCl u. bei 100 cm<sup>2</sup> einstellen läßt. Diese Membranen können unter kontrollierten Bedingungen in 45—85%ig. wss. A. gequollen werden; durch diese Behandlung wird die Permeabilität erhöht u. die Ionenselektivität vermindert. Je nach den gewählten Versuchsbedingungen kann das charakterist. Konzentrationspotential u. das Bi-Ionenpotential über diese Membranen sowie ihr OHMscher Widerstand in reproduzierbarem Ausmaß herabgesetzt werden. Einige charakterist. Eigg. solcher Membranen werden tabellar. zusammengestellt. (J. physic. Chem. 50. 53—70. Jan. 1946. Minneapolis, Minn., Univ.) 116.202

A. Bondi, *Bemerkungen zur Aufteilungstheorie des Fließens*. Die Aktivierungsenergie für die viscose Strömung setzt sich additiv aus 2 unabhängigen Größen zusammen, nämlich der Energie für die Bldg. eines Loches im Gitter  $\Delta H_{+}^{\ddagger}$  und der Energie der Bewegung in dieses Loch  $\Delta H_{+}^{\ddagger}$ . Das Glied  $\Delta H_{+}^{\ddagger}$  wurde hierbei als Änderung der Potentialenergie zwischen einem Mol. u. seinem unmittelbar benachbarten abgeleitet, welche die Verschiebung der Gleichgewichtslage unmittelbar nach der Bldg. eines Loches begleitet. Mit Benutzung der durch den Druckkoeff. für die freie Energie der Aktivierung  $(\delta \Delta F_{+}/\delta p)_{T} = \Delta V_{+}$  gegebenen Verschiebung wird gezeigt, daß das Gesetz der Wechselwirkungsenergie nach LONDON die Werte für  $\Delta H_{+}^{\ddagger}$  in der richtigen Größenordnung vorauszusagen erlaubt.  $\Delta H_{+}^{\ddagger}$ , die Aktivierungswärme für die Viscositätsisochore, ergibt sich dabei als von gleicher Größe wie der Wert  $T \times$  Entropieüberschuß für die Verdampfung nach HILDEBRAND, ein Parameter, den man auch als den nicht idealen Anteil von  $\Delta E_{\text{vap}}$  bezeichnen kann. Beide Größen können als ein Maß für die beschränkte äußere Rotation im fl. Zustand angesehen werden. Dort, wo  $\Delta H_{+}^{\ddagger}$  erheblich größer als  $\Delta E_{\text{vap}}$  ist, deuten Molekülbau sowie Temperaturkoeff. von  $\Delta H_{+}^{\ddagger}$  darauf hin, daß der Bewegungsvorgang Deformation des Mol. gegen innere Potentialschranken bedingt. Die Aktivierungsentropie  $\Delta S_{+}$  wird in einen Anteil  $\Delta S_{+}^{\text{e}}$  zerlegt, der sich graph. aus der Kurve, die  $\Delta S_{+}$  in Abhängigkeit von  $\Delta H_{+}/T$  wiedergibt, ermitteln läßt; ferner in ein Glied für die Translation  $\Delta S_{+}^{\text{tr}}$ , das sich aus der Volumenzunahme  $\Delta V_{+}$  u. dem freien Vol. berechnet, u. drittens in einen Ausdruck für die Rotation  $\Delta S_{+}^{\text{rot}}$ , der das Entropiegegenstück zur  $\Delta H_{+}^{\ddagger}$  darstellt. Es werden Zahlenbeispiele herangezogen, um zu zeigen, daß die Viscosität von Fl. weitgehend von der stereometr. Anordnung der Molekülstruktur u. nur sek. von der Natur der einzelnen Atome u. den sich daraus ergebenden



Dipolmomenten abhängt (mit Ausnahme der O—H-Gruppen). Dieses Ergebnis beruht auf dem bestimmenden Einfl. des rein geometr. Faktors  $\Delta_{\pm}V$  auf die Werte von  $\Delta H_{\pm}^b$  u.  $\Delta S_{\pm}^*$  u. dem Vorliegen des Prod. der Trägheitsmomente in  $\Delta H_{\pm}^i$  u.  $\Delta S_{\pm}^{\text{rot}}$ . Diese Befunde dürften für die Herst. synthet. Stoffe mit gegebenen Viscositätseigg. Bedeutung besitzen. Die Viscositätswerte ergeben eine Bestätigung dafür, daß die Fettsäuren bei Zimmertemp. im fl. Zustand als Doppelmoll. vorliegen. Das visco. Verh. der Alkohole spricht für das Vorliegen einer Assoziation bei tiefen Temp. (unterhalb  $-50^{\circ}C$ ) u. scharf definierter Übergänge von dieser Form zur kontinuierlichen Gitterstruktur mit O—H-Bindung, wie sie bei gewöhnlicher Temp. überwiegt. Es wird schließlich darauf hingewiesen, daß bei allen gewöhnlichen Fl. die Konz.  $C_{\pm}/c$  der aktivierten Moll. so gering ist ( $10^{-6}$  bis  $10^{-2}$ ), daß der beliebig orientierte Anteil unter den im übrigen geordneten Fl. mit ihrer Zahl gleichgesetzt werden kann. Das führt zum Schlusse, daß — entgegen dem zu erwartenden Verh. — die Struktur einer Fl., d. h. ihr Ordnungszustand, für die Berechnung der Viscosität nur eine untergeordnete Rolle spielt. (J. chem. Physics 14. 591—607. Okt. 1946. New Orleans, La.) 116.204

M. S. Green und A. V. Tobolsky, *Eine neue Einführung in die Theorie der relaxierenden polymeren Medien*. Ausgehend vom zweiten Hauptsatz der Thermodynamik wird eine Beziehung zwischen der Energiestreuung bei konstanter Temp. u. der mechan. Vorgeschichte (strain history) gegeben. Insofern als die Energiestreuung während der Streckung eine Reorganisation der Struktur verursacht, kann die kinet. Theorie der Elastizität auch auf nichtisotrope polymere Netzwerke ausgedehnt werden. Für den Fall, daß die Relaxationsrate (reziproke Relaxationsdauer) eine Exponentialfunktion der Spannung ist, folgt für Spannungsrelaxation bei konstanter Länge  $\log k'_0 t = -\beta f + \ln(\ln f_0/f)$ , worin  $k'_0$  die Relaxationsrate,  $f_0$  die Anfangsspannung,  $t$  die Zeit u.  $\beta$  eine Konstante ist, die von der Struktur des Polymeren abhängt. (J. chem. Physics 14. 80—92. Febr. 1946. Princeton, N. J., Princeton Univ., Dep. of Chem.) 147.204

John G. Kirkwood, *Elastische Verluste und Relaxationszeiten in quergebundenen Polymeren*. Auf Grund der Theorie der dielekt. Verluste von KIRKWOOD u. FUOSS wird eine Theorie der elast. Verluste aufgebaut für ein dreidimensionales Netzwerk von Kautschukstrukturen, wie sie von JAMES u. GUTH vorgeschlagen wurde. Die Rechnung ergibt eine Verteilungsfunktion für die Relaxationszeiten von der Art:  $\phi(\tau) = \tau_m / (\tau + \tau_m)^2$ , worin für  $\tau_m = n r_m$  u.  $\tau_0 = 2b^2/D_0$  zu setzen ist u.  $\tau$  die Relaxationsdauer,  $\tau_m$  die Maximum-Relaxationsdauer,  $n$  die Kettenlänge ausgedrückt in Kettengliedern,  $b$  die Länge der Bindung,  $D_0$  den Translationsdiffusionskoeff. einer monomeren Einheit der Kette bedeuten. Die letztere Konstante ist durch experimentelle Best. der Diffusionskonstante in Kautschuk von kleinen Moll. ähnlicher Gestalt u. Größe, wie die repräsentative monomere Einheit, zugänglich. Die Theorie gibt eine erste Näherung. Der Einfl. intermol. Drehmomente der ster. Hinderung wird diskutiert. (J. chem. Physics 14. 51—56. Febr. 1946. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Baker Labor.) 147.204

Irving M. Klotz, *Die Adsorptionswelle*. Zur Unters. der Adsorptionswelle wird die Verteilung des Gases sowohl innerhalb des Bettes des Adsorptionsmittels (*Aktivkohle*) wie auch in der Luft oberhalb des Adsorbens in Betracht gezogen. Es ließ sich hierbei die Natur der Schritte, die bei der Entfernung eines giftigen Gases aus der Luft mittels eines körnigen Adsorbens aufeinanderfolgen, klarlegen. Damit wurden der Mechanismus der Entfernung einer Reihe von Gasen, wie z. B. *Chlorpikrin*, durch Kohle aufgezeigt u. halbempir. Beziehungen zur Voraussage der Lebensdauer der Einlagen von *Gasmasken* angegeben. 38 Literaturzitate von teilweise unveröffentlichten Arbeiten. (Chem. Reviews 39. 241—69. Okt. 1946. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) 101.207

Terrell L. Hill, *Theorie der multimolekularen Adsorption aus Gasmischungen*. (Vgl. auch J. chem. Physics 14. [1946.] 268; C. 1948. I. 1282). Die Adsorptionstheorie von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER (vgl. C. 1940. I. 1477) wird zunächst auf die Adsorption eines bin. Gasgemisches ausgedehnt. Die Berechnungen gehen von der Voraussetzung aus, daß die Adsorptionsenergie lediglich von der Zus. der obersten Adsorptionsschicht abhängt, von den darunter liegenden also unabhängig ist. Es wird weiter angenommen, daß die Kondensations- u. Verdampfungserscheinungen in der zweiten u. in höheren Adsorptionsschichten denen im fl. Zustand gleichen. Es wird ein Ausdruck für das Adsorptionsvol. erhalten, der bei Verschwinden der anderen Gas-komponente in den von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER übergeht. (J. chem. Physics 14. 46—47. Jan. 1946. Rochester, N. Y., Univ.) 205.207

Terrell L. Hill, *Über eine vorgeschlagene Abänderung der Theorie von Brunauer-Emmett-Teller über die multimolekulare Adsorption*. Es wird gezeigt, daß die von PICKETT aufgestellten Gleichungen zwar in manchen Fällen eine bessere Übereinstimmung mit

den experimentellen Ergebnissen liefern, aber trotzdem infolge der Nichtberücksichtigung strenger Forderungen der statist. Mechanik nicht als wesentliche Verbesserung der Adsorptionstheorie von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER gelten können. (J. Amer. chem. Soc. 68. 535—36. März 1946. Rochester, N. Y., Univ.) 116.207

D. H. Volman und I. M. Klotz, *Adsorptionsisothermen von Wasserstoffbrücken enthaltenden Flüssigkeiten an Holzkohle*. Für eine große Anzahl von Substanzen liegen die an Holzkohle adsorbierten Mengen, als Funktion des relativen Druckes aufgetragen, auf etwa der gleichen Kurve. Es gibt aber auch Ausnahmen, von denen bes. W. zu erwähnen ist. Trägt man die Kpp. der Substanzen als Funktion der VAN DER WAALSschen Konstanten  $a$  auf, so stehen z. B. die Kpp. von W., A.,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  außerhalb dieser Kurve. Die Ursache wird in Wasserstoffbindungen erblickt. Bei W. z. B. ist die Adsorption bei niedrigen relativen Drucken (ca. 0,3—0,4) außerordentlich klein. Berücksichtigt man aber, daß die Fl. ohne Wasserstoffbrücken einen viel niedrigeren Kp. haben würde, so würde sich der relative Druck statt zu 0,3—0,4 zu 0,0003—0,0004 berechnen. Insofern würde dann auch diese Adsorption als n. anzusprechen sein. Die Wasserstoffbindungen werden bei der Adsorption erst bei höheren relativen Drucken wirksam. (J. chem. Phys. 14. 642. Okt. 1946. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) 205.207

## B. Anorganische Chemie.

Peter W. Schenk, *Die Chemie der niederen Schwefeloxyle*. II. Mitt. (I. vgl. Chemiker-Ztg. 67. [1943.] 251; C. 1944. II. 728.) Übersicht: *Schwefelmonoxyd* SO (physikal. u. chem. Verh.), *Polyschwefeloxyle*, *Schwefelsesquioxyd*,  $\text{S}_2\text{O}_3$ . — Schrifttumsverzeichnis. (Chemiker-Ztg 67. 273—76. 15/9. 1943. Königsberg.) 145.238

W. D. Treadwell und F. Schaufelberger, *Zur Kenntnis der Löslichkeit des Quecksilbersulfids*. Von den allotropen Modifikationen des  $\text{HgS}$ , Zinnober u. Metazinnbarit, wird das Reduktionsgleichgewicht mit  $\text{H}_2$  im Temperaturbereich von 240—540° sowohl stat. als auch dynam. bestimmt. Die Bildungswärme (aus  $\text{Hgn}$  u.  $\text{S}_{\text{rh}}$ ) von Zinnober wird danach zu 14,00 kcal, die von Metazinnbarit zu 12,80 kcal bestimmt. Durch Kombination mit dem Normalpotential von  $\text{Hg}/\text{Hg}^{++}$  u. den Dissoziationskonstanten von  $\text{H}_2\text{S}$  werden die Löslichkeitsprodd. von Zinnober zu  $0,7 \cdot 10^{-52}$  u. Metazinnbarit zu  $0,3 \cdot 10^{-51}$  berechnet. In 1n, mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesätt. Perchlorsäurelg. werden  $3,3 \cdot 10^{-7}$  Mol/Liter schwarzes  $\text{HgS}$  bei 18° gelöst, was auf die Bldg. von  $\text{H}_2\text{HgS}_2$  zurückgeführt wird. Das Prod. der Dissoziationskonstanten dieser Säure wird zu etwa  $10^{-7}$  gefunden. (Helv. chim. Acta 29. 1936—46. 2/12. 1946. Zürich, Eidgen. TH.) 205.238

E. Briner, J.-J. Kundig und R. Tolun, *Über die chemische Wirkung elektrischer Entladungen*. 31. Mitt. *Einfluß von Fluor auf die Bildung von Stickoxyd im Lichtbogen und bei stiller Entladung*. (30. vgl. C. 1942. II. 2114.) Nach mündlichen Angaben von SHINICHI AOJAMA, Toboku, soll die Ausbeute an *Stickoxyd* (I) im Lichtbogen durch Zusatz kleiner Mengen  $\text{F}_2$  beträchtlich gesteigert werden können. Vf. findet hingegen eine Abnahme der Ausbeute um 5—10%, wenn er Luft + 0,5%  $\text{F}_2$  durch einen Lichtbogen leitet, der bei 800 V u. 0,13 Amp arbeitet. Die dabei auftretende rotblaue Flammenfärbung steht in Übereinstimmung mit dem Absorptionsspekt. des  $\text{F}_2$ . Beim Leiten von Luft + 1%  $\text{F}_2$  durch 2 hintereinandergeschaltete Ozonisatoren findet eine Verminderung der Ausbeute an I um 40% statt. — Darst. des *Fluors* durch Elektrolyse im U-Rohr aus Kupfer mit 2 Graphitelektroden. Ni-Elektroden werden so stark korrodiert, daß sie nicht verwendet werden können. Adsorption von gebildetem HF an gepulvertem NaF, Kondensation von Kohlenstofffluoriden u.  $\text{F}_2\text{O}$  mit fl. Luft. Best. des  $\text{F}_2$  durch Leiten durch KJ-Lösung. Ausbeute an  $\text{F}_2$  60% bei Temp. nicht über 280° (bei —187° wird  $\text{F}_2$  fl.). Bei Ausschluß von Feuchtigkeit soll das so gewonnene  $\text{F}_2$  die im übrigen verwendeten Glasapparaturen nicht angreifen. (Helv. chim. Acta 28. 714—17. 15/6. 1945. Genf, Univ., Labor. für techn. u. theoret. Chem. u. Elektrochem.) 166.264

S. G. Shuttleworth, *Mittels Leitfähigkeitsmessungen aufgeklärte kationische Chromkomplexe*. III. Mitt. *Die „maskierende“ Wirkung einbasischer organischer Säuren*. (I. u. II. vgl. C. 1944. I. 742.) Vf. hat Lsgg. von Acetato-, Acetatosulfato-, Formiato-, Formiatosulfato- u. Lävulinatochromkomplexen nach der Leitfähigkeits-titrationsmeth. untersucht u. erläutert die Ergebnisse an Hand der erhaltenen Kurvenbilder. Die Na-Salze der einbas. organ. Säuren ersetzen die Sulfatgruppen im  $33\frac{1}{3}\%$  bas. Chromsulfatkomplex unter Bldg. eines neuen Komplexes (I), der bei einer Verdünnung von 1/5000 Mol stabil ist u. keine elektrovalenten Gruppen enthält. Dieser I reagiert mit verd. NaOH unter Bldg. eines  $66\frac{2}{3}\%$  bas. I u. Freiwerden von Na-Salz der organ. Säure. Dieser  $66\frac{2}{3}\%$  bas. I ist vollständig verolt u. scheint keine elektrovalenten Gruppen zu enthalten. Die weitere Titration



des I kann verschied. verlaufen. Ist der I mit einer starken Säure aufgebaut, so zerfällt er unter Bldg. von  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Ist die im I enthaltene Säure etwa von der Stärke von Ameisensäure, so zerfällt der I in sehr verd. Lsg., in konz. Lsg. jedoch wird er durch das Alkali anionisch. Ist die im I enthaltene Säure sehr schwach, so tritt selbst bei Verdünnungen von 1/5000 Mol kein  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Nd. auf. Anscheinend besteht zwischen den freien Ionen der Säure u. den Säuregruppen im I ein Gleichgewichtszustand. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 29, 3—14. Jan. 1945. Grahamstown, Südafrika, Rhodes Univ. Coll.) 210.336

W. D. Treadwell und Yvonne Schaeppi, *Zur Konstitution des Molybdänblaus*. Durch Unters. des Oxydhydrats, Sulfats, Phosphats, Pyrophosphats, Subphosphats u. Arseniats des Molybdänblaus (I) nach Färbung u. Reduktionsstufe wurde festgestellt, daß diesen verschied. I-Komplexen die gleiche Reduktionsstufe  $\text{Mo}^{5,67}$  zugrunde liegt, während ihre Komponenten je nach Art des Zentralatoms mit verschied. Stärke zusammenhalten. An der wss. Lsg. des durch kathod. Red. gewonnenen I-Oxydhydrats wurde durch Best. des Mol.-Gew. = 436, pg-Best. u. konduktometr. Titration gegen NaOH festgestellt, daß in ihr 1  $\text{H}^+$ -Ion je  $\frac{1}{2}\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{MoO}_3$  abgespalten wird, wofür die Dissoziationskonstante  $K_2 = 2 \cdot 10^{-3}$  gilt. Demgemäß wird eine Konstitutionsformel vorgeschlagen (die mitgeteilte enthält eine OH-Gruppe zu viel u. ist die der entsprechenden Isopolysäure des  $\text{MoO}_3$ ; vgl. die entsprechenden Formeln für das I-Phosphat), welche die tiefe Farbe u. die Neigung zur Bldg. eines negativen Kolloids (saurer Farbstoff, der durch Seide bis zur Erschöpfung aufgenommen wird) erklärt. Das I-Sulfat ist nur in stark schwefelsaurer Lsg. beständig (mäßige Verdünnung bewirkt infolge Hydrolyse schnelle Entfärbung), während das I-Phosphat auch in hochverd. Lsgg. gebildet wird. Daher nimmt die Farbstärke einer I-Sulfat-Lsg. der optimalen Wertigkeitsstufe  $\text{Mo}^{5,67}$  bei Zugabe von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  noch zu, u. zwar bis zu einem Maximum beim Verhältnis  $1\text{PO}_4:12\text{Mo}$ , was auf die koordinative Bindung je einer farbtragenden Gruppe  $\text{Mo}_3\text{O}_9\text{H}$  an jede der vier O-Atome der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  hindeutet entsprechend der leichten Bldg. des I aus der analog aufgebauten  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ . Ähnlich wie mit Phosphat läßt sich ein I-Pyrophosphat entwickeln von prakt. der gleichen Extinktion (II), während mit Na-Subphosphat ein mehr violettstichiges I-Subphosphat erhalten wird von noch größerer II, das sich schon in der Kälte sehr rasch bildet. Die mol. II des I-Arseniats ist auch ein wenig größer als die des I-Phosphats, welches jenem gegenüber grünstichig erscheint. (Helv. chim. Acta 29, 771—83. 15/6. 1946. Zürich, Eidg. TH, Labor. für anorgan. Chem.) 129.337

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

Paul Ramdohr, *Die orientierten Verwachsungen von Bleiglanz, Cotunnit und Anglesit der Grube Christian Levin bei Essen-Borbeck*. (Mit einer Bemerkung über Verwachsungen von Bleiglanz und Phosgenit.) In einer Bleierzlagerstätte, die eine sehr mächtige, aber im Streichen u. Fallen relativ begrenzte Gangmasse auf einem Querwerfer im produktiven Carbon darstellt, zirkulierten noch starke NaCl-Solen aus in der Nähe anstehendem Zechstein. Diese warmen Wässer oxydierten oberflächlich Markasit unter Bldg. von freier Schwefelsäure, die wiederum mit NaCl auf Bleiglanz die Bldg. von Cotunnit ( $\text{PbCl}_2$ ), später viel Anglesit ( $\text{PbSO}_4$ ), etwas untergeordnet Schwefel u. Phosgenit ( $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbCl}_2$ ) veranlaßte. Gesicherte Mineralien sind außerdem Cerussit ( $\text{PbCO}_3$ ) u. Plumbojarosit ( $\text{PbO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), während nach Ansicht des Vf. folgende Mineralien möglicherweise vorkommen: Leadhillit ( $\text{Pb}[\text{OH}]_2 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{PbCO}_3$ ), Lanarkit ( $\text{Pb}_2[\text{O}/\text{SO}_3]$ ), Mendipit ( $\text{Pb}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ ), Daviesit, Penfieldit ( $\text{Pb}_3\text{Cl}_2\text{O}_2$ ), Laurionit ( $\text{Pb}_3\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) u. Fiedlerit ( $\text{Pb}_3\text{Cl}_4\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). In der prim. Paragenese der Erze fanden sich noch Zinkblende, Kupferkies, Baryt, wenig Dolomit, Kalkspat u. Dickit. Der neugebildete Cotunnit verwächst nach 2 Gesetzen orientiert auf Bleiglanz. 1. Diagonal parallel [1 1 0] des PbS, wobei a die Nadelachse, (0 1 2) die Verwachsungsfläche ist. 2. Parallel [1 0 0], wo die Pinakoide mit den Würfelflächen zusammenfallen, Nadelachse im allg. auch hier a. Der Anglesit hat sich später u. oft auf Kosten des Cotunnits gebildet u. verwächst nach ähnlichen Gesetzen auf Bleiglanz. Da diese Verwachsung sonst bei Bleiglanz-Anglesit nicht auftritt, nimmt Vf. an, daß die Cotunnitldg. die Bleiglanzoberfläche irgendwie zur Aufwachsung bes. geeignet gemacht hat (Aufwachsung „hereditär“ vom Cotunnit übernommen). Auch bei der Anglesit-Bleiglanz-Verwachsung liegen mehrere Verwachsungsarten vor, u. zwar gibt es alle Übergänge von straff orientierten zu völlig unorientierten. 1. Diagonal parallel [1 1 0] des PbS: a) nach (0 0 1) tafelige u. parallel a stark gestreckte Krystalle liegen auf (1 0 0) des PbS parallel der Diagonale, b) tafelige Krystalle gestreckt nach a stechen unter verschied. Winkeln in die Bleiglanzfläche ein, c) nach (0 0 1) tafelige Krystalle stechen unter wechselnden Winkeln, aber auch ohne Zusammenfallen von a mit der Bleiglanzdiagonale in die Bleiglanzwürfelfläche in der Diagonale ein. 2. Parallel [1 0 0] des

PbS: a) Die Pinakoide des Anglesits fallen mit den Bleiglanzwürfel­flächen zusammen. Die Aufwachsung als solche erfolgt bevorzugt mit (0 0 1) oder (1 0 0) auf dem Würfel, dabei sind die Krystalle nach b gestreckt, b) nach (1 0 0) tafelige Krystalle sind anscheinend mit (1 0 4), vielleicht auch mit (0 1 3) auf dem Würfel aufgewachsen (Neigung  $22^{\circ} 19'$  bzw.  $23^{\circ} 15'$  gegen den Würfel), c) die Kantenrichtung mit b parallel [1 0 0] wird zwar eingehalten, die Tafelneigung ist aber ganz wechsellnd. — Einen Teil dieser Verwachsungsgesetze sucht Vf. auf struktureller Grundlage zu deuten. — Die Achsen­ebene des Anglesits von Christian Levin ist (1 0 0) u. nicht wie gewöhnlich (0 1 0), was vielleicht auf dem isomorph beigemengten Ba-Geh. beruht („Barytoanglesit“). — Auch Phosgenit verwächst in sehr vielen Fällen mit Bleiglanz. Unter nicht erkennbar verschied. Bedingungen kann die Orientierung auch ganz wirr sein. (Abh. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, math.-naturwiss. Kl. 1945/46. 5—31.) 139.372

Clifford Frondel, *Mineralogie der Oxide und Carbonate von Wismut*. Mineralog.-opt., chem. u. Röntgen-Unters. der natürl. Oxide u. Carbonate des Wismuts. DEBYE-Aufnahmen von Bismut, Sillenit, Bismutit, Beyerit, Waltherit. Liste für d u. J. Bismutit (1841)  $\text{Bi}_2\text{CO}_5 = \text{Bismutosphaerit}$  (1877), Nachw. für 56 Lokalitäten. Waltherit, Formel unbekannt, ist monoklin  $110 \wedge \bar{1}10 = 116^{\circ} 34' \pm 20'$   $c_0 = 5.42$ .  $2V = 75^{\circ}$ , opt. negativ,  $Y = b = 1.91$   $X \wedge C = 16^{\circ}$ . Beyerit, Formel unbekannt, neues Bi-Carbonat von Schneeberg/Sa. u. Pala, Calif. tetragonal  $a_0 = 3.78$   $c_0 = 21.77$   $a_0:c_0 = 1:5.75a$  gelbe Krystalle, graugrün massig, dünn­tafelig, opt. negativ  $\omega = 2.13$   $\epsilon = 1.99$ . Sillenit neues  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . (Amer. Mineralogist 28. 521—35. Sept./Okt. 1943.) 231.373

Cl. Frondel, *Neue Daten für Agricolith, Bismoclit, Koechlinit und Wismutarsenate*. Röntgenograph. Unters. ergeben: Agricolith ident. mit Eulytin, Rhagit ident. mit Atelest. Ein neues unbenanntes Wismutarsenat von 3 Lokalitäten. DEBYE-Aufnahmen in Tabellen für d u. J für Atelestit, Arsenobismut, Koechlinit, unbenanntes Bi-Arsenat. (Amer. Mineralogist 28. 536—40. Sept./Okt. 1943.) 231.373

A. N. Winchell, *Mineraloxydation*. Mineraloxydation erfolgt in 2 völlig verschied. Arten, einmal in der bekannten Form der Verwitterung durch Aufnahme von O, anderseits in der wenig bekannten Oxydation während der Anamorphose durch Abgabe von H ohne Aufnahme von O. Die 1. Form zerstört die primären Minerale u. erzeugt neue, die 2. modifiziert das primäre Mineral ohne es zu zerstören. Durch Erhitzung verlieren Ferro- u. wasserhaltige (OH,  $\text{H}_2\text{O}$ ) Minerale H aus der Hydroxylgruppe. Die freierwerdende Valenzbindung verwandelt das benachbarte Fe (Atom oder Ion) in Ferri-Zustand ohne wesentliche Änderung der Größe oder der Lage im Krystallgitter. Als Beispiele werden chem. opt. Diagramme von Ferrotremolit, Hornblende, Stilpnomelan (Fe u. Mn) u. Chlorit aufgeführt. (Amer. Mineralogist 31. 238—93. Mai/Juni 1946.) 231.378

William C. Fackler, *Ein Vorkommen von Nematit in Alaska*. Der Nematit stammt aus den Asbestlagerstätten von Shungnak River u. Cosmos Creek, u. zwar aus dem Serpentin, wo er mit dem Chrysotil vergesellschaftet ist. Er besteht aus haardünnen Fasern mit vollkommener Spaltbarkeit. Er ist farblos bis grünlich- oder grünlichweiß. Der Glanz ist gläsern bis perlartig. Die Fasern sind spröde u. durchsichtig. In kalter Salzsäure ist er vollständig lösl., un­schmelzbar, beim Weißglühen glänzend. Der Wassergeh. ist erheblich. Der Eisengeh. ist wohl auf kleine Magnetiteinschlüsse zurückzuführen. Opt. 2achs. (—),  $2V$  zwischen  $30$  u.  $70^{\circ}$ ,  $\alpha = 1.565$ ,  $\beta = 1.571$ ,  $\gamma = 1.584$ , Doppelbrechung =  $0.019$ . Die Röntgendiagramme geben eine weitere Bestätigung dafür, daß es sich hierbei wirklich um Nematit,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , handelt. (Amer. Mineralogist 30. 640—41. Sept./Okt. 1945. Univ. of Alaska.) 139.380

R. E. Stevens, *Zusammensetzung von Chromiten der westlichen Hemisphäre*. Die Analysen von 52 Chromiten u. 144 Teilanalysen aus Nord- u. Südamerika werden mitgeteilt u. zur Deutung der Isomorphie in Chromiten ausgewertet. Die Hauptkomponenten ergeben die allg. Formel  $(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot (\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_3$ . Endglieder für die Darst. im Dreieck u. im Dreiecksprisma sind Ferrochromit ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Magnesiachromit ( $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Spinell ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), Hercynit ( $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), Magnesiaferrit ( $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) u. Magnetit ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Die Hauptzone der Isomorphie führt zur Einteilung der Chromite in folgende Typen (mit Ionensatz in der Reihenfolge der Häufigkeit): Aluminium-Chromit ( $\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot (\text{Cr, Al, Fe})_2\text{O}_3$ ; Ferrichromit ( $\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot (\text{Cr,Fe,Al})_2\text{O}_3$ ; Chromspinell ( $\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot (\text{Al,Cr,Fe})_2\text{O}_3$ ; Ferrispinell ( $\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot (\text{Al,Fe,Cr})_2\text{O}_3$ ; Chrommagnetit ( $\text{Fe,Mg})\text{O} \cdot (\text{Fe,Cr,Al})_2\text{O}_3$  u. Aluminiummagnetit ( $\text{Fe,Mg})\text{O} \cdot (\text{Fe,Al,Cr})_2\text{O}_3$ . Das Verhältnis Cr:Fe in den Chromiten ist auf einer geograph. Karte von Nord- u. Südamerika eingetragen. Änderung der Elementarzelle mit Chemismus. Grenzen des Ionensatzes. 5 Figuren. (Amer. Mineralogist 29. 1—34. Jan./Febr. 1944.) 231.380



**W. D. Johnston jr. und H. Capper A. de Souza**, *Gebänderter Chromit von Campo Formoso, Baía, Brasilien*. Der Chromit von Campo Formoso besteht aus Lagen von wenigen mm bis zu Stärken von 1 bis zu 8 m, die mit Lagen von z. T. serpentinisiertem Olivin wechseln. Die Lagen sind so hervorragend gleichmäßig u. weit ausgedehnt, daß der Eindruck eines Sedimentgesteins besteht u. man annehmen muß, daß sie auf dem Boden eines Magmenherdes abgesetzt sind. Das Vork. der bas. Gesteine, Talkschiefer u. Serpentin, ist 8 km lang u. 1 km breit u. liegt zwischen Graniten bzw. Gneis u. Quarzit. 93 Lagen von Chromit wurden in 1 m des Profils gezählt. Nach dem mkr. Befund sind Chromit u. Olivin gleichzeitig gebildet. 3 chem. Analysen ergeben Cr:Fe = 3:1 bei hohem  $Al_2O_3$  u. MgO. (Econ. Geol. 38. 287—97. Juni/Juli 1943.) 231.380

**H. V. Warren und R. M. Thompson**, *Zinkblenden von West-Kanada*. Die spektroskop. Unterss. von 164 verschied. Zinkblendenvorkk. sind tabelliert u. hatten geochem. u. bergwirtschaftlich wichtige Ergebnisse. Die westkanad. metallogen. Provinz hat hohe Beimengungen von Au u. Sn, aber niedrige von Ga, Ge u. V. Die Unterbezirke weisen eine charakterist. u. verschiedenartige Elementkombination auf. Temp. u. Typ der Lagerstätte sind wichtig, aber nicht entscheidend. Jeder bedeutsame Erzkörper scheint nicht nur eine charakterist. Paragenese, sondern auch eine eigene Kombination von Spurenelementen zu besitzen. Zinkblende ist ein Pfadfinder für Sn. Gediegenes Au u. Ag treten in tert. Lagerstätten mit Mn enthaltenden Zinkblenden nicht tiefer als 300—500 m auf. (Econ. Geol. 40. 309—35. Aug. 1945.) 231.380

**Cl. Frondel und Fr. H. Pough**, *Zwei neue Tellurite des Eisens: Mackayit und Blakeit. Mit neuen Daten für Emmonsit und „Durdenit“*. Mackayit (Goldfield, Nevada) als sek. Prod. in Klüften von Rhyolith u. Dazit, zusammen mit Krusten von Emmonsit, Alunit, Quarz, Baryt, Limonit, Tellurit, Blakeit:  $Fe_2(TeO_3)_2 \cdot x H_2O$  tetragonale Raumgruppe, wahrscheinlich  $I/4acd - a_0 = 11.70 \quad c_0 = 14.95 \quad a_0:c_0 = 1:1.278$  röntgenograph. 1:1.259 morphologisch. Kristalle prismat. nach {001} mit a {010} m {110} g {012} f {112} keine Spaltbarkeit.  $H = 4\frac{1}{2} \quad G = 4.86$ . Glasglanz, Bruch muschlig, olivgrün bis schwarzgrün, Strich hellgrau. Opt. einachsigt u. positiv,  $\omega = 2.19, \epsilon = 2.21$ ; schwach pleochr.  $\omega =$  gelblichgrün,  $\epsilon =$  grün. Blakeit, rotbraun, mikrokristalline Krusten. Fe, Te, Formel unbekannt, fast isotrop  $n = 2.16$ . Für Mackayit Winkeltabelle, 3 Kristallzeichnungen, DEBYE-Aufnahmen (Fe-Strahlung) für Mackayit, synthet.  $Fe_2(TeO_3)_2$ , Emmonsit, Blakeit, unbenanntes Tellurit von Honduras. Abstände d u. Intensitäten. 8 chem. Analysen. (Amer. Mineralogist 29. 211—25. Mai/Juni 1944.) 231.380

**V. T. Allen und V. E. Scheid**, *Nontronit aus dem Columbia-Flussgebiet*. Neue Vork. von Nontronit werden geolog., mineralog., chem., petrograph., genet. beschrieben. Nontronit entsteht als Verwitterungsprod. von Basaltglas, Palagonit-tuff, Iddingit u. Augit unter der Bedingung geringer Entwässerung bei Ggw. von Alkali, Magnesium u. wahrscheinlich Eisen (II). Bei guter Entwässerung in neutraler oder schwachsaurer Lsg. werden Kaolinit u. Halloysit aus Plagiokl. feldspat gebildet, während Nontronit abwandert, Höhlungen u. Klüfte bis zu 15 cm füllt. Chem. Analyse (3)  $(Al_{0.02}Fe^{III}_{1.97}Mg_{0.50})(Al_{0.50}Si_{3.50})(Ca_{0.44})O_{10}(OH)_2(7)(Al_{0.77}Fe^{III}_{1.10}Fe^{II}_{0.02}Mg_{0.19})(Al_{0.37}Si_{3.63})(Ca_{0.23})O_{10}(OH)_2$ ; 3 neue u. a. opt. Daten für (3) (7)  $\alpha = 1.568 - 1.598 \quad \gamma = 1.606 - 1.643 \quad \gamma - \alpha = 0.038 - 0.045$ , opt. negativ; 28 Literaturzitate, 5 Figuren. (Amer. Mineralogist 31. 294—312. Mai/Juni 1946.) 231.380

**C. Osborne Hutton**, *Zusätzliche optische und chemische Angaben über die Stilpnomelangruppe*. Vf. bringt einige ergänzende Angaben über die Stilpnomelangruppe, u. zwar über ein Glied aus dem Albit—Epidot—Stilpnomelan—Chlorit-Schiefer von Cowcliff Hill. (Amer. Mineralogist 30. 714—18. Nov./Dez. 1945. Wellington, New Zealand, Geological Survey.) 139.380

**J. K. Gustafson**, *Zwei Vorkommen von Chloritoid als hydrothermale Minerale in magmatischen Gesteinen*. Chloritoid kommt als hydrothermales Umwandlungsprod. in präkamb. Laven in Porcupine, Ontario u. Kalgoorlie, Westaustralien, sowie in Quarzankeritadern innerhalb der Lava in Porcupine vor. Bisher wurde er jedoch als Stress-mineral sedimentärer Gesteine durch Dynamometamorphose angesehen. In den Adern hat er bis zu 2 mm Durchmesser: opt. positiv  $\gamma = 1,723, \beta = 1,719, \alpha = 1,713, \gamma - \alpha = 0,010$ , schwach pleochr. X = bläulichgrün, Y = gelblichgrün, Z = grünlichgelb,  $x = y > z$ ;  $2V = 55 - 65^\circ z \wedge \perp (001) = 11^\circ$ . Spaltbarkeit (001). (Amer. Mineralogist. 31. 313—16. Mai/Juni 1946.) 231.380

**A. J. Kaufman jr. und H. W. Jaffe**, *Chevkit (Tscheffkinit) von Arizona*. Seltenes Titansilicat mit Seltenen Erden wird von einem neuen Vork. in Mohave City, Arizona, vollständig bestimmt u. mit Keilhaut u. Orthit verglichen. Chevkit  $n\beta = 1.99$ ,

2V—mittlerer Achswinkel  $H = 5.5-6$ ,  $D = 4.67$ . Schwarz, mattglänzend, Bruch muschelig; schwach radioakt. (Thorium). DEBYE-Aufnahme, stärkste Linien 4.97(m), 4.72(m), 3.52(m), 3.20(S), 2.74(S). 11 chem. Analysen. Allg. Formel:  $R''O \cdot R_1''O_3(SiTi)O$ ,  $R'' = Fe, Mn, Ca, Mg$ ;  $R''' = Fe, Al$ ;  $SiO_2 = 12.04$ ;  $TiO_2 = 17.68$ ;  $Ta_2O_5 = 0.82$ ;  $Ca_2O_3 = 25.29$  ( $LaD_2$ ),  $O_2 = 18.35$ ;  $Y_2O_3 = 1.50$ ;  $Al_2O_3 = 0.93$ ;  $Fe_2O_3 = 9.56$ ;  $FeO = 3.76$ ;  $MnO = 0.50$ ;  $CaO = 3.35$ ;  $H_2O = 0.74$ ;  $P_2O_5 = 0.38$ ;  $H_2O = 1.50 = 99.50$ . Petrograph. Beschreibung, Begleitiger Sphen, Monazit, Apatit, Cronstedtit, Quarz (Amer. Mineralogist, 31, 582—85, Nov./Dez. 1946.) 231.350

W. G. Lebedev, *Neuere Daten über die Unterkambriischen Ablagerungen im Gebiet des Hübichs-Sees (Ostibirien) im Bassin des Flusses Oikma*. VI. stellt eine vergleichende Formationstabelle über das Gesamtprofil auf u. erläutert die vorkommenden Schichten, die im wesentlichen dem unteren Kambrium angehören, was zum Teil durch fossile Funde belegt wird. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1946. Nr. 6. 123—30.) 195.382

Ju. K. Dswanowski, *Geologischer Aufbau und Lagerstättenuntersuchungen am Mittellauf des Beckens des Wüim-Flusses (Ostibirien)*. VI. schildert den geolog. Aufbau des Gebietes an Hand einiger Skizzen u. einer geolog. Karte sowie mehrerer Gesteinsanalysen. Das Gebiet besteht aus Graniten u. archaischen Schichten. Die Granite führen einige wichtige Lagerstätten, bes. Gold, Motvbdängplanz, Phlogopit u. Blei-Zink-Vorkommen. (Известия Академии Наук СССР. Серия Геологическая [Bull. Acad. Sci. URSS, Sér. géol.] 1946. Nr. 6. 165—22.) 195.382

L. A. Ossow, *Die geologischen Besonderheiten des Uranvorkommens von Uigurssi*. VI. beschreibt Oroggraphie, Stratigraphie u. Tektonik des in Usbekistan gelegenen Vorkommens. U-V-Erze finden sich dort ausschließlich in einer Formation von grünlichem u. bläulichgrünem Sandstein zwischen Tonsschichten, durchweg zusammen mit Pflanzenresten, rinnenförmigen Schichtverwerfungen u. a. charakterist. Merkmalen. (Советская Геология [Sowjet-Geol.] 9. Nr. 3. 36—48. März 1941. Taschkent, Geolog. Verwaltung.) 185.383

D. W. Bishop, *Das Vorkommen von Nickel und Magnit in einigen irischen Serpentin und ihre magnetische Vermessung. (Slievehood Gap, County Sligo, Ireland.)* Ein 60—110 m mächtiges, 2500 m langes Serpentinlager in präkambrischen Gneissen wurde an Hand von Dünnschliffen u. Anschliffen untersucht und mit dem Watt-Vertikalvariometer magnet. vermessen. Der Ni-Geh. schwankt zwischen 0.20—0.45% NiO, der des Magnit zwischen 6.05—10.7%. Sulfide u. Arsenide sind kaum vorhanden. Die niedrigen Ni-Gehh. können noch nicht nutzbar gemacht werden. Sie entsprechen etwa dem Abgang in Schlacken. Die magnet. Anomalien liegen im Serpentin um 1000  $\gamma$  höher als im Nachbargestein. (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. 24. 125—38. Okt. 1945.) 231.383

C. Schouten, *Die Rolle der Schwefelbakterien bei der Bildung des sogenannten sedimentären Kupfererzes und pyritischen Erzkörper*. Mit einem großen Aufwand wird das Für u. Wider der syngenet. Entstehung der Mansfelder Kupferschiefer u. der Pyritlagerstätten von Megeen u. Ramsberg erörtert. Die gegen SCHNEIDERHÖHN vorgebrachten Gründe sind wenig überzeugend. Schwerwiegend sind die neuen Beobachtungen. Mit 90 vorzüglich erzmikroskop. Aufnahmen wird die bedeutsame Rolle von Pseudomorphosen u. Verdrängungsvorgängen belegt. Die sogenannten Schwefelbakterien, Aggregate von winzigen Pyritkugeln, wurden ebenfalls in den hydrothermalen Kieslagerstätten von Rio Tinto u. den Pyritmarkasitgängen von Redruth-Cornwall entdeckt.  $FeS_2$  wird als syngenet. Bildg. unter Mitwirkg. von Schwefelbakterien anerkannt; die Deutung der Kugeln als organ. Formen wird bestritten. Die Morphologie, Physiologie u. Ökologie der Schwefelbakterien sowie der Chemismus der Faulschlammbildungen werden erörtert. Die Verdrängung des Pyrit u. gelegentlichen Markasit erfolgt durch Bornit u. Kupferglanz, außerdem durch Kupferkies, selten durch Bleiglantz, Zinkblende, die dann die gleichen kugelförmigen Aggregate bilden. Gleichartige Erze verdrängen Carbonate im Kupferschiefer u. im Weißliegenden Quarz u. Feldspatböcker. Kupfer, Blei, Zink sind epigenet. zugeführt; auf die Herkunft u. die Wege dieser Lsgg. wird nicht eingegangen. (Econ. Geol. 41. 517—38. August 1946.) 231.384

M. F. Dwali, *Zum Problem der Erforschung der Petroleumbarie auf Kamschatka*. Es wird ein kurzer Überblick über die Geologie von Kamschatka u. die Erforschung der Ölfunde gegeben. An Hand einer Karte der verschied. ölförmigen Zonen werden die zukünftig durchzuführenden Arbeiten diskutiert. (Вестник Дальневосточного Философ. Академии Наук СССР. [Bull. Far Eastern Branch Acad. Sci. USSR.] 33. 27—32. 1939. Geolog. Abtlig. der Fernöstl. Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 195.359



## D. Organische Chemie.

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

George H. Hanson, M. J. Rzasz und George Granger Brown, *Gleichgewichtskonstanten von Methan in Paraffingemischen*. Über Dampf-Fl.-Gleichgewichte einer Anzahl bin. Systeme von CH<sub>4</sub> u. verschied. Paraffin-KW-stoffen haben frühere Veröffentlichungen berichtet (zuletzt REAMER, OLDS, SAGE u. LACEY, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. [1942.] 1526). SAGE u. LACEY haben eine Korrelation der CH<sub>4</sub>-Gleichgewichtskonstanten auf Basis der Mol.-Geww. der Paraffin-KW-stoffe im bin. Syst. mit CH<sub>4</sub> aufgezeigt, wonach kein Unterschied zwischen den Isomeren feststellbar ist. Diese Gleichgewichtskonstanten für CH<sub>4</sub> wurden in Beziehung gesetzt zu den krit. oder Konvergenzdrücken. Die K-Werte sind in einer Tafel zusammengestellt, u. zur Veranschaulichung sind in einem Diagramm die Gleichgewichtskonstanten bei 160° F (71° C) gegen die krit. Drucke aufgetragen. Ist der krit. Ort eines bin. Paraffinsyst. bekannt, dann können die Gleichgewichtskonstanten für CH<sub>4</sub> auf Grund der in der Tafel enthaltenen K-Werte in das Diagramm eingetragen werden. HANSON u. BROWN (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. [1945.] 821) veröffentlichten Daten, wonach die Kurven von log K gegen log P für einen Paraffin-KW-stoff in bin. oder komplexen Paraffin-KW-stoff-Gemischen, die bei einer gegebenen Temp. denselben Konvergenzdruck haben, als innerhalb der Versuchsfehlergrenzen übereinstimmend anzusehen sind. Der Konvergenzdruck eines Gemisches bei seiner krit. Temp. ist sein krit. Druck. Bei irgendeiner anderen Temp. ist der Konvergenzdruck derjenige Druck, bei dem die Gleichgewichtskonstanten zu einer Einheit zusammenzulaufen scheinen (WHITE u. BROWN, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 34. [1942.] 1162). Gegenwärtig benutzen Vff. den krit. Druck eines Gemisches, dessen Zus. dem zu untersuchenden Gemisch ähnlich ist u. das bei der in Frage kommenden Temp. seine krit. Temp. hat. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 1216—17. Dez. 1945.) 190.400

Ernest A. Braude, E. R. H. Jones und E. S. Stern, *Die Kinetik der anionotropen Umlagerung*. V. Mitt. *Oxotrope Bildung des Styrolsystems*. (IV. vgl. BRAUDE u. JONES, J. chem. Soc. [London] 1946. 128.) Der oxotrope Reaktionsmechanismus (Bildg. eines reversiblen Oxoniumions) der I. (BRAUDE u. JONES, J. chem. Soc. [London] 1944. 436) u. II. Mitt. (BRAUDE, J. chem. Soc. [London] 1944. 443) wird jetzt im Gegensatz zu den Mechanismen von BURTON u. INGOLD (J. chem. Soc. [London] 1928. 904) sowie KENYON, PARTRIDGE u. PHILLIPS (C. 1938. I. 2334) zur Erklärung von zu Styrol-deriv. führenden Umlagerungen herangezogen. Die ausgeprägten Unterschiede in der UV-Absorption der Phenyl- u. Styrylsysteme (Tabelle der Spektren der folgenden 4 Alkohole in A. ist angegeben) gestattet die Verfolgung des Verlaufs der Umlagerung mittels der üblichen spektrokinet. Methode. Untersucht sind die in wss. A. oder Dioxan mit HCl oder Eisessig als Katalysator langsam verlaufenden Isomerisationen von *Phenylvinylcarbinol*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(OH)·CH:CH<sub>2</sub> (I), dessen Darst. aus Acrylaldehyd u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·MgBr in Ae. beschrieben ist, Kp.<sub>0,15</sub> 53—54°, n<sub>D</sub><sup>14,5</sup> = 1,5464, zu *Zimtalcohol*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH:CH·CH<sub>2</sub>·OH, F. 33°, Kp.<sub>16</sub> 139°, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,5805, sowie von *Phenylpropenylcarbinol*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH(OH)·CH:CH·CH<sub>3</sub>, Darst. aus Crotonaldehyd u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr ist an gegeben, Kp.<sub>0,4</sub> 76—77°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,5389, zu *Styrylmethylcarbinol*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH:CH·CH(OH)·CH<sub>3</sub>, Darst. aus Zimtaldehyd u. CH<sub>3</sub>·MgBr ist angegeben, Krystalle aus Pentan, F. 30 bis 32°, Kp.<sub>1</sub> 104°, n<sub>D</sub><sup>21</sup> = 1,5665. In wss. A. bilden sich außer den umgelagerten Carbinolen auch in beträchtlicher Menge deren Äthyläther. Die Rk. verläuft strikt als solche I. Ordnung, ausgenommen bei I in alkohol. Medium, wo mit fortschreitender Rk. die Geschwindigkeitskonstanten abnehmen. Für den Temperaturbereich von 0—60° wurden die ARRHENIUSschen Aktivierungsenergien bestimmt u. die isodielekt. Aktivierungsenergien abgeleitet (II. Mitt.); letztere sind innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Zus. des Lösungsmittels. (J. chem. Soc. [London] 1946. 396—404. Mai. London, S. W. 7; Imp. Coll. of Sci. and Technol.) 101.400

M. J. S. Dewar, *Der Mechanismus der Umlagerungen vom Benzidintypus und die Rolle der π-Elektronen in der organischen Chemie*. Die Umlagerung vieler Anilinderiv. bei Behandlung mit Säuren zu p-substituierten Anilinen: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NRX → p-X·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NHR, wobei X a) OH, NHAr; b) Cl, Br, J, NO<sub>2</sub>, Alkyl; c) NH<sub>2</sub>, Acyl, SO<sub>3</sub>H; d) ArN:N sein kann, bietet der Erklärung mittels der Elektronentheorien von ROBINSON (C. 1942. I. 2514) sowie HUGHES u. INGOLD (C. 1942. II. 873) erhebliche stereochem. Schwierigkeiten. Nach allg. Annahme wandert die den Platz wechselnde Gruppe als Kation, u. es wurde bisher noch nicht in Rechnung gestellt, daß sich im allg. das Kation von einem stabilen Anion durch Verlust von 2 Elektronen ableiten läßt. Solch ein Kation dürfte in der Lage sein, mit den π-Elektronen eines arom. Syst. zu reagieren, wobei sich eine von einer gewöhnlichen Bindung dadurch unterscheidende chem. Bindung ausbildet, daß sie ganze Gruppen





G. M. Shabrowa, Ss. S. Roginski und Je. A. Fokina, *Über die Reaktionssteigerung von Kontaktsubstanzen durch geringe Mengen metallorganischer Verbindungen*. Auf der Suche nach akt. Katalysatoren wurde bereits früher beobachtet, daß die katalyt. Wrkg. durch instabile, flüchtige Verbb. wesentlich gesteigert werden kann. Hier wird über Versuchsergebnisse mit *Blaitetraäthyl* (I) berichtet, als Initialkatalysator wurde eine *Cu-Chromit-Kontaktsubstanz*,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (II), verwendet, die durch therm. Zers. von Cu-Chromat aus Cu-Nitrat u. Ammoniumdichromat in  $\text{NH}_3$ -Lsg. erhalten wurde, frei von CuO war u. im Elektronenmikroskop eine sehr bröckelige u. poröse Substanz von deutlich kristalliner Struktur ergab. Die Behandlung von II mit I erfolgte auf verschied. Wege, teils durch Tränken von II mit I, gelöst in Pentan, Heptan, Hexan, Octan u. anschließende Lufttrocknung, teils durch photochem. Zers. des an II adsorbierten I, teils durch Einw. von gasförmigem I auf erhitztes, fein verteiltes II, wobei die Spektralanalyse für behandeltes II bes. nach dem letzten Verf. eine Adsorption von über  $\frac{1}{8}$  des zugeführten I erkennen läßt. Die Steigerung der katalyt. Wrkg. von II durch I wurde an 3 Rkk. verfolgt: an der Zers. von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , der Oxydation von  $\text{H}_2$  u. der Oxydation von Isooctan. Die Kinetik der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zers. wurde volumetr. in einer Schüttelapp., die Kinetik der  $\text{H}_2$ -Oxydation in einer Vakuumapp. u. die Oxydation des Isooctans in einer dynam. App. gemessen. Die katalyt. Zers. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei 20° verläuft bei  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , Pb u. Pb-Oxyd allein sehr langsam, steigt aber beim „aktivierten“ Katalysator in einer Exponentialkurve stark an, wobei die optimale Wrkg. bei einem Geh. von 3% Pb-Oxyd erreicht wird. Für die  $\text{H}_2$ -Oxydation liegt das Optimum bei 0,03—0,09% Pb-Oxyd, während hier ein höherer Geh. an I eine Kontaktgiftwrkg. verursacht. Bei der Oxydation von Isooctan ist von entscheidender Bedeutung für die Aktivierung des Katalysators, nach welcher Meth. das II mit I behandelt wird. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52. 313—16. 10/5. 1946. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 203.400

Ss. W. Sawgorodni, *Borfluorid als Katalysator in der organischen Chemie*. IV. Mitt. *Kondensation von Phenol mit Pseudobutylen*. Bei den Verss. wurden wechselnde Mengen Phenol u. Pseudobutylen mit verschied. Mengen des Borfluorid-Katalysators bei Temp. von  $-10^\circ$  bis  $+53^\circ$  zur Rk. gebracht u. die Wrkg. dieser Faktoren auf den Verlauf der Rk. untersucht. Als Reaktionsprodd. wurden *sek.-Butylphenyläther*, *p-sek.-Butylphenol* u. *sek.-Butyläther des p-sek.-Butylphenols* neben geringen Mengen disubstituiertem Phenol beobachtet. Bei niedrigeren Temp. u. kleineren Mengen des Katalysators findet vorwiegend Ätherblgd. statt, während höhere Temp. u. größere Katalysatormengen Bldg. von Alkylphenol begünstigen. Bei 53° wurden bedeutende Mengen des *sek.-Butyläthers* des *p-sek.-Butylphenols* erhalten neben sehr geringen Mengen des *Di-sec.-butylphenols*. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1495—1504. 1946. Woronesh, Staatsuniv., Labor. f. organ. Chem.) 119.400

R. Norman Jones, *Weitere Beobachtungen über die Absorptionsspektren von Derivaten des 1.2-Benzanthracens*. Bei früheren Unterss. war beobachtet worden, daß eine Reihe von Äthylderiv. des 1.2-Benzanthracens alle ein sehr ähnliches Spektr. ergeben; sie unterschieden sich nur durch das Ausmaß der Feinstruktur u. einer Verschiebung des ganzen Spektr. nach längeren Wellenlängen zu, wobei die Größe der Verschiebung stark mit der Stellung der einzelnen Substituenten variierte. Eine Ausnahme machte nur das 1'.9-Methylen-1.2-benzanthracen, dessen Spektren von denen der obigen stark verschied. war. In der vorliegenden Arbeit berichtet Vf. über die Absorptionsspektren einer weiteren Reihe von Deriv. des 1.2-Benzanthracens in verschied. Lösungsmitteln. Untersucht wurden die folgenden Verbb. (das Lösungsm. ist in Klammern hinter der jeweiligen Substanz angegeben): 10-Methyl-3'-isopropyl-1.2-benzanthracen (A.) (I), 6-Methylcholanthren (A.) (II), 6.20-Dimethylcholanthren (A.) (III), 6.22-Dimethylcholanthren (A.) (IV), 1.2-Benzanthryl-10-isocyanat (Hexan) (V), 1.2-Benzanthryl-10-carbamidoessigsäure (wss. Puffer  $\text{pH}$  8) (VI), 9-Methyl-10-äthoxymethyl-1.2-benzanthracen (A.) (VII), 10-Amino-1.2-benzanthracenhydrochlorid (2n HCl in 50% ig. A.) (VIII), *symm. Bis-[1.2-benzanthryl-10]-methylsulfid* (Chlf.) (IX), *Cholantrissäure* (Hexan) (X), 10-Nitro-1.2-benzanthracen (A.) (XI), 10-Methyl-1'.9-methylen-1.2-benzanthracen (A.) (XII), 1.2-Benzanthryl-3-isocyanat (Hexan) (XIII), 1.2-Benzanthryl-3-carbamidoessigsäure (wss. Puffer  $\text{pH}$  8,3 + A.) (XIV),  $\epsilon$ -[1.2-Benzanthryl-3-carbamido]-caprinsäure (wss. Puffer  $\text{pH}$  8,3 + A.) (XV), 3-Amino-1.2-benzanthracen (A.) (XVI), 3-Amino-1.2-benzanthrylhydrochlorid ( $\text{Zn} + \text{HCl}$  in 50% ig. A.) (XVII), 10-Amino-1.2-benzanthracen (A. u. Hexan) (XVIII), 3-Oxy-1.2-benzanthracen (A.) (XIX), 3-Methoxy-1.2-benzanthracen (A.) (XX) u. 3-Methoxy-10-methyl-1.2-benzanthracen (A.) (XXI). Die Versuchsergebnisse sind tabellar. u. zum Teil graph. wiedergegeben. Die Spektren von I bis X sind dem des 1.2-Benzanthracens sehr ähnlich, die Spektren von XII u. XIII haben große Ähnlichkeit mit dem Spektr. des 1'.9-Methylen-1.2-benzanthracens. Von den oben aufgeführten Substanzen wurde außerdem die Fluorescenz der festen Sub-

stanz u. der Lsg. in verschied. Lösungsmitteln untersucht. In der folgenden Zusammenstellung bedeutet die erste Farbe die Fluoreszenz des festen Körpers, die zweite die der Lsg., wobei das Lösungsmittel in Klammern angegeben ist. I blau, violett (A.), XII blau, blauviolett (A.), II mattblau, violett (A.), X —, grünelb (A.), V —, — (Hexan), XIII grünelb, violett (Hexan), XVIII grünelb, grünelb (A.), VIII —, grünelb (Zn+HCl in 50% ig. A.), XVI grünelb, grünelb (A.), XVII —, grünelb (A.), XI —, —, VI —, blau, violett (wss. Puffer p<sub>H</sub> 8,3), XIV —, blau (wss. Puffer p<sub>H</sub> 8,3 + A.), blau, blau (wss. Puffer p<sub>H</sub> 8,3 + A.), XIX —, blau (A.), Na-Salz von XIX —, gelb (A.), XX grünelb, blau (A.), XXI grünelb, blauviolett (A.) u. IX gelb, — (Chlf.). (J. Amer. chem. Soc. 63. 151—55. Januar 1941. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Labor.) 110.400

R. Norman Jones, *Bemerkung über die Absorptionsspektren einiger Alkylchrysene*. Untersucht wurden die Absorptionsspektren von 5-Methylchrysen (I), 5,6-Dimethylchrysen (II), 4,5-Dimethylchrysen (III) u. 4,5-Methylenchrysen (IV) in alkohol. Lösung. Die Spektren von I u. II ähneln sehr dem des nichtsubstituierten Chrysen, nur sind die Banden etwas nach längeren Wellenlängen zu verschoben; außerdem hat die Feinstruktur etwas abgenommen. Das Spektr. von III unterscheidet sich etwas von den beiden obengenannten: das intensivste Maximum zeigt etwas Aufslg., während bei längeren Wellenlängen die Absorptionsintensität größer, die Aufslg. jedoch geringer ist. Ein von diesen drei Spektren ziemlich verschiedenes zeigt das von IV; bes. die Feinstruktur hat gegenüber III stark zugenommen. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. u. graph. zusammengestellt. (J. Amer. chem. Soc. 63. 813—14. Jan. 1941. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Converse Memorial Labor.) 110.400

Ralph S. Halford und Oliver A. Schaeffer, *Bewegung von Molekülen in kondensierten Systemen*. II. *Die Infrarotspektren von festem, flüssigem und dampfförmigem Benzol im Gebiet von 3 bis 16,7  $\mu$* . (I. vgl. J. chem. Physics 14. [1946.] 8). In dem Bereich der Wellenzahlen 600—3300 wurden die Infrarotspektren der gleichen Menge Bzl. im festen Zustand bei 3°, im fl. Zustand bei 8° und im dampfförmigen Zustand bei 20° verglichen. Aus dem Vgl. ergab sich, daß die vorausgesagten Auswahlregeln für das feste Bzl. streng befolgt sind u. daß es in der fl. Phase keine Auswahlregeln gibt; die Verschiebung der mol. Frequenzen bei den aufeinanderfolgenden Stufen der Kondensation ist klein u. kann vernachlässigt werden. Die Zunahme der Intensität der Komponenten des Spektr., die die Zustandsänderungen begleitet, verläuft qualitativ, wie vorauszusehen war. Es wird darauf hingewiesen, daß alle vorgeschlagenen Bezeichnungen der Fundamentalfrequenzen des Bzl. der Revision bedürfen. Die in den verschied. Spektren auftretenden Komponenten wurden gemäß einem Schema klassifiziert, das sich durch die Auswahlregeln für das dampfförmige u. das feste Bzl. ergeben hatte. (J. chem. Physics 14. 141—49. März 1946. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) 110.400

Foil A. Miller und Bryce L. Crawford jr., *Die Infrarotspektren von p-Benzol - d<sub>2</sub> und p-Benzol - d<sub>4</sub>*. Die Deuteriumverb. wurden dargestellt nach der Meth. v. LANGSETH u. KLIT (C. 1938. I. 3900) durch kontinuierliche Bldg. einer GRIGNARD-Verb. u. deren Zers. mit Deuteriumchlorid. Die weitere Abtrennung geschah durch Destillation. Alle Spektren wurden in der Gasphase bei einem Dampfdruck von 85 mm Hg gemessen. Die Versuchsergebnisse sind tabelar. zusammengestellt. Die beiden stärksten Absorptionen in den beiden Spektren von 873 u. 925 cm<sup>-1</sup> entstammen den gleichen Schwingungen, da sie beide nicht nur der Intensität nach, sondern auch in den Kanten der Banden sehr ähnlich sind. Die beiden Banden sind wahrscheinlich mit  $\nu_{17b}$  zu bezeichnen, da die Frequenz in p-Benzol - d<sub>2</sub> niedriger ist als in p-Benzol - d<sub>4</sub>. Die berechneten Werte sind 868 bzw. 918 cm<sup>-1</sup>. (J. chem. Physics 14. 292—93. April 1946. Urbana, Ill., Univ., Dep. of Chem.; Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) 110.400

Walter Gordy, *Elektronenbeugungsuntersuchung der Molekularstruktur der Thioessigsäure*. Untersucht wurde mittels Elektronenbeugung die Struktur der Thioessigsäure. Bei der Deutung der erhaltenen Streukurven wurden als Entfernungen angenommen: C—H = 1,09 Å, H—S = 1,34 Å u. der Winkel SCO = 125°. Es wurden im ganzen sieben Modelle durchgerechnet. Hierbei ergab sich die beste Übereinstimmung zwischen beobachteten u. berechneten Daten bei den folgenden Entfernungen: C—O = 1,24 + 0,04 Å, C—S = 1,74 ± 0,02 Å, C—C = 1,54 ± 0,06 Å, Winkel CCO = 125 ± 5° u. Winkel CCS = 110 ± 5°. (J. chem. Physics 14. 560—62. Sept. 1946. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crellin Laborr.) 110.400

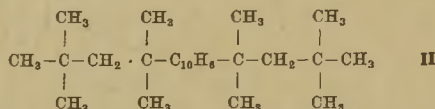
R. L. Griffith, *Röntgenographische Untersuchung der thermischen Zersetzung von Silberoxalat*. Die therm. Zers. von Silberoxalat führt bekanntlich zu CO<sub>2</sub> u. metall. Ag. An einem Einkristall von Silberoxalat wurde diese therm. Zers. röntgenograph. verfolgt. Es



wurden Drehkrystall- u. WEISSENBERG-Aufnahmen angefertigt, u. zwar nach verschied. langen Erhitzungszeiten auf 100, 110, 125, 130 u. 140°. Aus den Aufnahmen ergab sich, daß der Krystall bereits bei Beginn der Rk. in einzelne Bruchstücke zerfiel; die monokline Struktur des Ausgangskrystalls blieb jedoch bis zum völligen Verschwinden des Oxalates erhalten. Die ersten schwachen Silberinterferenzen wurden nach 4std. Erhitzen auf 100° sichtbar. Mit längerer Erhitzungsdauer auf 100° oder bei höherer Erhitzungstemp. nahmen die Anzahl, die Intensität u. die Schärfe der Ag-Interferenzen allmählich zu. Weiter ging aus den Aufnahmen hervor, daß ein gewisser Bruchteil des Ag, der während der ganzen Rk. konstant blieb, eine bevorzugte Orientierung zeigte. Es konnten im ganzen vier verschied. Orientierungen des Ag festgelegt werden: In allen vier Fällen ist die Richtung [0 1 1] von Ag parallel der *a*-Achse von Silberoxalat. Die vier Orientierungen lassen sich definieren durch die Winkel, die [0 1 1]-Richtungen von Ag mit der *b*-Achse von Silberoxalat bilden. Diese Winkel sind —30, 35, 75 u. 100° mit einem Fehler von ± 5°. Diese bevorzugte Orientierung des Ag in bezug auf die Struktur des Silberoxalats ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß die Ag-Krystalle derart wachsen, daß an der Grenzfläche zwischen Ag u. Ag-Oxalat eine Übereinstimmung in der Richtung u. der Größe der Ag—Ag-Abstände erreicht wird. (J. chem. Physics 14. 408—15. Juli 1946. Rochester, N.Y., Kodak Res. Labor.)

110.400

**A. Kitaigorodski, Die Krystallchemie aromatischer Verbindungen. II. Untersuchung von zwei Dioclylnaphthalinen unbekannter Struktur.** Röntgenograph. untersucht wurden *n*-Dioclylnaphthalin (I), CH<sub>3</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>·CH<sub>2</sub>·[CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>·CH<sub>3</sub> u. Di-[2.2.4.4-tetramethylbutyl]-naphthalin (II). I wurde dargestellt durch Alkylierung von Naphthalin mit *n*-Octyl-



chlorid bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub>; F. 182—183°. Die Verb. bildet große grüne rhomb. Platten. Durch LAUE-Aufnahmen wurde eine Symmetrieebene senkrecht zur Plattenebene nachgewiesen. Durch Schwenkaufnahmen ergaben sich die Elementarkörperdimensionen  $a = 8,26 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,12 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 26,8 \text{ \AA}$ . In dieser Zelle sind zwei Moll. enthalten. Die Auslöschungen führten zu der Raumgruppe  $P2_1/a$ . In dieser Raumgruppe muß jedes Mol. ein Symmetriezentrum besitzen, was bei 1.5- u. 2.6-Derivv. möglich ist. Der *ab*-Querschnitt des Krystalls stimmt in Größe u. Symmetrie innerhalb der Versuchsfehler mit dem *ab*-Querschnitt von Naphthalin u. seinen  $\beta$ -Derivv. überein, so daß mit Sicherheit angenommen werden kann, daß es sich bei I um 2.6-Diöclynaphthalin handelt. Es kann ferner angenommen werden, daß die Ketten des Mol. parallel der *c*-Achse verlaufen u. daß die Ringe in derselben Art angeordnet sind wie in einem Naphthalinkrystall. Die weiteren Überlegungen führten zu der Annahme, daß die Ketten in dem Gitter zickzackmäßig angeordnet sind, in einer einzigen Ebene liegen u. gegen die Ebene des Naphthalinkerns um ca. 30° geneigt sind. Es wird weiter angenommen, daß die aliph. Ketten an den Kern durch eine Bindung geknüpft sind, die, in der Ebene des Kerns, einen Winkel von 120° mit den zwei anderen Bindungen bildet. — II wurde dargestellt durch Alkylierung von Naphthalin mit 2.2.4-Trimethyl-4-chlorpentan bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub>; F. 126°. Die Verb. bildet große, farblose, gut ausgebildete trikline Krystalle. Durch LAUE- u. Drehkrystallaufnahmen ergaben sich die Dimensionen  $a = 24,5 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,4 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,6 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 110^\circ 30'$ ,  $\beta = 92^\circ 40'$ ,  $\gamma = 81^\circ 45'$ . In dieser Zelle sind 2 Moll. unterzubringen. Eine genauere Strukturbest. konnte nicht durchgeführt werden. (Acta physicochim. URSS 21. 1047—54. 1946. Moskau, Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

110.400

**Helmut Zahn, Struktur und Reaktionsfähigkeit der Keratine. 20. Mitt. Weitere Röntgeninterferenzen bei Keratinen.** (19. vgl. ELÖD u. ZAHN, Melliand Textilber. 27. [1946.] 68; C. 1947. 414.) Auf neueren Aufnahmen von Keratin, u. zwar sowohl  $\alpha$ -Keratin,  $\beta$ -Keratin u.  $\delta$ -Keratin, wurden mehrere neue DEBYE-SCHERRER-Interferenzen beobachtet, die den folgenden Netzabständen entsprechen: 4—4,6 Å, 2,1—2,3 Å, 1,5—1,6 Å u. 1,1—1,2 Å. Eine eindeutige Beziehung dieser Interferenzen zu den Keratinstrukturen kann vorerst noch nicht gegeben werden. (Z. Naturforsch. 1. 690—91. Nov./Dez. 1946. Badenweiler, Inst. für Textilchem.)

110.400

**H. Wild, Die Dipolmomente von Diphenyltrichloräthanderivaten.** An 12 verschied. Derivv. des 1.1-Diphenyl-2.2.2-trichloräthans (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH. CCl<sub>3</sub> (I) werden die Dipolmomente bestimmt u. qualitative Angaben über die Größe der Valenzwinkelung in der Trichlor-methangruppe u. über die Valenzwinkelung am Brücken-C-Atom gemacht. Angegeben

wird der C—Cl-Abstand in der Trichlormethangruppe mit 1,79 Å; das Moment der  $C_{\text{Hal}}^{\text{phat}}$ -Cl-Bindung mit 2,0 u. der Winkel  $\beta$  zwischen den C—Cl-Valenzen mit  $107^{\circ} 30'$ . Mit normalem Tetraederwinkel berechnet sich der C—Cl-Abstand zu 1,77 Å, der auch aus Elektronenbeugungsunters. am  $\text{CH}_2\text{Cl}$  u.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  folgt (PAULING u. BROCKWAY, J. Amer. chem. Soc. 57. [1935.] 2684; C. 1936. I. 2899 u. SUTTON u. BROCKWAY, J. Amer. chem. Soc. 57. [1935.] 473; C. 1935. II. 1826). An dem C-Atom, das zwischen den Phenylkernen liegt, beträgt der Valenzwinkel  $110$ — $120^{\circ}$ . o-substituierte Diphenyltrichloräthane ergeben bei Berechnung abnorme Valenzwinkelwerte; die freie Drehbarkeit der beiden Phenylkerne ist hier aufgehoben. — Alle Unters. werden in Bzl. ausgeführt. Die Substanzen werden in bekannter Weise durch Kondensation von Benzolderiv. mit Chloral gewonnen u. aus A. oder Methanol umkrystallisiert. Gemessen sind I,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_3$ , F.  $65^{\circ}$ ; seine p.p.-,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$ , F.  $110^{\circ}$ , p.m<sup>-</sup>, Kp.<sub>0,3</sub> 169— $170^{\circ}$  u. p.o'-Dichlor-, F.  $75^{\circ}$  sowie p.p.-Dibromderiv.,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{Br}_2$ , F.  $140^{\circ}$ ; ferner 1.1-Di-p-tolyl-,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_3$ , F.  $89^{\circ}$ , 1.1-Bis-[4-äthylphenyl]-,  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{Cl}_3$ , Kp.<sub>0,3</sub>  $180^{\circ}$ , 1.1-Bis-[3.4-dimethylphenyl]-,  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{Cl}_3$ , F.  $84^{\circ}$ , 1.1-Bis-[2.4-dimethylphenyl]-, F.  $112^{\circ}$ , 1.1-Bis-[2.5-dimethylphenyl]-, dimorph, F.  $88^{\circ}$  u.  $100^{\circ}$ , 1.1-Di-p-antsyl-,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}_3$ , F.  $90^{\circ}$ , u. 1.1-Di-p-phenetyl-2.2.2-dichloräthan,  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}_3$ , F.  $108^{\circ}$ . (Helv. chim. Acta 29. 497—506. 30/4. 1946. Basel, I. R. Geigy AG.) 226.400

Corliss R. Kinney, Ein System mit der Wechselbeziehung zwischen Molekularstruktur organischer Verbindungen und deren Siedepunkten. VI. Mitt. Die Monohalogenenderivate verschiedener Kohlenwasserstoffe. (Vgl. C. 1942. I. 601.) Die vom Vf. entwickelte empir. Kp.-Gleichung (vgl. C. 1939. II. 2525) wird auf die Kpp. von Monohalogenderiv. verschied. KW-stoffe angewendet. Der Kp. dieser Verbb. hängt nicht nur von der Art des Halogens u. der Anzahl der C- u. H-Atome ab, sondern auch von der Anordnung der Atome. Außerdem beeinflusst auch die Art der Bindung des C-Atoms, an dem das Halogenatom hängt, dessen Kp.-Zahl:  $\text{RCH}_2\text{—X}$  (X = Halogen) F 3,3, Cl 7,5, Br 9,7, J 13,0;  $\text{R}_2\text{CH—X}$  F 2,7, Cl 6,5, Br 8,7, J 11,5;  $\text{R}_3\text{C—X}$  Cl 6,0, Br 8,0, J 10,2;  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  Cl 7,0, Br 9,0, J 11,8;  $\text{CH}_2=\text{CXR}$  Cl 6,0, Br 8,0, J 10,5;  $\text{C}=\text{CX}$  Cl 5,0, Br 7,0, J 9,8. Halogen an einem (gesätt. oder ungesätt.) unsubstituierten alicycl. Ring oder am entgegengesetzten Ende einer (gesätt. oder ungesätt.) Kette, die an einem unsubstituierten Ring hängt, zusätzlich bei Cyclopropan 0,5, bei allen größeren Ringen 1,5. Bzl. F 1,5, Cl 6,5, Br 9,2, J 13,1; Naphthalin F 0,9, Cl 7,4, Br 10,3, J 15,0; Halogen am entgegengesetzten Ende einer unsubstituierten Kette (gesätt. oder ungesätt.) an einem arom. Ring zusätzlich 1,5. — Die durchschnittliche Abweichung der berechneten Kpp. von 437 in der Literatur angegebenen Verbb. beträgt  $4,18^{\circ}$ . Eine Reihe von Verbb., deren Kpp. um mehr als 10% abweichen, wird weiter untersucht werden. (J. org. Chemistry 7. 111—16. März 1942. Utah, Univ., Chem. Labor.) 207.400

Kenneth S. Pitzer und John E. Kilpatrick, Die Entropien und verwandten Eigenschaften von verzweigten Paraffinkohlenwasserstoffen. Übersicht mit Vgl. der experimentellen u. nach revidierten statist. Formeln berechneten Werte der Entropien u. Berechnung der Wärmeinhalt, freien Energien u. Wärmekapazitäten von Isobutan, Neopentan, Isopentan, 2- u. 3-Methylpentan, 2,2- u. 2,3-Dimethylbutan sowie Entropien für verzweigte Heptane u. Octane. (Chem. Reviews 39. 435—47. Dez. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California.) 101.400

A. L. Robinson, Die differentiale Verdünnungsentropie wässriger Lösungen von Aminosäuren. Aus bekannten Daten wird die relative partielle mol. Entropie  $\bar{S}_1 - \bar{S}_1^{\circ}$  für W., das Glykokoll,  $\alpha$ -Alanin,  $\beta$ -Alanin,  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure,  $\alpha$ -Amino-n-buttersäure,  $\beta$ -Amino-n-buttersäure u.  $\gamma$ -Aminobuttersäure gelöst enthält, bis zu Konz. von 1,2 Mol berechnet. Für alle Lsgg. wird  $\bar{S}_1 - \bar{S}_1^{\circ} = k m^2$  gefunden, wobei  $k$  für die Glykokollsg. positiv, für alle anderen Aminosäurelsgg. negativ ist. Die Abnahme der partiellen Entropie des W. wird auf eine Erhöhung der Ordnung durch die gelösten Moll. zurückgeführt, wobei die Abnahme um so stärker ist, je größer der nicht polare Teil, d. h. der KW-stoff-Rest, ist. Das Dipolmoment hat nur einen geringen Einfluß. Diese Ansichten stimmen mit den Vorstellungen von FRANK überein (J. chem. Physics 13. [1945.] 507). Auch in der Viscosität macht sich der Einfl. der Förderung des quasi-festen Ordnungszustandes bei steigender Molekulargröße bemerkbar. So steigt bei  $18^{\circ}$  die Viscosität vom Glykokoll zum  $\alpha$ -Alanin von 1,153 auf 1,310 an. Die spezif. Wärmen zeigen ebenfalls das zu erwartende Verhalten. (J. chem. Physics 14. 588—90. Okt. 1946. Pittsburgh, Univ.) 205.400

Bruno H. Zimm, Die Anwendung der Methoden der Molekülverteilungsfunktionen auf Lösungen großer Moleküle. Die Gleichungen der thermodynam. Potentiale niedermol. Lsgg. werden durch Anwendung kontinuierlicher Molekülverteilungsfunktionen der Quantenstatistik auf Lsgg. großer Moll. erweitert. Der im Ausdruck des osmot. Drucke



$\pi = RT (1/M c + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \dots)$  auftretende Koeff.  $A_2$  ist eine einfache Funktion der Molekülverteilung u. reicht bei niedrigen Konz. zur Wiedergabe der Abweichungen vom Idealfalle aus.  $A_2$  kann für starre Kugeln u. Stäbchen durch direkte Integration erhalten werden; für biegsame Kettenmoll. wird ein allg. Ausdruck für  $A_2$  in Abhängigkeit der Wechselwrg. der Kettenglieder abgeleitet. In günstigen Fällen kann bei Kettenmoll.  $A_2$  in Beziehung zu den Eigg. ihrer niedermol. Homologen gesetzt werden; im allg. werden jedoch komplizierte Ausdrücke erhalten. Es wird weiter die Natur der Wechselwrg. einschließlich der Verzweigung u. der begrenzten Beweglichkeit untersucht. Die Koeffizienten der höheren Glieder können analog behandelt werden. Vgl. mit Versuchsergebnissen bestätigen die allg. Voraussagen der Theorie für Proteine u. Kettenpolymere. (J. chem. Physics 14. 164—79. März 1946. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.) 102.400

**William D. Harkins**, *Eine allgemeine Theorie der Reaktionstellen bei der Emulsionspolymerisation*. II. Mitt. (I. vgl. J. chem. Physics 13. [1945.] 381.) In Seifenlsgg. entstehen nahezu alle Kerne der polymeren Teilchen in den Seifenmicellen durch Polymerisation des in den Micellen gelösten Monomeren. Diese polymeren Kerne treten in die wss. Phase über u. bilden durch Auflösen von Monomeren die polymer-monomeren Teilchen. In kleinerem Umfang können auch im W. Kerne entstehen; in den monomeren Tröpfchen ist dagegen die Kernbdg. ohne Bedeutung. In den polymer-monomeren Teilchen findet weitere Polymerisation statt unter Blög. der polymeren Teilchen. (J. chem. Physics 14. 47—48. Jan. 1946. Chicago, Ill., Univ.) 102.400

**Richard S. Stearns und William D. Harkins**, *Der Ort der Emulsionspolymerisation*. Die Diffusion organischer Moleküle aus Emulsionsströpfchen durch eine wässrige Phase in Seifenmicellen. Die Abnahme des Durchmessers von Tröpfchen (I) von Äthylbenzol, dispergiert in einer 12,2%ig. Lsg. von K-Laurat, wird bei 25 u. 40° mkr. gemessen. Die Werte steigen mit der Zeit, die Diffusionsgeschwindigkeit steigt mit Abnahme der Tropfengröße. Dies stimmt überein mit einem von DEBYE für diesen Zweck entwickelten mathemat. Ansatz, wobei zu berücksichtigen ist, daß sich die I im Vers. um so mehr der Kugelform nähern, als sie kleiner werden. Berechnung des für die Diffusion im Adsorptionsfilm zur Verfügung stehenden freien Raumes. (J. chem. Physics 14. 214—15. März 1946. Chicago, Ill., Univ.) 166.400

**William D. Harkins und Richard S. Stearns**, *Emulsionspolymerisationsstellen: Die Diffusion organischer Moleküle von Emulsionsströpfchen durch die wässrige Phase in die polymeren Latecteilchen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die in den Seifenmicellen gebildeten Kerne sind so klein, daß sie die Lsg. fast nicht trüben. Durch Zusatz von Katalysatoren wachsen die Kerne zu größeren, die Fl. trübenden Teilchen an. Es wird nachgewiesen, daß der Transport des Monomeren durch Diffusion von den monomeren Tröpfchen zu den polymer-monomeren Teilchen erfolgt. (J. chem. Physics 14. 215—16. März 1946.) 102.400

**Jirí Procházka**, *Viscositätsbeziehungen bei Makromolekülen*. Krit. Besprechung der STAUDINGERSchen Beziehung:  $\eta_{sp}/c_m = K_m M$  oder  $Z_\eta = K_{qu} n$ . Diese Gleichungen lassen wohl Schlüsse von der Viscosität auf die Molekülform zu, es treten aber Unstimmigkeiten zwischen gemessenem Wert u. nach STAUDINGER berechnetem auf, wahrscheinlich teils durch die Verzweigung der höheren Polymeren, teils durch die Ungenauigkeiten der Viscositätsmessung bei niederen Konzentrationen. (Chem. Listy Vědu Průmysl 37. 249—50. 10/11. 1943.) 259.400

**P. Debye**, *Die spezifische Viscosität von Polymerlösungen*. Zur Klärung der STAUDINGERSchen Regel, daß die durch die Konz. dividierte spezif. Viscosität dem Mol.-Gew. von Polymeren proportional ist, wird das in einer strömenden Fl. sich befindende als aus ident. Atomgruppen mit frei rotierenden Bindungen u. bestimmten Valenzwinkeln vereinfacht gedachte Modell des Polymeren rechner. behandelt. Die mit wachsender Entfernung vom Schwerpunkt des polymeren Mol. zunehmende relative Geschwindigkeit zur Fl. bewirkt eine Rotation in der strömenden Fl., wodurch Energieverluste auftreten, die sich in einer erhöhten Viscosität der Lsg. bemerkbar machen. Es ergibt sich, daß die Viscositätserhöhung proportional dem Quadrat der die Atomgruppen zusammenhaltenden Bindungen ist, was in qualitativer Weise so verstanden werden kann, daß bei längerer Moll. nicht nur die Zahl der Atomgruppen größer ist, sondern auch der Energieverlust mit wachsender Entfernung vom Schwerpunkt infolge größerer relativer Geschwindigkeit wächst. Dividiert man die Viscositätserhöhung  $\eta - \eta_0$  durch die Viscosität des Lösungsm.  $\eta_0$  u. die Konz., die ja der Zahl der Atomgruppen proportional ist, so erhält man einen der STAUDINGERSchen Regel entsprechenden Ausdruck, worin die erste Potenz der Atomgruppenzahl enthalten ist, d. h. u. a. die Bestätigung der Proportionalität des Ausdrucks  $\eta - \eta_0/\eta_0 \cdot c$  zum Molekulargewicht. Bei dem entwickelten Modell tritt in zweiter Näherung in einer Richtung eine Elongation u. senkrecht dazu eine Kompression des polymeren

Mol. auf, wodurch dann bei Vorhandensein von Bindungen verschied. Polarisierbarkeit Strömungsdoppelbrechung zu erwarten ist. (J. chem. Physics 14. 636—39. Okt. 1946. Ithaca. N. Y., Cornell Univ.) 205.400

F. H. Garner und Alfred H. Nissan, *Rheologische Eigenschaften hochviscöser Lösungen von Fadenmolekülen*. Es werden einige Beispiele für ein merkwürdiges Fließverhalten beschrieben, wie man es an Lsgg. von Kautschuk in Bzl. oder Al-Seifen in KW-stoffen beim Austritt aus bes. geformten Düsen beobachten kann. Die Fl. fließt dabei so, als ob sie aus zahlreichen Lagen mit einer vom Zentrum des Flüssigkeitsstrahles zunehmenden Zähigkeit bestehen würde. (Nature [London] 158. 634—35. 2/11. 1946. Birmingham, Univ.) 116.400

## D<sub>2</sub>. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

A. W. Pudowik und B. A. Arbusow, *Allylgruppenierungen*. II. Mitt. *Einwirkung von Natriumacetat auf isomere Methoxychlorpentene und die Verseifung der erhaltenen Acetate*. (I. vgl. C. 1947. 450.) Bei Einw. von Na-Acetat in essigsäurem Medium auf das prim. Chlorid *1-Methoxy-5-chlorpentan-3* (I) u. das ihm isomere sek. Chlorid *1-Methoxy-3-chlorpentan-4* (II) werden Mischungen von Acetaten erhalten, u. zwar das prim. Acetat in größerer Menge als das sekundäre. I reagiert in der Hauptsache in bimol. Rk. nach  $\gamma^- + R_x \rightarrow \gamma R + x^-$  u. teilweise in monomol. Rk. nach einer Form, die die innere Umgruppierung von Zwischenprodd. mit der Bldg. des Endprod. unter Erhaltung der Konfiguration einschließt. II reagiert nur in letzterer Form. Von anderer Seite untersuchte Butenylchloride hatten zu entsprechenden Ergebnissen geführt. Ein gleiches Bild gibt auch die Verseifung der isomeren Methoxychlorpentene durch wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung. Abschließend zeigen Vff., daß die aus den Methoxychlorpentenen gewonnenen Acetate unter den Bedingungen ihrer Bldg. nicht isomerisiert werden. Auch die Verseifung der Acetate durch KOH erfolgt ohne Isomerisierung.

Versuche: *Acetat des 1-Methoxypentan-4-ol-3* (III) u. *1-Methoxypentan-3-ol-5* (IV). C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, 30 g I, 23  $\sigma$  eisessig u. 25 g wasserfreies, geschmolzenes Na-Acetat 2 Std. auf 120—130° erhitzt. Aus dem mit W. aufgenommenen erkalteten Prod. nach Extraktion mit Ae. u. fraktionierter Dest. 8% III, Kp.<sub>3</sub> 63—65°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4264, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9660 u. 92% IV, Kp.<sub>3</sub> 82—85°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4360, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9789. Wird von II ausgegangen, so erhält man 62% IV u. 38% III. — *Verseifung* von III mit alkohol. KOH ergibt *1-Methoxypentan-4-ol-3* (V), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>10</sub> 60—61°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4373, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9300. — *Verseifung* von IV gibt *1-Methoxypentan-3-ol-5* (VI), C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>16</sub> 97°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4485, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9523. — *Verseifung* von 50 g I mit wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ergab 17 g VI u. 7 g V. — *Verseifung* von 45 g II gab 10 g V u. 12 g VI. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1946. 541—48. Kasan, Univ.) 146.425

Ralph C. Huston und Wayne T. Barrett, *Spaltung von Alkoholen in Gegenwart von Aluminiumchlorid*. II. *2,3,3-Trimethyl-2-butanol*. Bei allmählicher Zugabe von *2,3,3-Trimethyl-2-butanol* (I) zu einer Suspension von AlCl<sub>3</sub> in Bzl. entsteht anfangs unter HCl-Entw. eine orangefarbene Komplexverbindung. Diese geht bei weiterem Zusatz von I, ohne daß nochmalige HCl-Entw. stattfindet, in eine dunkelrote teerartige Komplexverb. über. Die letztere bildet sich auch, wenn *2,3,3-Trimethyl-2-chlorbutan* (II) oder *2,3,3-Trimethyl-1-buten* (III) an Stelle von I benutzt werden. Aus II wird dabei HCl abgespalten. — Bei Verwendung von I beträgt die Ausbeute an *tert.-Heptylbenzol* (*2,3,3-Trimethyl-2-phenylbutan*) (Kp. 224—227°; D. 0,8873; *p-Nitroderiv.*, F. 108°) nur 7%. Unter den Reaktionsprodd. wurden außerdem folgende Verb. identifiziert: *Chlormethan* (Kp. —26 bis —23°), *2-Methylpropan* (Kp. —13 bis —11°), *2-Chlorpropan* (Kp. 24—30°; D. 0,8587; *Anilid*, F. 102°), *2-Methyl-2-phenylpropan* (Kp. 167—169°; D. 0,8629; *p-Acetaminoderiv.*, F. 169°), *2-Methyl-2-phenylbutan* (Kp. 187—191°; D. 0,8743; *p-Acetaminoderiv.*, F. 138°), *2,3-Dimethyl-2-phenylbutan* (Kp. 207—211°; D. 0,8835; *p-Acetaminoderiv.*, F. 117—118°), nichtungesetztes I (Kp. 123—130°; *Hydrat*, F. 80°), II (Kp. 76—78°) u. III (Kp. 76—78°). Ferner wurden Spuren von *2-Methyl-3-phenyl-2-buten* u. *3,3-Dimethyl-2-phenyl-1-buten* festgestellt. — Wird von II oder III ausgegangen, so werden die gleichen Spaltprodd. erhalten. Die Vff. erklären deren Bldg. mittels der modernen Elektronentheorie. — Die D. wurde als D<sub>4</sub><sup>20</sup> gemessen. Die Darst. von I erfolgte durch Umsetzung von Pinakolin mit Methyl-MgBr, die von II durch Einw. von SOCl<sub>2</sub> auf I u. die von III durch Dest. von I in Ggw. von J. (J. org. Chemistry 11. 657—63. Nov. 1946. East Lansing, Mich., Michigan State Coll., Kedzie Chemical Labor.) 132.446

Ralph E. Dunbar und Melvin R. Arnold, *Katalytische Dehydrierung von primären und sekundären Alkoholen mit Kupfer-Chrom-Oxyd*. Im Anschluß an die früher (vgl. C. 1939. II. 824) beschriebene Dehydrierung von Butanol-1 mit Hilfe eines auf einem inerten



porösen Träger niedergeschlagenen Cu—Cr-Oxyd-Katalysators wurden 16 prim. u. sek. Alkohole dem gleichen Verf. unterworfen. In der nachst. Aufzählung sind hinter dem betreffenden Alkohol die optimale Umwandlungstemp. u. die Ausbeute an Aldehyd bzw. Keton angegeben. *Propanol-1*, 300—320°, 67%; *Butanol-1*, 300—325°, 62%; *Pentanol-1*, 320—335°, 58%; *Hexanol-1*, 335—345°, 53%; *2-Methylbutanol-1*, 325—335°, 63%; *2-Äthylbutanol-1*, 330—350°, 55%; *2-Äthylhexanol-1*, 300—315°, 58%; *3-Methylbutanol-1*, 325—335°, 61%; *Propanol-2*, 310—325°, 71%; *Butanol-2*, 300—325°, 68%; *Pentanol-2*, 300—310°, 53%; *Hexanol-2*, 300—325°, 20%; *Heptanol-2*, 300—325°, 30%; *Octanol-2*, 300—325°, 37%; *Pentanol-3*, 275—300°, 70%; *4-Methylpentanol-2*, 300—310°, 80%. (J. org. Chemistry 10. 501—04. Nov. 1945. Fargo, N. D., North Dakota Agricultural Coll.) 132.450

L. F. Wiggins, *Die Anhydride von mehrwertigen Alkoholen*. II. Mitt. *Derivate von 1.2:5.6-Dianhydromannit*. (Vgl. J. chem. Soc. [London] 1946. 13.) Während 1.2:5.6-Dianhydromannit nicht bekannt ist, gelang es, dessen *3.4-Monoaceton-* u. *3.4-Monoäthyliden-*deriv. darzustellen u. für sie die Konst. I (R = CH<sub>3</sub> bzw. H) zu beweisen. — 24std.

Schütteln von 1.6-Dichlormannit mit 0,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltendem Aceton lieferte in 70% Ausbeute *1.6-Dichlor-3.4-monoacetonmannit* (II), F. 76°, dessen von MICHEEL (Liebigs Ann. Chem. 496, [1932.] 77) ohne Beweis angenommene Struktur jetzt durch Behandlung mit NaOCH<sub>3</sub> u. Überführung des Reaktionsprod. (I, R = CH<sub>3</sub>) durch 12std. Kochen mit NaOH u. Benzoylieren in den bekannten *1.2.5.6-Tetrabenzoyl-3.4-monoacetonmannit* bewiesen wurde. In den Mutterlaugen von II fanden sich fester *1.6-Dichlordiacetonmannit*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, Krystalle aus Chlf., F. 100 bis 102, [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = +16,1° (Chlf.; c = 2), neben einem fl. *1.6-Dichlordiacetonmannit*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp<sub>0,03</sub> 130—140°, np<sup>20</sup> = 1,4750, [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = -5,4° (Chlf.; c = 4). — *1.2:5.6-Dianhydro-3.4-monoacetonmannit*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>

(I; R = CH<sub>3</sub>), aus II in Chlf. mit NaOCH<sub>3</sub>-Lsg. erst bei 0°, dann bei Zimmertemp., Kp<sub>0,04</sub> 80—90°, np<sup>16</sup> = 1,4560; wurde auch erhalten durch Einw. von 4 Mol NaOCH<sub>3</sub>-Lsg. in Chlf. auf *1.6-Ditosyl-2.5-diacetyl-3.4-monoacetonmannit*, C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub>, Krystalle aus Chlf.+PAe., F. 111—113°, [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = +25,2° (Chlf.; c = 3), das aus *3.4-Monoacetonmannit* gewonnen war durch aufeinanderfolgende Tosylierung mit C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>·SO<sub>2</sub>Cl in Pyridin u. Acetylierung mit Acetanhydrid. — Schütteln von 1.6-Dichlormannit mit Paraldehyd u. einigen Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergab *1.6-Dichlordiäthylidenmannit*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, in 2 kryst. Isomeren vom F. 159—160°, [α]<sub>D</sub> = +89,1° (Chlf.; c = 3) u. vom F. 195°, [α]<sub>D</sub> = -10,8° (Chlf.; c = 1,48), sowie *1.6-Dichlor-3.4-monoäthylidenmannit*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (III), Krystalle aus Essigester+PAe., F. 92—94°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +28,7° (Chlf.; c = 2). — *1.2:5.6-Dianhydro-3.4-monoäthylidenmannit*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (I; R = H), in 91% Ausbeute aus III mit 2 Mol NaOCH<sub>3</sub> in Chlf., Kp<sub>0,04</sub> 85—90°, [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = +15,1° (Chlf.; c = 3,45); gibt bei 12std. Erhitzen mit Na in CH<sub>3</sub>OH *1.6-Dimethyl-3.4-monoäthylidenmannit*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, Nadeln aus Ae.+PAe., F. 59—60°, [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = +33,5° (Chlf.; c = 2), das von 1nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100° zu *1.6-Dimethylmannit* (IV), F. 128—129°, gespalten wird. — *3.4-Monoäthylidenmannit*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, durch 20std. Erhitzen von I (R = H) mit verd. NaOH, Krystalle aus Essigester+A., F. 107—109°, [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> = +37,7° (W.; c = 1); wird von sd. 1nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu Mannit hydrolysiert u. verbraucht mit Pb(O·CO·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 2 Äquivalente O<sub>2</sub>. — 6std. Kochen von I (R = CH<sub>3</sub>) mit methylalkohol. NaOCH<sub>3</sub> führt zu *1.6-Dimethyl-3.4-monoacetonmannit*, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, Kp<sub>0,02</sub> 130—135°, np<sup>16</sup> = 1,4575, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = +26,0° (Chlf.; c = 1), gibt mit 1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100° IV. — Einw. von Paraformaldehyd u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf IV ergibt *1.6-Dimethyl-2.4:3.5-dimethylenmannit*, F. 64—65°. — 20std. Erhitzen von I (R = CH<sub>3</sub>) mit NH<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>OH auf 120° lieferte *1.6-Diamino-3.4-monoacetonmannit*, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, dicker Sirup. — Spaltung von I (R = CH<sub>3</sub>) mit 1% ig. HCl in wss. Aceton führte zu *1.6-Dichlormannit* u. II. Analog entstand aus I (R = CH<sub>3</sub>) mit 4% ig. HJ bei 100° (3 Stdn.) *1.6-Dijodmannit*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>J<sub>2</sub>, gelbe Platten aus W., F. 165—167° Zers.; gab mit 38% ig. Formalin u. HCl *1.6-Dijod-2.4:3.5-dimethylenmannit*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>J<sub>2</sub>, Krystalle aus A., F. 193°. — Erhitzen von I (R = CH<sub>3</sub>) mit Phthalsäure auf 180—200° lieferte eine harte, harzige Masse. (J. chem. Soc. [London] 1946. 384—88. Mai. Edgbaston, Birmingham, Univ.) 101.495

L. F. Wiggins, *Die Anhydride von mehrwertigen Alkoholen*. III. Mitt. *Derivate von 5.6-Anhydromannit und -sorbit*. (II. vgl. vorst. Ref.) *6-Tosyl-5-acetyl-1.3:2.4-diäthyliden-sorbit*, C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>S (I), Krystalle aus A., F. 140°, [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = +6,0° (Chlf.; c = 2), entsteht aus Diäthylidensorbit mit Tosylchlorid in Pyridin u. Behandeln mit Acetanhydrid neben *5.6-Ditosyldiäthylidensorbit*, C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>, Krystalle, F. 173°, [α]<sub>D</sub> = -12,6° (Chlf.; c = 2). — *5.6-Dianhydro-1.3:2.4-diäthylidensorbit*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (II), aus I in Chlf. mit NaOCH<sub>3</sub>-Lsg., Stäbe aus Essigester-PAe., F. 136°, [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = -7,3° (Chlf.; c = 1). — *6-Amino-1.3:2.4-di-*

äthylidensorbit, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N, durch 24 std. Erhitzen von II mit methylalkohol. NH<sub>3</sub> auf 115°, Krystalle aus Essigester, F. 156—157°, [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = +4,3° (Chlf.; c = 1). — 6-Tosyl-5-acetyl-1.2;3.4-diacetonmannit, C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>S, aus 1.2;3.4-Diacetonmannit, Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH, F. 106°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +15,4° (Chlf.; c = 2); gibt mit NaOCH<sub>3</sub> 5.6-Anhydro-1.2;3.4-diacetonmannit, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, Kp.<sub>0.04</sub> 100—110°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4468, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +12,4° (Chlf.; c = 2). — 6-Amino-1.2;3.4-diacetonmannit, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N, Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O aus CH<sub>3</sub>OH + Bzl. + PAe., F. 152°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +14,8° (Chlf.; c = 1); liefert mit verd. HCl in Aceton bei 100° (4 Stdn.) u. Behandeln mit Oxalsäure 1-Aminomannitozal, F. 183° (J. chem. Soc. [London] 1946. 388—90. Mai.) 101.495

R. Montgomery und L. F. Wiggins, *Die Anhydride von mehrwertigen Alkoholen*. IV. Mitt. *Die Konstitution von Dianhydrosorbit*. (III. vgl. vorst. Ref.) Die Konst. des von BELL, CABE u. KRANTZ (J. phys. Chem. 44, [1940.] 862) als *Isosorbit* bezeichneten, von ihnen ohne Beweis als 1.4;3.6-Dianhydrosorbit (I) formulierten Anhydrids wird durch Synth. bewiesen. — I, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, in 66% Ausbeute durch 24 std. Kochen von Sorbit mit konz. HCl, Krystalle aus Essigester + A., F. 61—63°, [α]<sub>D</sub> = +43,9° (W.; c = 0,8). — 2.5-Dimethyl-1.4;3.6-dianhydrosorbit, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (II), aus I mit Methylsulfat u. NaOH, Kp.<sub>0.1</sub> 93—95°, n<sub>D</sub><sup>19</sup> = 1,4622, [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> = +92,9° (Chlf.; c = 2). — 2.5-Dibenzoyl-1.4;3.6-dianhydrosorbit, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, Nadeln aus A., F. 102—103°, [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +24,5° (Chlf.; c = 1,5). — 24std. Erhitzen von I mit rauchender HCl auf 100—110° u. Methylierung mit Paraformaldehyd + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lieferte 1.6-Dichlor-2.4;3.5-dimethylensorbit, F. 116°. — 3.5.6-Tritosyl-1.2-monoacetonglucosafuranose, C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>12</sub>S<sub>3</sub>, neben 5.6-Ditosyl-1.2-monoacetonglucose (u. bei dessen weiterer Tosylierung) bei der Tosylierung von 1.2-Monoacetonglucose, F. 129—130°, [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = -3,4° (Chlf.; c = 4) (OHLE, ERLBACH u. VÜGL, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, [1928.] 1815 geben F. 95—96° u. [α]<sub>D</sub> = -5,2° an). — 3.6-Anhydrosorbit (III), durch Hydrieren von 3.6-Anhydroglucose in W. an RANEY-Nickel bei 110—120°/100 at, F. 110—111°. — I ist erhältlich aus III durch Vakuumdest. in Ggw. einer Spur konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Tosylechlorid in Pyridin u. mit Acetanhydrid u. Stehenlassen des fl. 1-Tosyl-2.4.5-triacetyl-3.6-anhydrosorbis in Chlf. mit NaOCH<sub>3</sub>-Lsg. — 2.5-Dimethyl-3.6-anhydrosorbit, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, durch Hydrieren von 2.5-Dimethyl-3.6-anhydroglucose, sehr hygroskop. Nadeln aus Ac., F. 70—71°, [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = -15,6° (Chlf.; c = 0,2); gibt bei Tosylierung u. Acetylierung 1-Tosyl-4-acetyl-2.5-dimethyl-3.6-anhydrosorbit, das mit NaOCH<sub>3</sub>-Lsg. + Chlf. übergang in II. (J. chem. Soc. [London] 1946. 390—93. Mai.) 101.495

R. Montgomery und L. F. Wiggins, *Die Anhydride von mehrwertigen Alkoholen*. V. Mitt. *2.5-Diamino-1.4;3.6-dianhydromannit und -sorbit und ihre Sulfanilaminderivate*. (IV. vgl. vorst. Ref.) 2.5-Ditosyl-1.4;3.6-dianhydromannit, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, durch 24std. Aufbewahren von Dianhydromannit mit Tosylechlorid in Pyridin, Prismen aus A.-Aceton, F. 93—94°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +92,2° (Chlf.; c = 3); gibt mit methylalkohol. NH<sub>3</sub> bei 170 bis 180° (30 Stdn.) 2.5-Diamino-1.4;3.6-dianhydromannit, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (I), äußerst hygroskop. Krystalle aus Dioxan-Ae., F. 59—62°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +33,6° (Chlf.; c = 2); Oxalat, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle aus verd. A., F. 246—247° Zers.; Adipat, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle, F. 189°; Pikrat, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>16</sub>N<sub>8</sub>, Krystalle aus W., F. 227—228° Zers.; Dihydrochlorid, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Krystalle, die sich bei 280—300° zers.; Sulfat, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, Prismen aus verd. A., die sich oberhalb 310° zers.; Salz mit Dimethylenschleimsäure, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. 1,5 H<sub>2</sub>O, Krystalle aus verd. A., F. 246—247° Zers. — 2.5-Disalicylidenamino-1.4;3.6-dianhydromannit, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Nadeln aus A.-Aceton, F. 188—189°. — 2.4-Bis-[p-acetaminobenzolsulfonamido]-1.4;3.6-dianhydromannit, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, aus I u. p-CH<sub>3</sub>CO-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>Cl in wss. Aceton oder in Pyridin, Nadeln aus Aceton, F. 278—279°. Gibt bei Hydrolyse mit 2nHCl in sd. Aceton oder mit 10% ig. NaOH bei 100° 2.5-Disulfanilamido-1.4;3.6-dianhydromannit, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (II), Krystalle aus W., F. 227—228°. Dihydrochlorid, Zers. roh bei 180—215°. — 2.5-Bis-[p-nitrobenzolsulfonamido]-1.4;3.6-dianhydromannit, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, Prismen aus wss. Aceton, F. 213—214°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +7,5° (Aceton; c = 3); wird von Sn u. alkohol. HCl sowie von H<sub>2</sub> (+ RANEY-Nickel) in CH<sub>3</sub>OH zu II reduziert. — 2.5-Ditosyl-1.4;3.6-dianhydrosorbit, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, aus Dianhydrosorbit, Prismen aus A., F. 101—102°, [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> = +57,8° (Chlf.; c = 5), woraus mit methylalkohol. NH<sub>3</sub> bei 150—160° (30 Stdn.) 2.5-Diamino-1.4;3.6-dianhydrosorbit, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (III), gelbes Öl, Kp.<sub>0.01</sub> 105—110°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,5165, [α]<sub>D</sub> = +43,6° (W.; c = 2); Oxalat, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 253—254° Zers.; Pikrat, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>16</sub>N<sub>8</sub>, Nadeln aus W., F. 200° Zers.; Dihydrochlorid, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, schm. nicht bis 320°; Sulfat, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, Krystalle aus verd. A., die bis 330° nicht schm.; Salz mit Dimethylenzuckersäure, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle aus A., F. 220 bis 221° Zers.; Salz mit Dimethylenschleimsäure, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, F. 235—236° Zers. —



2.5-Disalicylidenamino-1.4; 3.6-dianhydrosorbit, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Prismen aus A.-Aceton, F. 166—167°. — 2.5-Bis-[p-acetaminobenzolsulfonamido]-1.4; 3.6-dianhydrosorbit, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, Krystalle aus wss. Aceton, F. 263—264°, [α]<sub>D</sub> = +51,4° (Aceton-W. 1:1; c = 0,6). — 2.5-Disulfanilamido-1.4; 3.6-dianhydrosorbit, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (IV), Krystalle aus verd. A., F. 239—240°, [α]<sub>D</sub> = +49,2° (Aceton; c = 0,4); das Dihydrochlorid schäumt oberhalb 130° auf. — 2.5-Bis-[p-nitrobenzolsulfonamido]-1.4; 3.6-dianhydrosorbit, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, Nadeln aus wss. Aceton, F. 216—217°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +56,0° (Aceton; c = 2); läßt sich katalyt. wie oben zu IV reduzieren. — I u. III zeigen in vitro gegen Staphylococcus aureus keine bakteriostat. Wrkg., während II u. IV in bezug auf diese weniger akt. sind als Sulfathiazol. (J. chem. Soc. [London] 1946. 393—96. Mai.) 101.495

E. Campaigne, *Thione und Thiale*. Übersicht über Thioaldehyde u. Thioketone, R-CS-R', wie auch Trithioacetaldehyd u. Trithiobenzaldehyd. 235 Literaturzitate. (Chem. Reviews 39. 1—78. Aug. 1946. Bloomington, Ind., Indiana Univ.) 101.510

Henry Gilman und R. G. Jones, *Organometallverbindungen von Titan, Zirkonium und Lanthan*. Die Einw. von TiCl<sub>4</sub> oder Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> auf CH<sub>3</sub>-Li, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Li, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Li, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>-MgBr u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-MgBr führt in der 1. Stufe zu Komplexsalzen der Formel TiCl<sub>4</sub>·x RLi. Diese gehen in der 2. Stufe über die Komplexsalze TiCl<sub>3</sub>·x RLi u. TiCl<sub>2</sub>·x RLi unter Abspaltung der entsprechenden KW-stoff-Radikale schließlich in Ti(OH)<sub>3</sub> über. Bestehen die Radikale aus Alkyl, so nehmen sie H auf; es findet Entw. von Alkanen statt. Bestehen die Radikale aus Aryl, so treten sie zu Diaryl zusammen. — Die Rk. zwischen ZrCl<sub>4</sub> u. CH<sub>3</sub>-Li, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Li, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Li, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>-MgBr, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-MgBr u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-MgBr verläuft in ähnlicher Weise u. endet beim Zr(OH)<sub>4</sub> oder ZrOCl<sub>2</sub>. — LaCl<sub>3</sub> verhält sich wesentlich träger u. reagiert nur mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Li. (J. org. Chemistry 10. 505—15. Nov. 1945. Ames, Iowa, Iowa State College.) 132.579

A. W. Ralston und R. A. Reck, *Die Herstellung und Eigenschaften einiger isomerer unsymmetrischer Anhydride von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren*. Die Herst. gemischter Anhydride von aliphat. Carbonsäuren mit einer Gesamtzahl von 18 C-Atomen erfolgte durch Umsetzung eines Säurechlorids der höheren Säure mit einem Na-Salz der niedrigeren Säure. Auf diese Weise wurden folgende Verbb. erhalten: *Palmitinsäureessigsäureanhydrid*, F. 62,5° (Palmitinsäureanhydrid, F. 63,9°, Palmitinsäure, F. 62,41°), *Myristinsäurebuttersäureanhydrid*, F. 52,7° (Myristinsäureanhydrid, F. 53,5°; Myristinsäure, F. 53,78°), *Laurinsäurecapronsäureanhydrid*, F. 42,4° (Laurinsäureanhydrid, F. 42,1°; Laurinsäure, F. 43,86°) u. *Caprinsäurecaprylsäureanhydrid*, F. 16,0° (Caprinsäureanhydrid, F. 24,7°; Caprinsäure, F. 30,92°). Die FF. der gemischten Anhydride hängen nach diesen Ergebnissen nicht von der Gesamtzahl der C-Atome, sondern von der Länge der längsten Kette ab. Beträgt diese 12, 14 oder 16 C-Atome, so besteht weitgehende Übereinstimmung mit den FF. der symm. Anhydride u. der freien Säuren. — Die gemischten Anhydride werden durch W. rasch hydrolysiert. Sie lösen sich leicht in nichtpolaren Lösungsmitteln (Pae.) u. polaren Lösungsmitteln (Aceton), werden aber durch die letzteren in Gemische der symm. Anhydride zerlegt. (J. org. Chemistry 11. 624—26. Sept. 1946. Chicago, Ill., Res. Labor. of Armour and Co.) 132.650

Richard J. Block, *Die Isolierung und Synthese der natürlich vorkommenden α-Aminosäuren*. Übersicht mit 343 Literaturzitaten. (Chem. Reviews 38. 501—72. Juni 1946. New York City; New York Med. Coll., Flower and Fifth Avenue Hosp.) 101.820

Günther Hillmann, *Über ein einfaches Verfahren zur Darstellung freier Aminosäureester aus den Esterhydrochloriden*. Die für die Synth. von Peptiden erforderlichen freien Aminosäureester lassen sich mit sehr guter Ausbeute aus ihren Hydrochloriden durch Umsetzung mit ammoniakal. Chlf. gewinnen. Eine Amidblg. findet dabei nicht statt. — *Glykokolläthylesterhydrochlorid* (30 g) wird in Chlf. (25 cm) suspendiert u. unter Eiskühlung mit gesätt. (~2% ig.) ammoniakal. Chloroformlsg. (125 cm) 1/4 Stde. geschüttelt u. ebensolange stehengelassen. Nach Abdest. des Chlf. im Vakuum wird der freie Ester dest.; Ausbeute 86%. Analog werden *d,l-Alaninäthylester*, *d,l-Leucinäthylester*, *d,l-Tyrosinäthylester* u. *d,l-Glutaminsäuredimethylester* mit 88—95% ig. Ausbeute dargestellt. (Z. Naturforsch. 1. 682—83. Nov./Dez. 1946. Berlin-Dahlem, KWI für Biochem.) 169.820

Ralph A. Jacobson, *Ester der α-Aminoisobuttersäure*. Ester höherer Alkohole von α-Aminosäuren sind bisher nicht bekannt. Zum Studium ihrer Eigg., bes. der Stabilität gegenüber Cyclisierung, wurden verschied. höhere Ester der α-Aminoisobuttersäure hergestellt. Die Aminosäure wurde durch Hydrolyse von α-Aminoisobutyronitril oder von 5.5-Dimethylhydantoin mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten. Die Darst. der Ester von Isobutanol, Octylalkohol u. Dodecylalkohol erfolgte in Anwesenheit von HCl. Die Hydrochloride sind weiße Krystalle, aus denen die freien Ester mittels Alkali als ölige Fl. erhalten wurden. Ferner wurde der Ester von Octylalkohol mit α-Amino-α-methylbuttersäure hergestellt.

Weitere Verss. ergaben, daß die höheren Ester gegen Cyclisierung u. intermol. Kondensation in Richtung auf Dioxopiperazine beständig sind. Die Isobutyl- u. Octylester von N-Phenyl- $\alpha$ -aminoisobuttersäure erwiesen sich gleichfalls als außergewöhnlich beständig gegenüber Cyclisierungsreaktionen. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2628—30. Dez. 1946. Wilmington, Du Pont Co., Chem. Dep.)

178.832

**Reynold C. Fuson, J. Wayne Kneisley, Norman Rabjohn und M. L. Ward, Derivate von symm Triäthylbenzolen. 2.4.6-Triäthylbenzonitril**, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N, durch 11std. Kochen von 2.4.6-Triäthylbrombenzol u. CuCN in Pyridin, Kp.<sub>764</sub> 150—151<sup>o</sup>, D.<sub>25</sub><sup>4</sup> 0,9366, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5201. — 3.5-Dinitro-2.4.6-triäthylbenzonitril, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus vorst. Verb. u. rauchender HNO<sub>3</sub> bei 0<sup>o</sup>, Krystalle aus Methanol, F. 69—70,5<sup>o</sup>. — 1-Athyl-2.4.6-triisopropylbenzol, C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>, bei der Umsetzung von 2.4.6-Triisopropylbenzylchlorid mit CH<sub>3</sub>·MgJ, Kp.<sub>6</sub> 101 bis 103<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4927. Nebenher entsteht in 63% ig. Ausbeute 1.2-Bis-(2.4.6-triisopropylphenyl)-äthan. — Athyl-4-tert.-butyl-2.6-dimethylbenzyläther, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O, beim Kochen von 4-tert.-Butyl-2.6-dimethylbenzylchlorid mit Natriumäthylatlsg. in Ggw. von Al-Pulver Kp.<sub>7</sub> 126—126,5<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5008. — Athyl-2.4.6-triisopropylbenzyläther, C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O, Kp.<sub>6</sub> 132 bis 134<sup>o</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4928. Liefert bei der Bromierung Brommesitylen. — 2.4.6-Triisopropylbenzylacetat, C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, aus dem Chlorid beim Erhitzen mit Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig auf dem Wasserbad, Kp.<sub>13</sub> 161—162<sup>o</sup>, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 0,9536, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,5033. Liefert bei der Hydrolyse 2.4.6-Triisopropylbenzylalkohol. (J. Amer. chem. Soc. 68. 533. März 1946. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.)

117.1143

**Ramchandra Sahasrabudhey und Hans Krall, Phenylthioharnstoffe. Ein Beitrag zum Studium der Triade — N·C·S —. XII. Mitt. Phenylcyanamid, seine Eigenschaften und Derivate; Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäure.** Vff. stellten Phenylcyanamid (I) dar durch Desulfurierung von Phenylthioharnstoff mit Cu-Acetat im 2n alkal. Medium u. untersuchten die Eigg. u. Derivv. von I. I bildet ein Mono- u. ein Trihydrat, die beim Erwärmen ihr Krystallw. abgeben. Wasserfreies I ist eine viscose Fl., die rasch zu Triphenylisomelamin polymerisiert. Am haltbarsten sind Lsgg. in Ae. oder Aceton; Lsgg. in Bzn. polymerisieren; die Löslichkeit ist in Säuren u. Alkalien gut, in W. schlecht. I ist widerstandsfähig gegen Reduktionsmittel; mit metall. Na bildet es ein Salz C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N·(CN)·Na.

Versuche: Phenylcyanamidhydrochlorid, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>·HCl, weiße Nadeln, F. 118<sup>o</sup>; Nitrosverb. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N(NO)CN, aus 50% ig. A., schmale Krystalle, F. 155—156<sup>o</sup>; phenylnitrosocarbaminsaures Na, aus der Nitrosverb. von I durch Hydrolyse mit NaOH, orangefarbige Nadeln, explosiv, durch Red. mit SnCl<sub>2</sub> daraus Phenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N(NH<sub>2</sub>)COOH. (J. Indian chem. Soc. 19. 343—48. Aug. 1942. Agra, Agra Coll., Chem. Labor.)

218.1176

**Irwin A. Pearl, Sulfanilamide aus p-Azobenzolsulfonylchlorid.** Die bisher gebräuchliche Darst. von N<sup>1</sup>-substituierten Sulfanilamiden durch Umsetzung von Aminen mit p-Acetylamino-benzolsulfonylchlorid nebst anschließender Verseifung oder mit p-Nitrobenzolsulfonylchlorid nebst anschließender Red. läßt sich dadurch abändern, daß die Amine mit p-Azobenzolsulfonylchlorid kondensiert u. die entstandenen Reaktionsprod. durch Red. gespalten werden. Dieses Verf., das zur Herst. von Sulfamethylthiazol bereits angewandt ist (vgl. E. P. 517 272; C. 1940. II. 3753) ist bes. dann zu empfehlen, wenn die N<sup>1</sup>-Derivv. empfindlich gegen starke Säuren u. Basen sind. Mit manchen Reduktionsmethoden werden nicht die gewünschten Aminobenzolsulfonamidverb., sondern, ohne daß Anilin abgespalten wird, Hydrazobenzolsulfonamidabkömmlinge erhalten.

Versuche: p-Azobenzolsulfonylchlorid (I), durch Erhitzen von Azobenzol mit SO<sub>2</sub>HCl auf 125<sup>o</sup> (Ausbeute 90%) oder durch Behandeln von Na-p-Azobenzolsulfonat mit PCl<sub>5</sub> (Ausbeute 85—90%) oder mit SO<sub>2</sub>HCl (Ausbeute 95%), orangefarbige Krystalle aus PAe., F. 124—125<sup>o</sup>. — p-Azobenzolsulfonamid, aus I u. wss. NH<sub>3</sub>, orangegelbe Krystalle aus A., F. 220—221<sup>o</sup>, Ausbeute quantitativ. — Sulfanilamid, durch Red. des vorigen mit Sn u. HCl unter Abspaltung von Anilin oder mit NaHSO<sub>3</sub> (Ausbeute 54%; Nebenprod. p-Hydrazobenzolsulfonamid, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S, Krystalle aus A., F. 178—179<sup>o</sup>, Ausbeute 35%) mkr. Nadeln aus A., F. 164—165<sup>o</sup>. — 2-[p-Azobenzolsulfonamido]-pyridin, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S, aus I u. 2-Aminopyridin in Ggw. von Pyridin (Ausbeute 76%) oder von Pyridin + Aceton (Ausbeute 68%), hellorangefarbige Krystalle aus Methylcellosolve, F. 239—240<sup>o</sup>. — Sulfapyridin (2-Sulfanilamidopyridin), durch Red. des vorigen mit Sn u. HCl unter Abspaltung von Anilin oder mit NaHSO<sub>3</sub> (Ausbeute 25%; Hauptprod. 2-[p-Hydrazobenzolsulfonamido]-pyridin [II], C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S, Krystalle aus A., F. 204—205<sup>o</sup>, Ausbeute 67%) oder mit H<sub>2</sub> in Ggw. von RANEY-Ni u. alkoh. NaOH unter Druck (Ausbeute 91%). Krystalle aus A., F. 190—191<sup>o</sup>. Erfolgt die Red. mit Fe u. HCl oder mit H<sub>2</sub> in Ggw. von RANEY-Ni ohne Anwendung von Druck, so wird nur II (Ausbeute 80 bzw. 91%) erhalten. (J. org. Chemistry 10. 205—10. Mai 1945. Appleton, Wis., Inst. of Paper Chemistry.) 132.1250



**Moritz Kohn und Oskar Krasso**, *Die Herstellung von tetrahalogenierten o-Anisidinen*. Tetrabrom-o-anisidin läßt sich aus Phenol durch Überführen des letzteren in das 2.4-Dibromderiv. u. aufeinanderfolgendes Nitrieren, Methylieren, Red. u. Bromieren gewinnen. — Durch Acetylieren von 2.4-Dibrom-6-aminoanisol nebst anschließendem Nitrieren u. Verseifen wird 2.4-Dibrom-3.5-dinitro-6-aminoanisol hergestellt. — Man führt in 4-Chlorphenol ein Br in 2-Stellung ein oder entbromiert das 2.6-Dibromderiv., methyliert, nitriert, red. u. bromiert. Auf diese Weise ist das 2.3.5-Tribrom-4-chlor-6-aminoanisol erhältlich. — Wenn 2.4-Dibromanisol mit rauchender HNO<sub>3</sub> u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt wird, so treten nicht nur 2 Nitrogruppen, sondern außerdem auch noch ein Br in das Mol. ein. Das Br stammt aus der teilweisen Zers. des Ausgangsstoffes. Dementsprechend ist auch die Ausbeute an 2.4.6-Tribrom-3.5-dinitroanisol schlecht; sie beträgt nur 10%. — 2.3.4.6-Tetrabromphenol entsteht u. a. durch Bromierung von 2.4.6-Tribromphenol.

**Versuche:** 2.4-Dibrom-6-nitroanisol, aus dem Ag-Salz von 2.4-Dibrom-6-nitrophenol (erhältlich durch Nitrieren von 2.4-Dibromphenol) u. Methyljodid, Krystalle aus A., F. 80°. — 2.4-Dibrom-6-aminoanisol, durch Red. des vorigen mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl. — Tetrabrom-o-anisidin, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ONBr<sub>4</sub>, durch Bromieren des vorigen in Eisessig, wollige Nadeln aus A., F. 112°. — 2.4-Dibrom-3.5-dinitro-6-acetylaminoanisol, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, durch Nitrieren von acetyliertem 2.4-Dibrom-6-aminoanisol, gelbe wollige Nadeln aus A., verkohlt über 212°. — 2.4-Dibrom-3.5-dinitro-6-aminoanisol, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, durch Verseifung des vorigen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, lange gelbe Prismen aus A., F. 173°. — 2-Brom-4-chlorphenol, durch Bromieren von 4-Chlorphenol oder durch Entbromieren von 2.6-Dibrom-4-chlorphenol mit Zn-Staub u. Eisessig, Kp. 230—235°. — 2-Brom-4-chloranisol, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>OClBr, aus dem vorigen u. Dimethylsulfat, Öl, Kp. 244—250°. — 2-Brom-4-chlor-6-nitroanisol, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>NClBr, durch Nitrieren des vorigen, Krystalle aus A., F. 58°. — 2-Brom-4-chlor-6-aminoanisol, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ONClBr, durch Red. des vorigen mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl, gelbes Öl, Kp.<sub>14</sub> 151 bis 152° (Acetylderiv., C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NClBr, Blättchen aus A., F. 108°). — 2.3.5-Tribrom-4-chlor-6-aminoanisol, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ONClBr<sub>3</sub>, durch Bromieren des vorigen in Eisessig, dünne Nadeln aus Lg., F. 103°. — 2.4.6-Tribrom-3.5-dinitroanisol, C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>, durch Behandeln von 2.4-Dibromanisol mit Nitriersäure, Krystalle aus A., F. 149°. — 2.4.6-Tribrom-3.5-dinitrophenol, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>, durch Entmethylieren des vorigen mit HBr, F. 195°. — 2.3.4.6-Tetrabromphenol, durch Bromieren von 2.4.6-Tribromphenol in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Krystalle aus Eisessig, F. 111° (Methyläther, F. 104°, Kp. 340°). (J. org. Chemistry 11. 641—45. Nov. 1946. Wien, Handelshochschule.) 132.1260

**Herbert E. Ungnade**, *Die Chemie der Diaryläther*. Übersicht mit 305 Literaturzitaten. (Chem. Reviews 38. 405—47. Juni 1946. Columbia, Miss., Univ. of Missouri.) 101.1262

**R. D. Obolenzew**, *Die pyrogene Dissoziation von Alkylaryläthern*. Die Pyrolyse von Anisol (I) wird bei 500° u. die von Phenetol (II) bei 500 u. 700° durchgeführt, wobei sowohl die fl. als auch die gasförmigen Pyrolysenprodd. analysiert wurden. Es wird festgestellt, daß das von BAMBERGER aufgestellte Schema der therm. Spaltung in diesen Fällen bei 500 u. 700° nicht gilt. Unter den gewählten Versuchsbedingungen verläuft die Isomerisierung von I u. II analog der therm. Umwandlung des Na-Salzes der Phenylkohlenensäure in dasjenige der Salicylsäure. Bei der Isomerisierung in arom. Alkohole u. substituierte Phenole dürfte es sich nach Vf. um eine bei niederer Temp. vor sich gehende Primärkr. der Pyrolyse von einfachen Alkylaryläthern handeln. In letzteren Äthern reißt die Bindung zwischen dem Phenyl u. dem Alkyl, wonach sich die gebildeten Radikale zu verschied. Verbb. wieder vereinigen, in Abhängigkeit von den Ausgangsstoffen u. den Versuchsbedingungen. Auch die bei der Pyrolyse von Torfteeren beobachtete „Aromatisierung“ dürfte zum Teil durch die Sprengung der Alkylaryläther zu erklären sein. Analyse der gasförmigen Reaktionsprodd. von I u. II ergab die Bldg. von Methan, Äthylen u. H<sub>2</sub>, daneben von Propylen, Äthan, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> u. CO. An fl. Prodd. wurden nachgewiesen Phenol u. Bzl., daneben W., Aceton, Methyläthylketon, Toluol, Äthylbenzol, m-Xylol, p-Xylol, Cumaron, o-Äthylphenol, Kresol, 1.2.3-Xylenol, Benzaldehyd, Acetophenon, Cumaron, Naphthalin. Auf Grund der Befunde sind 2 Reaktionsschemata angegeben. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.). 1459—70. 1946. Staatl. Vers.-Fabr., Chimgas.) 146.1262

**Loyd N. Ferguson**, *Die Synthese von aromatischen Aldehyden*. Übersicht mit 300 Literaturzitaten. (Chem. Reviews 38. 227—55. April 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California.) 101.1530

**Erwin Schwenk und Domenick Papa**, *Herstellung von araliphatischen Säuren durch die modifizierte Willgerodt-Reaktion*. Die in einer früheren Veröffentlichung (J. Amer. Chem. Soc. 64 [1942.] 3051; C. 1945. I. 20) bereits beschriebene Abänderung der WILL-

GERODT-Rk. besteht darin, daß bei der Umwandlung von Arylmethylketonen in Arylessigsäuren an Stelle von Ammoniumpolysulfid ein Gemisch von Morpholin u. S benutzt wird. Als Zwischenprod. entstehen dabei Thioacetmorpholide, die mit alkohol. NaOH verseift werden. Das Verf. ist allgemeiner Anwendung fähig. Es führt auch bei solchen Verbb. zum Ziel, die durch Halogen-, Oxy-, Alkoxy-, Amino-, Carboxy- oder Carbalkoxygruppen substituiert sind. In der heterocycl. Reihe verhalten sich die Pyridin- u. Chinolinabkömmlinge normal. Aus den Thienylderivv. lassen sich jedoch nur teerige Prodd. gewinnen.

Versuche: *p*-Xenyllessigsäure, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus *p*-Phenylacetophenon (über das *p*-Xenylthioacetmorpholid, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>ONS, F. 142—143°), Krystalle aus Essigsäure, F. 164 bis 165°. — *p*.*p*'-Diphenyl-diessigsäure, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus *p*.*p*'-Diacyldiphenyl (über das Diphenylbisthioacetmorpholid, C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 228—229°), Krystalle aus Essigsäure, F. 282—284°. — *p*-Phenylendiessigsäure, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus *p*-Acetylphenylacetat, Krystalle aus A., F. 253—254°. — *m*-Phenylendiessigsäure, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus *m*-Acetylphenylacetat F. 171,5—172°. — Homophthalsäure, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, aus *o*-Acetylbenzoesäure (über das *o*-Carboxyphenylthioessigsäuredimorpholid, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 163,5—164,5°), Krystalle aus W., F. 176—177°. — Hydrozimtsäure, aus Propiophenon, Kp.<sub>6</sub> 125—129°, F. 46—47°. — *γ*-Phenylbuttersäure, aus Phenylpropylketon, Krystalle aus W., F. 50—51°. — *δ*-Phenylvaleriansäure, aus Phenylbutylketon, Krystalle aus W., F. 58—59°. — *p*-Methoxyphenyl-essigsäure, aus *p*-Methoxyacetophenon (über das *p*-Methoxyphenylthioacetmorpholid, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 71—72°), Krystalle aus W., F. 83—85°. — *p*-Oxyphenyllessigsäure, analog, Krystalle aus Bzl., F. 147—149°. — *p*-Chlorphenyllessigsäure, Krystalle aus W., F. 102 bis 104°. — *p*-Bromphenyllessigsäure, Krystalle aus W., F. 112—113°. — *p*-Aminophenyl-essigsäure, Krystalle aus W., F. 194—196° Zers. — *p*-Methoxyhydrozimtsäure, aus *p*-Methoxypropiophenon, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 101—102°. — *p*-Oxyhydrozimtsäure, analog, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 126—127°. — 3-Pyridylmethylketon (über das Pyridylthioacetmorpholid, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S, F. 78,5—79,5°), Kp.<sub>2</sub> 85°. — 2-Phenylchinolin-4-thioacetmorpholid, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus 2-Phenylchinolin-4-methylketon (F. 77—78°), Krystalle aus A., F. 193—194°. (J. org. Chemistry 11. 798—802. Nov. 1946. Bloomfield, N. J., Chemical Res. Labor of Schering Corp.) 132.1619

Reynold C. Fuson und M. L. Ward, Eine Synthese von Di-(2.4-xylyl)-essigsäure. Bei der Red. von 2.4-Xylylaldehyd mit der bin. Mischung Mg—MgJ<sub>2</sub> erhielten Vff. Hydro-2.4-xyloin (I), F. 153—154°, Isohydro-2.4-xyloin (II), F. 129—130°, u. als Nebenprod. 2.4-Xylylessigsäure, F. 123—124°, u. ein bimol. Prod. C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub> (vermutlich ein Glykol), Krystalle aus Methanol, F. 172—173°: Acetat, C<sub>44</sub>H<sub>50</sub>O<sub>8</sub>, Krystalle aus Methanol, F. 126 bis 127°. — Hydroxyloinacetat, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, Krystalle aus Methanol, F. 105—106°. — 1.2-Di-[2.4-xylyl]-äthylen, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>, aus I bei der Red. mit J u. rotem P in sd. Eisessig, Krystalle aus Methanol, F. 108—109,5°. — 1.2-Di-[2.4-xylyl]-äthan, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>, aus I bei der Red. mit HJ (D. 1,50) u. Eisessig auf dem Wasserbad, Krystalle aus Methanol, F. 71 bis 72°. — Tetraxylyldioxan (?), C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>, beim Erhitzen von I mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Wasserbad, Krystalle aus Methanol, F. 145—146°. Liefert bei der Red. mit HJ (D. 1,50) u. Eisessig auf dem Wasserbad eine Verb. C<sub>35</sub>H<sub>42</sub>, Krystalle aus Methanol, F. 201—203°, u. eine Verb. C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>, Krystalle aus Methanol, F. 70—71°. — Desoxy-2.4-xyloin (?), C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O, aus I beim Kochen mit konz. HCl u. Eisessig, Krystalle aus Eisessig, F. 53—54°. — Bis-[di-(2.4-xylyl)-methyl]-äther, C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>O, aus Ameisensäureäthylester u. überschüssigem 2.4-Xylyl-MgBr, Krystalle aus Isopropylalkohol, F. 184—185,5°. Nebenher entstand ein äthes. Öl, vermutlich Di-[2.4-xylyl]-carbinol, aus dem sich durch Behandeln mit konz. HCl Di-[2.4-xylyl]-methylchlorid, Krystalle aus PAe., F. 85—88°, gewinnen ließ. — Di-[2.4-xylyl]-acetonitril, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N, aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit CuCN u. Pyridin auf 240—250°, Krystalle aus Methanol, F. 113,5°. — Di-[2.4-xylyl]-essigsäure, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. beim Kochen mit Diäthylenglykol in KOH, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 181—182°. (J. Amer. chem. Soc. 68. 521. März 1946. Urbana, Univ. of Illinois.) 117.1619

Kenneth L. Waters und Walter H. Hartung, Eine Bemerkung zu der Hydrierung von *β*-Phenyl-*α*-oximinopropionsäure. Bei der Hydrierung von *β*-Phenyl-*α*-oximinopropionsäure (I) zu Phenylalanin (II) in Ggw. von auf Holzkohle befindlichem Pd u. von A. u. konz. HCl bei Zimmertemp. unter gewöhnlichem Druck wird die Hälfte des H<sub>2</sub> in kurzer Zeit (20—25 Min.) aufgenommen, während die Aufnahme der zweiten Hälfte 4—5 mal so lange dauert. Die naheliegende Vermutung, daß ein schwer reduzierbares Zwischenprod. entsteht, konnte jedoch nicht bestätigt werden. Vielmehr waren nach Absorption der Hälfte des H<sub>2</sub> nur I u. II, also Ausgangsstoff u. Endprod., in der Reaktionsmischung nachweisbar. Auch ein Zusatz von I bzw. II zwecks Beeinflussung der Konz. änderte nichts



an dem Ergebnis. Es muß daher angenommen werden, daß das entstehende II als Inhibitor auf die weitere Hydrierung von I einwirkt. (J. org. Chemistry 10. 524—26. Nov. 1945. Baltimore, Md., Univ. of Maryland.) 132.1708

Franklin B. Wittmer und L. Chas Raiford, *Oxydation von 3,4-Dimethoxyzimtsäure und deren Substitutionsprodukten mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung*. Die Oxydation von Zimtsäure zu Benzoesäure wird bekanntlich gehemmt, wenn die Zimtsäure phenol. OH-Gruppen enthält. Man muß dann mit schm. KOH oxydieren. Wie früher schon festgestellt wurde, gelingt die Oxydation bereits mit alkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg., wenn die OH-Gruppen acyliert sind. Vff. haben nun gefunden, daß das gleiche Ergebnis auch bei alkylierten OH-Gruppen erzielt wird. Als Ausgangsstoffe für die Unterss. dienten Vanillin u. dessen Abkömmlinge. Durch Methylierung mit Dimethylsulfat in Ggw. von KOH bei 50—55° wurden folgende Verbb. in 45—98%ig. Ausbeute hergestellt: *Veratrumaldehyd* (I), gelbliche Nadeln aus W., F. 45—46°; *5-Chlor-I*, Nadeln, F. 54—55°; *5-Chlor-6-nitro-I*, hellgelbe Prismen aus Essigsäure, F. 122—123°; *6-Chlor-I*, gelbliche Nadeln aus Essigsäure, F. 144 bis 145°; *5-Brom-I*, Nadeln aus A. oder verd. Essigsäure, F. 62—63°; *5-Brom-6-nitro-I*, hellgelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 143—144°; *6-Brom-I*, Nadeln aus A. oder Essigsäure, F. 148—149°; *5,6-Dibrom-I*, gelbe Nadeln aus A., F. 129—130°; *6-Brom-2-nitro-I*, gelbe prismat. Nadeln aus A., F. 109—110°; *5-Jod-I*, Nadeln aus 40%ig. A., F. 71—73°; *5-Jod-6-nitro-I*, gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 147—148°; *6-Nitro-I*, hellgelbe Nadeln aus A., F. 130—131°, u. *2-Nitro-I*, gelbe lichtempfindliche Platten aus A., F. 55—56°. — Die genannten Aldehyde wurden nach der PERKINSchen oder der Malonsäuresynth. mit 28—70%ig. Ausbeute in folgende Prodd. übergeführt: *3,4-Dimethoxyzimtsäure* (II), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, Platten oder braune Nadeln aus A. oder Essigsäure, F. 181—181,5°; *5-Chlor-II*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl, Nadeln aus verd. Essigsäure, A. oder Aceton, F. 115—116°; *5-Chlor-6-nitro-II*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>NCl, braune Nadeln aus verd. A., F. 252—253°; *6-Chlor-II*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 232—233°; *5-Brom-II*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Br, Nadeln aus 25%ig. A. oder Essigsäure, F. 136,5—137°; *5-Brom-6-nitro-II*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>NBr, gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 244—245°; *6-Brom-II*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Br, cremefarbiges Pulver aus 40%ig. A., F. 246—247°; *5,6-Dibrom-II*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, Nadeln aus Essigsäure oder 50%ig. A., F. 218—219°; *6-Brom-2-nitro-II*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>NBr, hellgelbe Nadeln aus A., F. 203—204°; *5-Jod-II*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>J, gelbe Nadeln aus 25%ig. A., F. 166—167°; *5-Jod-6-nitro-II*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>NJ, braune Nadeln aus verd. A., F. 251—252°, u. *6-Nitro-II*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N, hellgelbbraune Nadeln aus A., F. 280° Zers. — Durch Oxydation der genannten Säuren mit alkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. (meist bei Siedetemp.) entstanden in 39—77%ig. Ausbeute folgende Säuren: *Veratrumensäure* (III), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 181—182°; *5-Chlor-III*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Cl, Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 188—189°; *5-Chlor-6-nitro-III*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NCl, gelbe Nadeln aus 30%ig. A., F. 191—192°; *6-Chlor-III*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Cl, hellcremefarbige Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 179—180°; *5-Brom-III*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Br, Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 192—193°; *5-Brom-6-nitro-III*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NBr, gelbe Nadeln aus 30%ig. Essigsäure, F. 206—207°; *6-Brom-III*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>Br, Nadeln aus verd. Essigsäure oder A., F. 186—187°; *5,6-Dibrom-III*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, lichtempfindliche Nadeln aus 50%ig. A., F. 183—184°; *6-Brom-2-nitro-III*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NBr, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 197—198°; *5-Jod-III*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>J, hellbraune Nadeln aus Essigsäure oder A., F. 184—185°; *5-Jod-6-nitro-III*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NJ, braune Platten u. Nadeln aus Essigsäure, F. 205—206°, u. *6-Nitro-III*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N, bräunlichgelbe Nadeln aus A., F. 191—191,5°. (J. org. Chemistry 10. 527—32. Nov. 1945. Iowa City, Ia., State Univ. of Iowa.) 132.1899

Herbert E. Ungnade und Anna Ludutsky, *Die isomeren 4-n-Propylcyclohexanole*. Bei der Hydrierung von p-Oxypropiofenon in Ggw. von RANEY-Ni entsteht in der Hauptsache trans-4-n-Propylcyclohexanol, das auf dem Wege über das saure Phthalat gereinigt wird. Das saure Phthalat des cis-Isomeren ist glasartig u. eignet sich nicht für die Reinigung. — Verss., das bei der Hydrierung von 4-n-Propylcyclohexanon in Ggw. von Pt u. Essigsäure entstehende Gemisch zu trennen, schlugen fehl, da die Derivv. des cis-Isomeren nicht krystallisieren. Die α-Naphthylurethane der beiden Isomeren können jedoch durch fraktionierte Krystallisation voneinander getrennt werden. Sie lassen sich wider Erwarten durch Aminolyse mit wss. NH<sub>3</sub> bei 160° unter Druck glatt zu den reinen Alkoholen aufspalten, ohne daß Isomerisierung erfolgt. — Das bei der Red. entstehende Isomeren-gemisch weist eine niedrigere Viscosität auf als jedes der Isomeren. Vff. vermuten daher, daß in dem Gemisch noch ein drittes beständiges Isomeres von sehr niedriger Viscosität vorhanden ist.

Versuche: *trans-4-n-Propylcyclohexanol*, durch Hydrieren von p-Oxypropiofenon, Kp.<sub>747</sub> 210—212°, D<sub>4</sub><sup>25</sup> = 0,8998, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4605, Mol.-Refr. 43,26, η<sup>25</sup> = 0,688; α-Naphthylurethan, Nadeln, F. 134—135°; Phenylurethan, F. 130—130,5°; 3,5-Dinitrobenzoat, F. 124—125°; saures Phthalat, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, aus PAe., F. 115—116°. — *4-n-Propyl-*

*cyclohexanon*,  $C_6H_{10}O$ , durch Oxydation von 4-n-Propylcyclohexanol,  $Kp_{740} 212^{\circ}$ ,  $D_4^{25} = 0,9049$ ,  $n_D^{25} = 1,4514$ , Mol.-Refr. 41,69; Semicarbazon, F. 179,5—180,5°. — *cis-4-n-Propylcyclohexanol*, durch Hydrierung des vorigen in Ggw. von Pt u. Essigsäure u. Trennung von dem *trans*-Isomeren mit Hilfe des  $\alpha$ -Naphthylurethans,  $Kp_{20} 104-105^{\circ}$ ,  $D_4^{25} = 0,9098$ ,  $n_D^{25} = 1,4624$ , Mol.-Refr. 42,85,  $\eta^{25} = 0,313$ ;  $\alpha$ -Naphthylurethan,  $C_{20}H_{25}O_2N$ , Büschel, F. 92—92,8°. — *Gemisch der Isomeren*, bei der vorigen Rk. nach Verseifung etwa gebildeter Acetylverb.,  $Kp_{45} 209-210^{\circ}$ ,  $D_4^{25} = 0,9021$ ,  $n_D^{25} = 1,4590$ , Mol.-Refr. 43,03,  $\eta^{25} = 0,126$ ,  $n^{15} = 0,098-0,125$ . (J. org. Chemistry 10. 520—23. Nov. 1945. Columbia, Mo., Univ. of Missouri.) 132.2020

Everett G. Rauh, G. Frederick Smith, Charles V. Banks und Harvey Diehl, *Die Synthese von 1,2-Cyclohexandioxim (Nioxim)*. Zur Herst. von 1,2-Cyclohexandioxim, das als Reagens für Ni-Ionen dient u. von Vff. Nioxim genannt wird, wurden 2 Wege eingeschlagen. — Der eine bestand darin, daß zunächst Cyclohexanon nach dem Verf. von RILEY, MOBLEY u. FRIEND (J. chem. Soc. [London] 1932. 1875) durch Erhitzen mit  $SeO_2$  in Ggw. von A. mit 35%ig. Ausbeute zu 1,2-Cyclohexandion (hellgrünlisches Öl,  $Kp_{65} 96-97^{\circ}$ ) oxydiert wurde. Dieses ließ sich sodann durch gemeinsames Lösen mit Hydroxylaminhydrochlorid in W., allmählichen Zusatz von KOH bei 0° (um die bei höherer Temp. unter Aufnahme von W. eintretende Umlagerung in Cyclopentan- $\alpha$ -oxycarbonsäure zu vermeiden) u. 2std. Erhitzen auf dem Dampfbad mit 70%ig. Ausbeute in das Dioxim (nadelartige Krystalle aus W., F. 187—188° Zers.) überführen. — Die zweite Meth. schloß sich an diejenige von JAEGER u. VAN DIJK (C. 1936. II. 296) an. In Abänderung dieses Verf. wurde eine Lsg. von Na-Äthylat in A. bei 5° tropfenweise mit einer Lsg. von Cyclohexanon u. 2-Äthyl-n-hexylnitrit in Ae. versetzt u. das in 80%ig. Ausbeute entstandene Na-2-Isonitrosocyclohexanon durch 24std. Kochen mit einer methylalkoh. Lsg. von Hydroxylaminhydrochlorid mit 41%ig. Ausbeute in das Dioxim (F. 189 bis 190° Zers.) umgewandelt. (J. org. Chemistry 10. 199—204. Mai 1945. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, u. Ames, Ia., Iowa State College.) 132.2046

T. A. Geissman und Maurice J. Schlatter, *1,2-Cyclohexandioxim*. Im Gegensatz zu den Angaben von RAUH, SMITH, BANKS u. DIEHL (vel. vorst. Ref.) gelingt die von JAEGER u. VAN DIJK (Proc. Acad. Sci. Amsterdam 39. [1936.] 384; vgl. C. 1936. II. 296) erwähnte Darst. von 1,2-Cyclohexandionmonoxim durch Behandeln von 2-Carbäthoxy-cyclohexanon mit  $NaNO_2$  ohne weiteres, wenn man in alkal. Lsg. unter Luftabschluß arbeitet. Die Ausbeute an dem gelblichen öligen Prod. beträgt dann 89%. Aus dem Monoxim ist das 1,2-Cyclohexandioxim (F. 189—190° Zers.) bei der Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid in Ggw. von Na-Methylat in 60%ig. Ausbeute erhältlich. (J. org. Chemistry 11. 771—72. Nov. 1946. Los Angeles, Calif., Univ. of California.) 132.2043

James Forrest, Oliver Stephenson und William A. Waters, *Chemische Untersuchungen des Insekticids DDT und seiner Analogen. I. Mitt. Reaktionen von DDT und assoziierten Verbindungen*. Das von den Vereinigten Staaten in großem Maße als Insektid verwandte techn. DDT enthält gewöhnlich über 90% der 2 Isomeren 1,1,1-Trichlor-2,2-bis-[4-chlorphenyl]-äthan (reines DDT),  $C_{14}H_9Cl_5 = CCl_3 \cdot CH(C_6H_4Cl)_2$  (I), Nadeln aus PAe., F. 109°, u. 1,1,1-Trichlor-2-[2-chlorphenyl]-2-[4-chlorphenyl]-äthan (Iso-DDT),  $C_{14}H_9Cl_5$  (II), Krystalle aus PAe.—Methanol, F. 76°, im Verhältnis von ca. 4 Teilen I auf 1 Teil II, sowie geringe Mengen an 1,1,1-Trichlor-2-oxo-2-[4-chlorphenyl]-äthan,  $C_6H_5OCl_4$  (III),  $Kp_{0,5} 114$  bis 116°, 1,1-Dichlor-2,2-bis-[4-chlorphenyl]-äthan (DDD),  $C_{14}H_{11}Cl_3$  (IV), Prismen aus Methanol, F. 110°, u. a. Produkten. Die Trennung dieser Verb. ist angegeben wie auch die Analyse von techn. DDT durch Hydrolyse u. Oxydation der gebildeten gemischten Äthylene mit  $CrO_3$  in Eisessig zu den entsprechenden 4,4'- u. 4,2'-Dichlorbenzophenonen, deren EE. gemessen wurden, bzw. zu Chlorbenzoesäuren. — Red. von I mit granuliertem Zink u. konz. HCl in sd. A. lieferte 4,4'-Dichlorstilben,  $C_{14}H_{10}Cl_2$  (V), Krystalle aus  $CH_3OH$ , F. 178°, sowie IV u. 1,1-Bis-[4-chlorphenyl]-äthan,  $C_{14}H_{12}Cl_2$  (VI), Prismen aus  $CH_3OH$ , F. 56°. — Oxydation von IV mit  $CrO_3$  in Eisessig ergab neben 4-Chlorbenzoesäure als Hauptprod. 4,4'-Dichlorbenzophenon (VII); Kochen von IV mit alkohol. NaOH führte zu [1-Chlor-2,2-bis-[4-chlorphenyl]-äthylen,  $C_{14}H_9Cl_3$  (VIII), Nadeln aus  $CH_3OH$ , F. 68°. — VI wurde von  $CrO_3$  in Eisessig zu VII oxydiert u. ergab mit  $HNO_3-H_2SO_4$  bei 100° 1,1-Bis-4-chlor-3,5-dinitrophenyl]-äthan,  $C_{14}H_9O_6N_4Cl_2$ , blaßgelbe Nadeln aus Eisessig, F. 261°, das mit Anilin in sd. A. übergibt in 1,1-Bis-[3,5-dinitro-4-anilinophenyl]-äthan,  $C_{26}H_{20}O_6N_6$ , hellrote Krystalle, F. 203°. Nitrierung von VI mit  $HNO_3$  (D. 1,5) in Eisessig bei 100° führte zu 1,1-Bis-[4-chlor-3-nitrophenyl]-äthan,  $C_{14}H_{10}O_4N_2Cl_2$ , Krystalle aus  $CH_3OH$ , F. 92—93°, dessen Oxydation mit  $CrO_3$  in Eisessig 4,4'-Dichlor-3,3'-dinitrobenzophenon,  $C_{22}H_{16}O_6N_4Cl_2$  (IX), F. 133—134°, ergab. — 1-Oxy-1,1-bis-[4-chlorphenyl]-äthan,  $C_{14}H_{12}OCl_2$ , aus VII u.  $CH_3MgJ$  in Ae., Nadeln aus PAe., F. 70—71°; gab bei 160—180° 1,1-Bis-

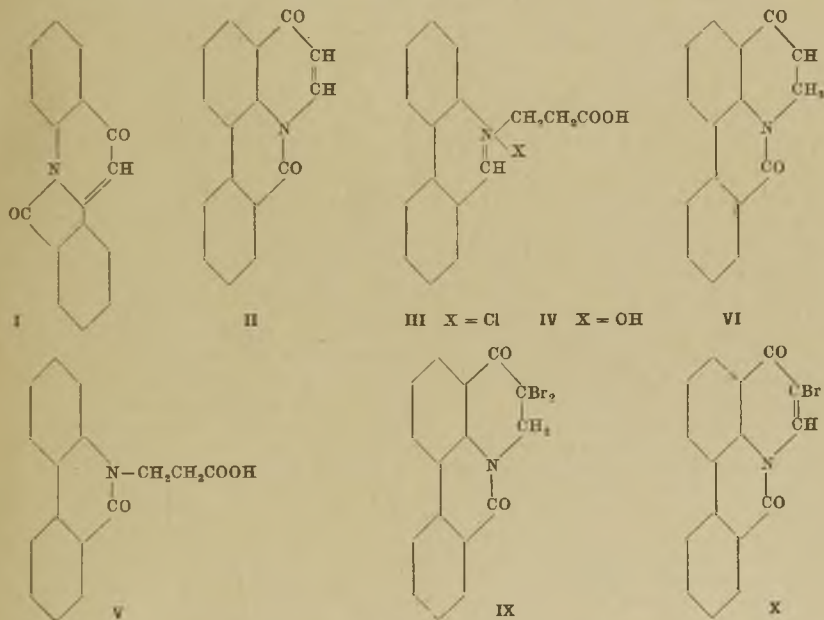


[4-chlorphenyl]-äthylen, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>, Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH, F. 86°, woraus mit Cl in CCl<sub>4</sub> VIII synthetisiert wurde. — Nitrierung von I mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) u. Eisessig auf dem Wasserbad (3—4 Stdn.) lieferte 1.1.1-Trichlor-2.2-bis-[4-chlor-3-nitrophenyl]-äthan (X), F. 145—146°, das bei 3std. Kochen mit Pyridin übergang in 1.1-Dichlor-2.2-bis-[4-chlor-3-nitrophenyl]-äthylen, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, gelbe Platten aus A., F. 121—122°, dessen Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig IX ergab u. das bei 12std. Kochen in Pyridin ein Dipyrindiniumsalz, gelbbraune Nadeln aus W., F. 222—223°, ergab. — Erwärmen von 1.1-Dichlor-2.2-bis-[4-chlorphenyl]-äthylen (XI) mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) u. Eisessig auf 60° führte in 80%ig. Ausbeute zu VII, was die Konst. von I beweist. — 1.1.1-Trichlor-2.2-bis-[4-chlor-3.5-dinitrophenyl]-äthan, C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>, aus X mit HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 150°, gelbe Platten aus Eisessig, F. 223°, woraus mit Anilin in sd. A. 1.1.1-Trichlor-2.2-bis-[3.5-dinitro-4-anilinophenyl]-äthan, C<sub>26</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>, Krystalle aus Eisessig; konnte auch aus 1.1.1-Trichlor-2.2-bis-[4-bromphenyl]-äthan erhalten werden. — 4std. Kochen von IX mit Anilin führte zu 3.3'-Dinitro-4.4'-dianilinobenzophenon, C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, Krystalle, F. 224°. — IX entstand auch aus VII mit HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100°. — XI, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>, aus I mit sd. alkohol. NaOH oder quantitativ bei 2std. Kochen in Pyridin, Chinolin oder Anilin, Platten aus CH<sub>3</sub>OH, F. 89°, gibt mit CrO<sub>3</sub> in sd. Eisessig VII, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>OCl<sub>2</sub>, F. 146—147°; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, rote Platten aus Eisessig, F. 241°. — 12std. Kochen von I mit ZnCl<sub>2</sub> in Eisessig führte zu Bis-[4-chlorphenyl]-essigsäure, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 163—164°, die mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Eisessig VII ergab; Äthylester, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH, F. 88°. — 1.1-Dichlor-2-[2-chlorphenyl]-2-[4-chlorphenyl]-äthylen, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>, aus II in sd. alkohol. NaOH, Tafeln, F. 79°, die von CrO<sub>3</sub> in Eisessig oxydiert werden zu 2.4'-Dichlorbenzophenon, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>OCl<sub>2</sub>, Nadeln aus wss. CH<sub>3</sub>OH, F. 66°; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, orangegelbe Nadeln aus Eisessig, F. 230°. — 1.1.1-Trichlor-2-[2-chlor-5-nitrophenyl]-2'-[4-chlor-3-nitrophenyl]-äthan, C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>, aus II mit rauchender HNO<sub>3</sub> in Eisessig bei 100°, gelbe Nadeln aus A., F. 146—147°; gibt mit HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100° 1.1.1-Trichlor-2-[2-chlor-3.5-dinitrophenyl]-2-[4-chlor-3.5-dinitrophenyl]-äthan, C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>, gelbe Nadeln aus Eisessig, F. 224°. — 1.1-Dichlor-2.2-bis-[4-chlor-3-nitrophenyl]-äthan, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, aus IV mit konz. HNO<sub>3</sub> in Eisessig bei 100°, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 176°. — 1.1-Dichlor-2.2-bis-[4-chlor-3.5-dinitrophenyl]-äthan, C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>, aus IV mit HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100°, blaßgelbe Nadeln aus wss. Essigsäure, F. 220°, gibt mit Anilin in sd. A. ein Dianilid, rote Nadeln aus Eisessig, F. 175°. (J. chem. Soc. [London] 1946. 333—39. Ministry of Supply, Chem. Defence Exp. Stat.) 101.2390

Oliver Stephenson und William A. Waters, *Chemische Untersuchungen des Insektizids DDT und seiner Analogen*. II. Mitt. *Symmetrische Analoge*. (I. vgl. vorst. Ref.) Durch Kondensation von Chloralhydrat mit o,p-substituierten arom. Verb. in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei den Dialkylxyverb. auch durch Alkylierung des Kondensationsprod. von Phenol mit Chloral wurde eine Reihe 4.4'-disubstituierter Derivv. des in dieser Arbeit als DT abgekürzten 1.1.1-Trichlor-2.2-diphenyläthans teilweise zum erstmalig hergestellt u. auf insekticide Wrkg. an Läusen u. Wanzen geprüft. Diejenigen, die wirksam waren, erwiesen sich alle als dem DDT (4.4'-Dichlor-DT) unterlegen. — 4.4'-Dimethyl-DT, F. 92°, aus Toluol u. Chloralhydrat in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0°. — 4.4'-Diäthyl-DT, F. ca. 20°, gibt mit HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein *Tetranitroderiv.*, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>, blaßgelbe Prismen aus Eisessig, F. 194°. — 2.4.2'.4'-Tetramethyl-DT, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 109—110°. — 4.4'-Difluor-DT, F. 310°; 4.4'-Dichlor-DT, F. 109°; 4.4'-Dibrom-DT, F. 141°; 4.4'-Bis-[brommethyl]-DT, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, Prismen aus A., F. 144°; 4.4'-Dichlor-2.2'-dimethyl-DT, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>5</sub>, Krystalle aus A., F. 107°; u. 2.2'-Dichlor-5.5'-dimethyl-DT, F. 142°. — 1.1.1-Trichlor-2.2-di-*α*-naphthyläthan, F. 158°. — 1.1.1-Trichlor-2.2-bis-[4-chlor-*α*-naphthyl]-äthan, C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>5</sub>, F. 223°; woraus mit KOH in sd. Pyridin 1.1-Dichlor-2.2-bis-[4-chlor-*α*-naphthyl]-äthylen, C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>4</sub>, Nadeln aus Eisessig, F. 190°. — 1.1.1-Trichlor-2.2-bis-[4-brom-*α*-naphthyl]-äthan, C<sub>22</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, Platten aus Bzl.-A., F. 219°; 1.1-Dichlor-2.2-bis-[4-brom-*α*-naphthyl]-äthylen, C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, F. 224°. — *Oxyderiv.* von 1.1.1-Trichlor-2.2-diphenyläthan (DT): 4.4'-Dioxy-DT, F. 206°; 4.4'-Dimethoxy-DT, (I), F. 92°; Oxydation des entsprechenden Äthylens (F. 109°) mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig lieferte 4.4'-Dimethoxybenzophenon (Konstitutionsbeweis); 4.4'-Dithioxy-DT, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH, F. 109°; 4.4'-Dipropoxy-DT (II), F. 62°; 4.4'-Dibutoxy-DT (III), F. 52°; 4.4'-Diisobutoxy-DT, F. 58°; u. 4.4'-Diisamloxy-DT (IV), F. 66°. Die mit sd. alkoh. NaOH erhaltenen Dichloräthylene aus I, II, III u. IV schm. bei 109, 80, 76 u. 60°. — 4.4'-Diallyloxy-DT, F. 82°; das Dichloräthylen, C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, schm. bei 66°. — 4.4'-Dicetyloxy-DT; 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-DT, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub> (V), F. 116°; u. 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-DT, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub> (VI); die Äthylene, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus V u. VI schm. bei 126 u. 146°. — 3.3'-Dibrom-4.4'-dimethoxy-DT, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>, Krystalle aus A., F. 143°. — 4.4'-Dioxy-3.3'-dicarbomethoxy-DT, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>, durch Methylierung des Kondensationsprod. aus Salicylsäure u. Chloralhydrat, Platten aus Eisessig, F. 200°. — 4.4'-Dibenzoyloxy-DT, F. 167°; 4.4'-Bis-[4-nitrobenzoyloxy]-DT, F. 167°, u. 4.4'-Bis-[2.4-

*dinitro-phenoxy*]-DT, F. 142<sup>o</sup>. — Von den Diacylderivv. von 4,4'-Dioxy-DT (*Diacetyl*, F. 142<sup>o</sup>; *Dinonyl*, F. 59<sup>o</sup>; *Dibenzoyl*, F. 234<sup>o</sup>; *Bis*-[4-nitrobenzoyl], F. 234<sup>o</sup>; *Bis*-[2-nitrobenzoyl], F. 138<sup>o</sup>; *Dicinnamoyl*, F. 158<sup>o</sup>; u. *Di-p-toluolsulfonyl*, F. 220<sup>o</sup>) gab nur der Dicinnamoyl ester einen schwach insekticiden Staub, die anderen waren physiol. unwirksam. (J. chem. Soc. [London] 1946. 339—43. Mai 1946.) 101.2390

Henri de Diesbach und Jean Aeschbach, *Über einige Derivate des Phenanthridins*. HOPE, KERSEY u. RICHTER (J. chem. Soc. [London] 1933. 1000) wollen aus Höchster Gelb R ein Chinolinderiv. der Formel I isoliert haben. DE DIESBACH, REY-BELLET u. KIANG (Helv. chim. Acta 26. [1943.] 1869) konnten durch Synth. von I zeigen, daß die Verb. von HOPE u. Mitarbeitern nicht die angegebene Konst. besitzen kann. Vff. haben daher die Synth. des isomeren Lactams II unternommen, dessen Darst. durch Kondensation von Phenanthridin mit  $\beta$ -Chlorpropionsäure zu III bzw. IV, Oxydation zu V, Ringschluß zu VI u. Dehydrierung von VI mit Se gelang. Auch II ist mit dem Abbauprod. aus Höchster Gelb R nicht identisch. Verss. VI durch Monobromierung u. HBr-Abspaltung in II überzuführen, blieben ergebnislos, da VI hierbei 2 Br-Atome aufnahm u. aus dem Dibromid IX das Monobromlactam X entstand. Während Phenanthridin mit Chloressigsäure bzw. deren Ester Brommalonester nicht zur Umsetzung gebracht werden konnte, reagierte es mit Dibromäthan u. Glykolchlorhydrin unter Bldg. einer Verb., die aus 1 Mol. des Halogenderivs. u. 2 Moll. Phenanthridin entstanden ist u. durch Alkali in eine Base der Zus. C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> übergeführt wird. Die Konst. dieser Verb. u. ihres Oxydationsprod. C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, für die Vff. verschied. Formeln vorschlagen, sind noch unsicher.

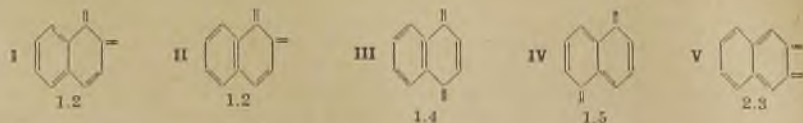


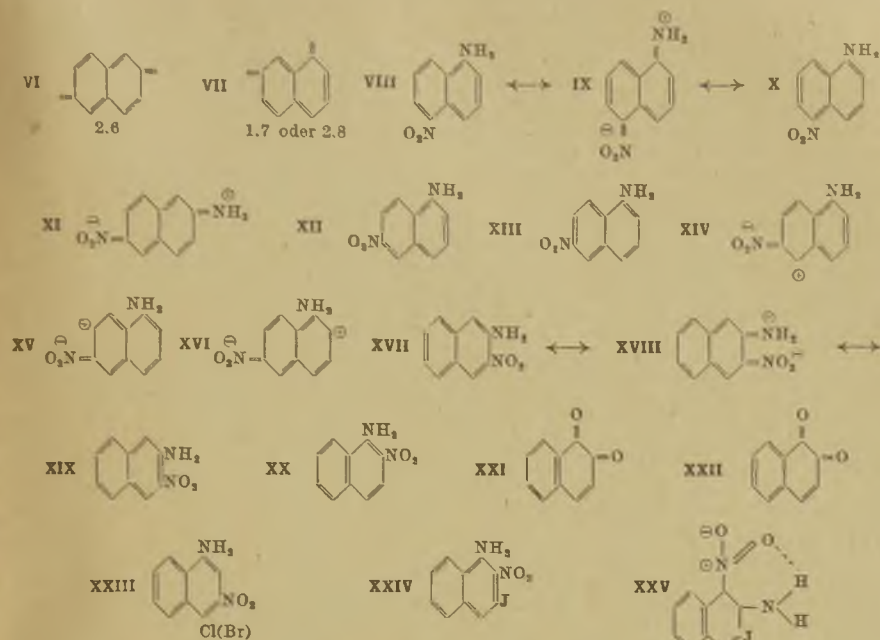
Versuche: *N*-Phenanthridin- $\beta$ -propionsäure (V), C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N, aus Phenanthridin durch 4std. Erhitzen mit  $\beta$ -Chlorpropionsäure im Einschmelzrohr auf 205—210<sup>o</sup> u. Oxydation des mit KOH versetzten Reaktionsgemisches mit K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, aus Xylol oder A. Nadeln, F. 162—163<sup>o</sup>. — *Lactam des 8-[o-Carboxyphenyl]-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydrochinolins* (VI), C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, aus V durch Einw. von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in sd. Xylol, aus letzterem Krystalle, F. 238<sup>o</sup>; *Phenylhydrazon*, C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>, aus Xylol rötlichgelbe Krystalle, F. 245<sup>o</sup>; *Benzalverb.*, C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus VI durch Erhitzen mit Benzaldehyd u. etwas Piperidin auf 170 bis 180<sup>o</sup>, aus Xylol oder A. Nadeln, F. 221<sup>o</sup>. — *Lactam des 8-[o-Carboxyphenyl]-4-oxo-1.4-dihydrochinolins* (II), C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, aus VI durch mehrtägiges Erhitzen mit Se auf 250—270<sup>o</sup>, Ausbeute 25%, aus Xylol Nadeln, F. 269<sup>o</sup>. — *Lactam des 8-[o-Carboxyphenyl]-4-oxo-3-dibrom-1.2.3.4-tetrahydrochinolins* (IX), C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub>, aus VI mit Br<sub>2</sub> in sd. Chlf., aus letzterem bräunliche Krystalle, F. 274<sup>o</sup>. — *Lactam des 8-[o-Carboxyphenyl]-4-oxo-3-brom-1.4-dihydrochinolins* (X), C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NBr, aus IX durch Kochen mit Pyridin, aus letzterem Krystalle, F. 277<sup>o</sup>. — *Kondensationsprod. aus Phenanthridin u. Glykolchlorhydrin*,



$C_{28}H_{24}O_2N_2$ , aus den Komponenten durch 4std. Erhitzen im Einschmelzrohr auf 130 bis 140°, aus Chlf. schwach rosa gefärbte Nadeln, F. 260—270°. — *Oxydationsprod.*  $C_{28}H_{22}O_2N_2$ , aus der vorigen Verb. oder aus dem Kondensationsprod. von Phenanthridin mit symm. Dibromäthan durch Einw. von  $K_3Fe(CN)_6$  u. 10%ig. KOH, aus Chlf. Kristalle, F. 341°; bei der weiteren Oxydation der Verb. mit  $CrO_3$  u. Eisessig entstand eine Säure der Zus.  $C_{12}H_8O_2N$ , F. 160°. (Helv. chim. Acta 28. 1392—98. 1/12. 1945. Freiburg, Schweiz; Univ.) 180.2423

**H. H. Hodgson und H. S. Turner, Farbe und Konstitution.** VII. Mitt. *Bemerkungen über die Struktur der Mono- und Dinitronaphthylamine. Die wahrscheinliche Konstitution von  $\beta$ -Naphthochinon.* (V. vgl. BROOKER, C. 1943. I. 2287.) Jedes der Mononitronaphthylamine kann in einer der 7 chinoiden Strukturen I—VII auftreten, u. da von den 13 bekannten Verbb. alle rot sind außer 2-, 3- u. 4-Nitro-1-naphthylamin, die gelb sind, wird angenommen, daß die 10 roten Isomeren eine einfache Bindung zwischen den zentralen C-Atomen aufweisen, wogegen die 3 gelben Isomeren eine doppelte Bindung zeigen. So stehen die heteronuclearen 1.5-, 1.7-, 2.6- u. 2.8-Isomeren, wird das 1.5-Isomere als Beispiel genommen, in der „Resonanz“ VIII—X zueinander. Bei dem 2.6-Isomeren (XI) entsprechen sich die konjugierten Bindungen hinsichtlich der beiden Benzolringe. Die Einw. der  $NO_2$ -Gruppe wird dadurch leichter übertragen als bei den anderen roten heteronuclearen Nitronaphthylaminen. Die Farbe ist daher orange u. zeigt so die größere, durch die Nitrogruppe verursachte Spannung. Auch die roten 6- u. 8-Nitro-1-naphthylamine u. das 5-Nitro-2-naphthylamin besitzen nur eine zentrale Bindung, können aber nicht in Resonanz mit bekannten chinoiden Strukturen mit vierwertigem C stehen. Hier sind z. B. für 6-Nitro-1-naphthylamin die Strukturformeln XII—XVI denkbar. Die ebenfalls roten homonuclearen 3-, 1- u. 4-Nitro-2-naphthylamine müssen ebenfalls nur die einfache zentrale Bindung besitzen, u. es ergibt sich z. B. XVII  $\leftrightarrow$  XVIII  $\leftrightarrow$  XIX. Die drei letzten homonuclearen Naphthylamine, 2-, 3- u. 4-Nitro-1-naphthylamin, sind gelb. Hier sind augenfällig hindernde Kräfte am Werk, deren Ursache einer zentralen Doppelbindung zugeschrieben werden kann, so daß hier die Strukturformel nach ERLÉNMEYER (z. B. XX) am Platze ist u. Resonanz nur in dem vorhandenen beschränkten butadienoiden Syst. eintreten kann. — Für das rote  $\beta$ -Naphthochinon ist es unter diesen Umständen wahrscheinlich, daß an Stelle der Strukturformel nach ERLÉNMEYER (XXI) die Strukturformel mit nur einer zentralen Bindung (XXII) tritt. Dann steht sie in Übereinstimmung mit denen der anderen roten Verbb. u. zeigt eine größere Beweglichkeit der Elektronenoscillation, da jetzt lange konjugierte Systeme aufgebaut werden können. — Von den Dinitro-1-naphthylaminen sind die 2.3-, 4.5- u. 4.8-Isomeren rot u. das 2.6-Isomere orangegelb. Für diese Verbb. kommt nach den bisherigen Ausführungen die Strukturformel mit der einfachen zentralen Bindung in Frage. Das gelbe 2.4-Dinitro-1-naphthylamin besitzt die Strukturformel nach ERLÉNMEYER. In gleicher Weise verhält es sich mit dem Aufbau der Dinitro-2-naphthylamine, von denen nur das 1.8-Isomere rot, die übrigen gelb sind. — Bezüglich der Wrkg. von Halogenen auf die Farbe u. Struktur der Mononitronaphthylamine zeigt sich, daß durch den mesomeren Effekt des Halogens die gelbe Farbe des 2-Nitro-1-naphthylamins bei den 4-Brom-, 5-Brom- u. 4-Jod-2-nitro-1-naphthylaminen rotstichiger geworden ist. Da das 3-Nitro-1-naphthylamin gelb ist, die 4-Chlor- u. 4-Brom-3-nitro-1-naphthylamine aber prächtig rot, ist für die letzteren nur die beweglichere Struktur XXIII anzunehmen. In gleicher Weise kommt das in Frage bei den roten 5-Brom- u. 8-Chlor-4-nitro-1-naphthylaminen. Eine Verschiebung nach Gelb tritt beim 6-Brom-1-nitro-2-naphthylamin ein u. wird durch die Übertragung des negativen induktiven Effekts von der 6- nach der 2-Stellung erklärt. Die 4-Brom- u. 2.4-Dibrom-8-nitro-1-naphthylamine sind tief rot, u. zeigen dadurch, daß der mächtige mesomere Effekt des Broms die einfache zentrale Bindung noch mehr aufgelockert hat. Von den halogenhaltigen 2- u. 4-Nitro-1-naphthylaminen zeigt die rotbraune 3-Jodverb., die demnach die Struktur XXIV besitzt, den größten Einfl. des Halogens, die anderen 3-Chlor-, 3-Brom- u. 4-Chlor-2-naphthylamine sowie die 2-Chlor-, 2-Brom- u. 4-Nitro-1-naphthylamine sind alle gelb. Das rote 1-Nitro-2-naphthylamin wird durch Jodsubstitution in 3-Stellung gelb, durch diese Substitution geht die Verb. in ihrer Struktur demnach von der mit einfacher zentraler Bindung in die mit der weniger beweglichen doppelten Bindung über, auch kann diese Erscheinung durch Formelbild XXV erklärt werden. — Die Wrkg. des Halogens zeigt sich weiterhin im orangeroten 2.4-Dichlor-, orangeroten





2-Brom-, orangefarbenen 2,4-Dibrom- u. tiefroten 2-Jod-5-nitro-1-naphthylamin. Die positiven mesomeren Effekte wirken in der Reihenfolge  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$ , während die negativen induktiven Effekte in der Reihenfolge  $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl}$  ihren Einfl. geltend machen. Die Chlorverb. werden daher gelber, die Jodverb. röter als die Bromverb. sein. — Alle Tri- u. Tetranitro-1- u. -2-naphthylamine sind gelb. (J. Soc. Dyers Colourists 59, 218—20. Okt. 1943. Huddersfield, Technical Coll.) 140.2650

Earl C. Spaeth, T. A. Geissman und Thomas L. Jacobs, *Substituierte  $\alpha$ -Dialkylaminoalkyl-1-naphthalinmethanole*. IX. Mitt.  $\alpha$ -(2-Dialkylaminoäthyl)- $\alpha$ -methylaryl-methanole. Nach der Rk. von MANNICH wurden durch 3—4std. Kochen von Aceton u. Paraformaldehyd mit einem Dialkylamin in Ggw. von etwas HCl folgende Verb. erhalten: 1-Dimethylamino-3-butanon,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON}$ ,  $\text{Kp.}_{40}$  70°,  $D_{25}^{25} = 0,8636$ ,  $n_D^{25} = 1,4213$ ; 1-Dipropylamino-3-butanon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}$ ,  $\text{Kp.}_{11}$  116—117°,  $D_{25}^{25} = 0,8498$ ,  $n_D^{25} = 1,4331$ ; u. 1-Dibutylamino-3-butanon,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{ON}$ ,  $\text{Kp.}_2$  80°,  $D_{25}^{25} = 0,8466$ ,  $n_D^{25} = 1,4381$ . Das 1-Diäthylamino-3-butanon wurde ohne Mitverwendung von HCl hergestellt. — Die genannten Aminoketone wurden mit den GRIGNARD-Reagenzien aus Brombenzol,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Bromnaphthalin, 4-Methoxy-1-bromnaphthalin, 4-Chlor-1-jodnaphthalin u. 9-Bromphenanthren umgesetzt. Dabei entstanden folgende  $\alpha$ -(2-Dialkylaminoäthyl)- $\alpha$ -methylaryl-methanole der allg. Formel  $\text{Aryl-C}(\text{CH}_3)\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NR}_2$ , die als freie Basen (Öle) u. als Hydrochloride isoliert wurden:  $\alpha$ -(2-Diäthylaminoäthyl)- $\alpha$ -methylphenylmethanol (Hydrochlorid, F. 141—142,5°);  $\alpha$ -(2-Diäthylaminoäthyl)- $\alpha$ -methyl-1-naphthylmethanol (Hydrochlorid monohydrat, F. 96,5—98°);  $\alpha$ -(2-Dibutylaminoäthyl)- $\alpha$ -methyl-1-naphthylmethanol (Hydrochlorid, weiße Platten, F. 170,5—171,5°);  $\alpha$ -(2-Diäthylaminoäthyl)- $\alpha$ -methyl-2-naphthylmethanol (Hydrochlorid, Gemisch von 2 Modifikationen, F. 145—154°);  $\alpha$ -(2-Dimethylaminoäthyl)- $\alpha$ -methyl-(4-methoxy-1-naphthyl)-methanol (freie Base), F. 103—103,5°;  $\alpha$ -(2-Diäthylaminoäthyl)- $\alpha$ -methyl-(4-methoxy-1-naphthyl)-methanol (Hydrochlorid, F. 182—182,5°);  $\alpha$ -(2-Dibutylaminoäthyl)- $\alpha$ -methyl-(4-methoxy-1-naphthyl)-methanol (Hydrochlorid, Nadeln, F. 137 bis 138°, u. Platten, F. 133—134°);  $\alpha$ -(2-Diäthylaminoäthyl)- $\alpha$ -methyl-9-phenanthryl-methanol (Hydrochlorid, F. 181—186°) u.  $\alpha$ -(2-Dibutylaminoäthyl)- $\alpha$ -methyl-9-phenanthryl-methanol (freie Base), F. 76,5—77°. —  $\alpha$ -(2-Dipropylaminoäthyl)- $\alpha$ -methyl-(4-methoxy-1-naphthyl)-methanol,  $\alpha$ -(2-Diäthylaminoäthyl)- $\alpha$ -methyl-(4-chlor-1-naphthyl)-methanol u.  $\alpha$ -(2-Dibutylaminoäthyl)- $\alpha$ -methyl-(4-chlor-1-naphthyl)-methanol wurden ebenfalls dargestellt, konnten aber weder als freie Basen noch als Hydrochloride kryst. erhalten werden. (J. org. Chemistry 11, 399—404, Juli 1946. Los Angeles, Calif., Univ. of California.)



Milton C. Kloetzel und William C. Wildman, *Wirksame Mittel gegen Malaria in der  $\alpha$ -(1-Dialkylaminoäthyl)-1-naphthalinmethanolreihe*. Bei der Einw. von Äthyl-MgBr auf 1-Naphthonitril in Ggw. von Ae. entsteht in 85—90% ig. Ausbeute 1-Propionyl-naphthalin, Öl, Kp., 144—146° (Pikrat, F. 78—79°). Läßt man auf dieses Prod. Brom einwirken, so erhält man in 79—85% ig. Ausbeute 1-( $\alpha$ -Brompropionyl)-naphthalin, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>OBr, Krystalle aus Ae., F. 88—89°. Das gleiche Prod. kann auch in 27—33% ig. Ausbeute aus Naphthalin u.  $\alpha$ -Brompropionylbromid in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> u. CS<sub>2</sub> hergestellt werden. Es geht bei der Oxydation mit NaOCl in 1-Naphthoesäure (F. 160—161°) über u. liefert bei mehrstd. bzw. vieltägigem Stehen mit sek. Aminen in Ggw. von Ae. die entsprechenden Aminoketone, von denen folgende in Form ihrer Hydrochloride isoliert wurden: 1-( $\alpha$ -Piperidinopropionyl)-naphthalinhydrochlorid, Nadeln aus A.—Ae., F. 218—219°, u. 1-( $\alpha$ -Dimethylaminopropionyl)-naphthalinhydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ON·HCl, Krystalle aus A.—Ae., F. 215—216°. Die unbeständigen Aminoketone gehen bei der Red. mit Al-Isopropylat u. Isopropanol unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre in die nachst. Aminoalkohole in 25—68% ig. Ausbeute über:  $\alpha$ -(1-Piperidinoäthyl)-1-naphthylmethanol, C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>ON, Nadeln aus wss. A., F. 108—109° (Hydrochlorid, Nadeln aus A.—Ae., F. 244—245°);  $\alpha$ -(1-Dimethylaminoäthyl)-1-naphthylmethanolhydrochlorid, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>ON·HCl, Nadeln aus Methanol—Ae., F. 207 bis 210°;  $\alpha$ -(1-Diäthylaminoäthyl)-1-naphthylmethanolhydrochlorid, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>ON·HCl, Krystalle aus A.—Ae., F. 185—187° Zers. [4.4'-Methylenbis-(3-oxy-2-naphthoat), C<sub>57</sub>H<sub>62</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Nadeln aus Dioxan, F. 126° Zers.];  $\alpha$ -(1-Dipropylaminoäthyl)-1-naphthylmethanolhydrochlorid, C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>ON·HCl, Prismen aus Methanol—Ae., F. 168—170°, u.  $\alpha$ -(1-Dibutylaminoäthyl)-1-naphthylmethanolhydrochlorid, C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>ON·HCl, Nadeln aus Methanol—Ae., F. 135—137°. (J. org. Chemistry 11. 390—94. Juli 1946. Greencastle, Ind., Depauw Univ., Chemical Labor.) 132.2693

Ronald F. Brown, George M. Bryan und Herman I. Enos jr., *Herstellung von  $\alpha$ -Dialkylaminomethyl-4-benzoyloxy-1-naphthylmethanolen*. Verss.,  $\alpha$ -Dialkylaminomethyl-4-oxy-1-naphthylmethanole durch Kondensation von 1-Chloraceto-4-oxynaphthalin mit einem sek. Amin herzustellen, schlugen fehl. Schützt man zunächst die OH-Gruppe durch Einführung eines Benzylrestes, bromiert dann die Acetylgruppe u. red. die Ketogruppe, so gelingt die Umsetzung des gebildeten Bromhydrins mit dem sek. Amin durch 12—14std. Erhitzen der Komponenten im geschlossenen Rohr auf 100—130°. Bei der katalyt. Hydrierung der Prodd. wird aber nicht der Benzylrest abgespalten, sondern es treten 2 H-Atome in den Naphthalinring ein.

Versuche: 1-Aceto-4-benzoyloxy-naphthalin, aus 1-Aceto-4-oxynaphthalin u. Benzyl-dimethylphenylammoniumchlorid in Ggw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, F. 116—117°, Ausbeute 64,3%. — 4-Benzoyloxy-1-bromacetonaphthalin, C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br, durch Bromieren des vorigen in Ggw. von HCl, Ae. u. CCl<sub>4</sub>, Nadeln aus CCl<sub>4</sub>. F. 105—107°, Ausbeute 75%. (Arbeitet man in Abwesenheit von CCl<sub>4</sub>, so entsteht in der Hauptsache 4-Benzoyloxy-1-dibromacetonaphthalin, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, Platten aus A., F. 131,6—132°, Ausbeute 75%.) — 4-Benzoyloxy- $\alpha$ -brommethyl-1-naphthylmethanol (I), C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br, durch Red. des vorigen mit Al-Isopropylat u. Isopropanol. F. 84—85°, Ausbeute 71%. — 4-Benzoyloxy- $\alpha$ -dipropylaminomethyl-1-naphthylmethanol, C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>N, aus I u. Dipropylamin, (Hydrochlorid, F. 130—132°), Ausbeute 47,5%. — 4-Benzoyloxy- $\alpha$ -dibutylaminomethyl-1-naphthylmethanol, C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub>N, aus I u. Dibutylamin (Hydrochlorid, F. 140—142°), Ausbeute 60%. — 4-Benzoyloxy- $\alpha$ -dibutylaminomethyl-1-dihydro-naphthylmethanol, C<sub>27</sub>H<sub>37</sub>O<sub>2</sub>N, durch Hydrierung des vorigen in Ggw. von Pt-Oxyd, (Hydrochlorid, F. 140—142°). (J. org. Chemistry 11. 384—87. Juli 1946. Los Angeles, Calif., Univ. of Southern California, Chemical Labor.) 132.2693

Byron Riegel, R. I. Jackson, J. G. Sandza und L. T. Sheerwood jr., *Die Synthese von gewissen 4-Dialkylamino-1-[1-naphthyl]-1-butanolen*. Durch Einw. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr auf 1-Chlor-3-dialkylaminopropan wurde 3-Dialkylaminopropylmagnesiumchlorid hergestellt, dieses mit 1-Naphthaldehyd umgesetzt u. das Reaktionsprod. verseift. Auf diese Weise wurden Verb. der allg. Formel C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-CHOH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NR<sub>2</sub> erhalten, in der R folgende Werte hat (die Zahlen in den Klammern geben die Ausbeuten an): Methyl, F. 62—63°, Kp., 0,001 160° (51%); Äthyl, F. 59—62°, Kp., 0,07 158—164° (23%); Propyl, F. 46—50°, Kp., 0,001 180—220° (58%); Amyl, Öl, Kp., 0,001 187—195° (21%); Hexyl, Öl, Kp., 0,001 200° (38%); Heptyl, Öl, Kp., 0,001 215—225° (46%) u. Octyl, Öl (53%). Keiner der Aminoalkohole ist gegen Malaria wirksam. (J. org. Chemistry 11. 600—02. Sept. 1946. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) 132.2694

Melvin S. Newman und Fr. Timothy J. O'Leary, *Die katalytische Dehydrierung von in 1-Stellung substituierten 1.2.3.4-Tetrahydronaphthalinderivaten*. Die früher (J. Amer.

chem. Soc. 65, [1943.] 1907) beschriebene Meth. zur Dehydrierung substituierter Tetraline mit Pd auf Kohle als Katalysator wird auf in 1-Stellung substituierte 1.2.3.4-Tetrahydronaphthaline ausgedehnt. Die Dehydrierung der Ester des Typs  $R \cdot (CH_2)_n \cdot COOCH_3$  ( $R = 1.2.3.4$ -Tetrahydronaphthalinradikal) zu den entstehenden Naphthalinderiv. verläuft glatt mit hohen Ausbeuten. Die Ketone  $R \cdot CO \cdot CH_3$  u.  $R \cdot (CH_2)_2 \cdot CO \cdot CH_3$  bleiben größtenteils unangegriffen, während  $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  glatt zum entsprechenden Naphthylketon dehydriert wird. Die prim. Alkohole  $R \cdot CH_2OH$  u.  $R \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$  gingen unter glatter Dehydrierung des Ringes u. Verlust von CO u. eines zusätzlichen Mol.  $H_2$  in den nächstniederen Naphthalin-KW-stoff über gemäß  $R \cdot CH_2OH \rightarrow (R-4H)H + 3H_2 + CO$ . Durch Acetylierung der Carbinolgruppe konnte diese Rk. auf 14% bzw. 28% herabgesetzt werden.

Versuche: 1.2.3.4-Tetrahydronaphthoesäuremethylester-(I),  $C_{12}H_{14}O_2$ , aus nachst. über die Säure. Kp.<sub>1</sub> 106—107°. Dehydrierung bei 306—315° zu 1-Naphthoesäuremethylester mit 74,7% Ausbeute. — 1.2.3.4-Tetrahydronaphthoesäureäthylester-(I),  $C_{13}H_{16}O_2$ , aus 3.4-Dihydronaphthoesäureäthylester-(I) mit  $H_2$  u. Ni auf Kieselgur bei 140° u. 220 atü. Kp.<sub>0,5-1</sub> 115°. (Vgl. FRIESER u. HOLMES, J. Amer. chem. Soc. 58, [1936.] 2319.) — 1.2.3.4-Tetrahydronaphthylessigsäureäthylester-(I),  $C_{11}H_{14}O_2$ , analog aus 3.4-Dihydronaphthylessigsäureäthylester-(I), aus Bromäthylacetat u.  $\alpha$ -Tetralon nach SCHROETER, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, [1925.] 713, bei 120° u. 220 atü mit 96% Ausbeute. — 1.2.3.4-Tetrahydronaphthylessigsäuremethylester-(I),  $C_{12}H_{14}O_2$ , aus vorst. über die Säure. Kp.<sub>1</sub> 118—119,5°,  $n_D^{25} = 1,5275$ . Dehydrierung bei 260—310° zu  $\alpha$ -Naphthylessigsäure mit 90,9% Ausbeute. — 1.2.3.4-Tetrahydronaphthylmethylketon-(I),  $C_{13}H_{16}O$ , aus 1.2.3.4-Tetrahydronaphthoethylchlorid mit  $CH_3MgBr$  u. Cadmiumchlorid in Ae. mit 60% Ausbeute. (Vgl. GILMAN u. NELSON Recueil Trav. chim. Pays-Bas 55, [1936.] 518 u. DEBENNEVILLE, J. org. Chemistry 6, [1941.] 462; C. 1942. I. 1247.) Kp.<sub>1</sub> 92—94°,  $n_D^{25} = 1,5221$ . Semicarbazon, F. 170,2—170,5°. Dehydrierung bei 288—310° zu  $\alpha$ -Naphthylmethylketon mit 70% Ausbeute. — 1.2.3.4-Tetrahydronaphthylacetone-(I),  $C_{13}H_{16}O$ , analog. vorst. aus 1.2.3.4-Tetrahydronaphthylessigsäurechlorid-(I) mit  $(CH_3)_2Cd$ . Kp.<sub>1</sub> 127—129°,  $n_D^{25} = 1,5377$ . Semicarbazon, F. 178,6—179°. Dehydrierung bei 290—315° zu  $\alpha$ -Naphthylacetone mit 84,2% Ausbeute. —  $\beta$ -[1.2.3.4-Tetrahydronaphthyl-(I)]-äthylmethylketon,  $C_{14}H_{18}O$ , aus  $\beta$ -[1.2.3.4-Tetrahydronaphthyl-(I)]-äthylchlorid mit Essigsäureanhydrid nach GRIGNARD, Kp.<sub>1</sub> 130°,  $n_D^{25} = 1,5336$ . Semicarbazon, F. 126,8—127,2°. Dehydrierung bei 325—327° zu 16%  $\beta$ -[Naphthyl-(1)]-äthylmethylketon u. 14% 1-Methylnaphthalin. — 1.2.3.4-Tetrahydronaphthylcarbinol-(I),  $C_{11}H_{14}O$ , aus 1.2.3.4-Tetrahydronaphthoesäureäthylester-(I) mit Na in Butanol (vgl. ZIEGLER u. HECHELHAMMER, C. 1937. II. 977) mit 79% Ausbeute, Kp.<sub>1</sub> 106—109°,  $n_D^{25} = 1,5408$ .  $\alpha$ -Naphthylurethan, F. 125,4 bis 126,2°. Dehydrierung bei 275—300° zu 95,6% Naphthalin u. 4%  $\alpha$ -Methylnaphthalin. —  $\beta$ -[1.2.3.4-Tetrahydronaphthyl-(I)]-äthanol,  $C_{12}H_{16}O$ , analog vorst. mit 89,6% Ausbeute. Kp.<sub>1</sub> 128°,  $n_D^{25} = 1,5507$ .  $\alpha$ -Naphthylurethan, F. 80,0—81,4°. Dehydrierung bei 280—303° zu 76,7%  $\alpha$ -Methylnaphthalin u. 12%  $\beta$ -[Naphthalin-(1)]-äthanol. — 1.2.3.4-Tetrahydronaphthylmethylacetat-(I), aus dem Alkohol mit Essigsäureanhydrid, Kp.<sub>1</sub> 98—99°,  $n_D^{25} = 1,4970$ . Dehydrierung bei 290—295° zu 26,0%  $\alpha$ -Naphthylcarbinol, 10,0%  $\alpha$ -Methylnaphthalin, 14,0% 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin. —  $\beta$ -[1.2.3.4-Tetrahydronaphthyl-(I)]-äthylacetat,  $C_{14}H_{18}O_2$ , aus dem Alkohol mit Essigsäureanhydrid, Kp.<sub>1</sub> 122,5 bis 123,5°,  $n_D^{25} = 1,5220$ . Dehydrierung bei 290—302° zu 62,5%  $\beta$ -[Naphthalin-(1)]-äthanol u. 28%  $\alpha$ -Äthyl-naphthalin. (J. Amer. chem. Soc. 68. 258—61. Febr. 1946. Ohio, Ohio State Univ.) 202.2726

Edward M. Fry, Beobachtungen bei der Mannichreaktion. Bei der MANNICH-Rk. (Kondensation von Ketonen mit den Hydrochloriden von sek. Aminen u.  $CH_2O$ ) läßt sich die Reaktionsdauer verkürzen u. die Ausbeute an Aminoketonen steigern, wenn die Kondensation unter Zusatz von etwas konz. HCl in Bzl. oder einem Gemisch von Bzl. u. Nitrobenzol statt in den bisher gebräuchlichen Lösungsmitteln (W., Methyl-, Äthyl- oder Isoamylalkohol) vorgenommen wird. Bei sek. Aminen unterhalb Dibutylamin verwendet man eine Mischung von gleichen Teilen Bzl. u. Nitrobenzol, hält die Badtemp. auf 110° u. dest. gegen Ende der Umsetzung durch Erhöhung der Badtemp. auf 145° W. ab. Bei sek. Aminen oberhalb Dibutylamin wird nur Bzl. als Lösungsm. benutzt, ohne daß es erforderlich ist, während der Rk. W. abzudestillieren.

Versuche: (Die Zahlen vor den FF. geben die Reaktionsdauer, diejenigen hinter den FF. die Ausbeuten an.) [3-Piperidino-1-oxopropyl]-benzohydrochlorid, aus Acetophenon, Piperidinhydrochlorid u. Paraformaldehyd, 53 Min., F. 190—192°, 83% (in A. nur 80%). — 6-[3-Dimethylamino-1-oxopropyl]-1.2.3.4-tetrahydronaphthalinhydrochlorid, aus 6-Aceto-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin, Dimethylaminhydrochlorid u. Paraformaldehyd, 60 Min., F. 158—163°, 59% (in A. 47%). — 6-[3-Diäthylamino-1-oxopropyl]-1.2.3.4-tetra-



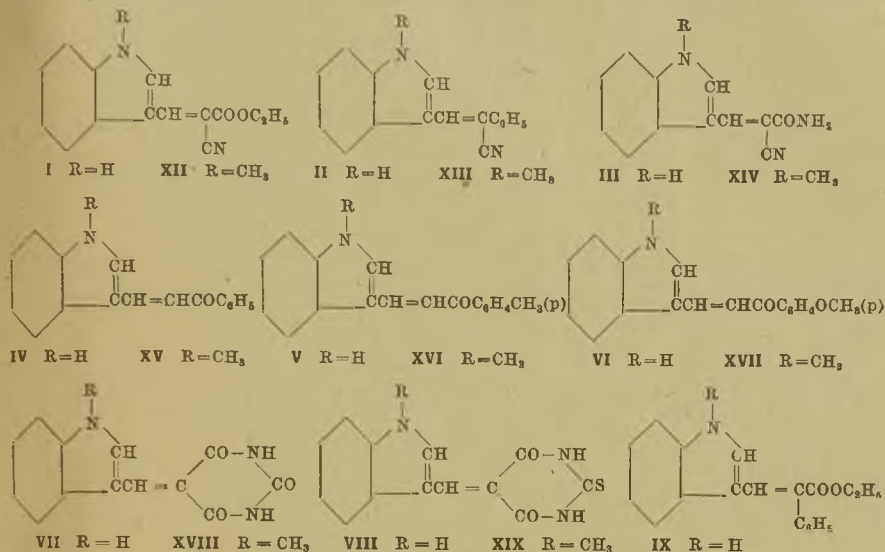
hydronaphthalinhydrochlorid, analog, 60 Min., 86% (in A. 65%). — 2-[3-Dimethylamino-1-oxopropyl]-naphthalinhydrochlorid, aus Methyl- $\beta$ -naphthylketon, 63 Min., F. 171 bis 172,5°, 73,6% (bisher 69%). — 2-[3-Diamylamino-1-oxopropyl]-naphthalinhydrochlorid, 70 Min., F. 116—118°, 69,3%. — 2-[3-Dihexylamino-1-oxopropyl]-naphthalinhydrochlorid, 82 Min., F. 110—113°, 82%. — 1-[3-Dihexylamino-1-oxopropyl]-naphthalinhydrochlorid, aus Methyl- $\alpha$ -naphthylketon, 85 Min., F. 80—83°, 39,7%. — 2-Dimethylaminomethyl-1-indanon, aus 1-Indanon, 30 Min., F. 144—145,5°, 64%. — 9-[3-Dimethylamino-1-oxopropyl]-anthracenhydrochlorid, aus 9-Acetylanthracen, 2 Stdn., F. 156—160°, 40%. — 9-[3-Diamylamino-1-oxopropyl]-anthracenhydrochlorid, analog, 15 Min., 2 Formen, F. 140 u. über 200°, 49,2%. — 3-[3-Dimethylamino-1-oxopropyl]-9- oder -10-bromphenanthrenhydrochlorid, 23 Min., F. 193—199°, 72%. (J. org. Chemistry 10. 259—62. Mai 1945. Bethesda, Md., National Inst. of Health.) 132.2726

P. Karrer, Ch. Cochand und N. Neuss, *Weitere Mitteilung über Polyen-diketon*. Ähnlich wie in früheren Arbeiten (vgl. KARRER u. COCHAND, C. 1945. II. 1737; KARREB u. NEUSS, C. 1945. II. 1738) wurden nun 1.6-[Bis- $\alpha$ -furyl]-3.4-dioxohexadien-(1.5) (I), 1.10-[Bis- $\alpha$ -furyl]-5.6-dioxodecatetraen-(1.3.7.9) (II), 1.14-[Bis- $\alpha$ -furyl]-7.8-dioxotetradecahepten-(1.3.5.9.11.13) (III), 1.9-[Bis- $\alpha$ -furyl]-5-oxononadecatrien-(1.3.6.8), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, F. 130° (nicht 121°, wie HINZ, MEYER u. SCHÜCKING, C. 1943. II. 1007, angeben) u. 1.13-[Bis- $\alpha$ -furyl]-7-oxotridecahepten-(1.3.5.8.10.12) (IV) als gelbe bis gelbrote beständige Verb. dargestellt u. auf ihre Absorptionsverhältnisse hin untersucht. — I, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus Furfurol u. Diacetyl in wenig A. mit Pyridin bei 7-tägigem Stehen bei 20°, hellgelbe Nadeln aus A., F. 156—157°. — II, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus Furylacrolein u. Diacetyl (18 Stdn.), rote Nadeln, F. 182—184°. — III, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, aus Furylpentadienal u. Diacetyl, rotviolette Nadeln aus Benzol. — Mit Aceton entsteht aus Furylpentadienal in alkohol. NaOH IV, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, tieforangefarbene Nadeln aus Bzl., F. 175—176°. — Oxydation von Di-( $\omega$ -phenylbutadienyl)-diketon in Chlf.-Ae. mit Phthalpersäure bei 20° ergab nach 14 Tagen eine Verb. C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (V), gelbliche Nadeln aus A., F. 105°; sie ist kein Epoxyd, da mit alkohol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder alkohol. NaOH  $\delta$ -Phenylpentadiensäure-(2.4), C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-[CH]<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H, Krystalle aus Bzl., F. 165—166°, gebildet wird. V könnte demnach Ozonidstruktur haben oder das  $\delta$ -Phenylpentadiensäure-(2.4)-anhydrid sein, das aber nicht mit dem von DOEBNER u. STAUDINGER (Ber. dtsh. chem. Ges. 36. [1903.] 4318) so formulierten Anhydrid ident. ist. (Helv. chim. Acta 29. 1836—41. 2/12. 1946. Zürich, Univ.) 173.2871

Hans Fischer und Emmy Fink, *Über eine neue Pyrrolsynthese*. Vff. erhielten aus Acetessigaldehyddiäthylacetal (I) u. Isonitrosoacetessigester unter dem Einfl. von Zn-Staub in Eisessig 2-Methyl-5-carbäthoxyppyrol; Verwendung von Isonitrosobutylrylessigester führte zum gleichen Produkt. I allein gab beim Erhitzen mit Eisessig reichliche Mengen, in der Kälte nur wenig Triacetylbenzol. Aus den Mutterlaugen des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxyppyrols entstand durch fraktionierte Dest. im Vakuum 2.4-Dimethyl-5-carbäthoxyppyrol, F. 123°. Glykokoll kondensierte mit I u. ebenso mit Formylaceton-Na-Satz in alkal. Lsg., wie sich aus der positiven EHRLICH-Rk. ergab, ohne daß eine Isolierung von Ppyrol gelang. — Zur Darst. von 2-Methyl-5-carbäthoxyppyrol wird eine Lsg. von 10 g Acetessigester in 30 cm Eisessig unter Rühren bei 0° mit einer Lsg. von 6,1 g NaNO<sub>2</sub> in 10 cm isonitrosiert. Nach 12 Stdn. werden 12,3 g I zugegeben u. 11 g Zn-Staub allmählich eingetragen; dann wird ca. 10 Min. lang gekocht, aus Methanol Prismen, F. 100°. — Zur Triacetylbenzoldarst. werden 5 g I mit 10 cm Eisessig 1/2 Stde. gekocht. Die Mischung, die schon nach 5 Min. dunkelrot wird, gibt bei der fraktionierten Dest. im Vakuum Essigsäure u. eine geringe Menge des Ausgangsprod. ab; der Rückstand wird aus Methanol umkryst., Nadeln, F. 161°. (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 280. 123—26. 19/5. 1944. München, TH.) 191.2940

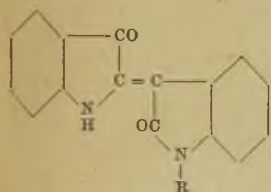
R. B. van Order und H. G. Lindwall, *3-Indolaldehyd und gewisse Kondensationsprodukte daraus*. Der für die Kondensationen mit akt. Methylenverb. verwendete 3-Indolaldehyd (I) wurde nach dem Verf. von BOYD u. ROBINSON (C. 1935. II. 1542) hergestellt. Die Rkk. sind durchgeführt in A. bei Ggw. von Piperidin (meist bei 200°). — A) Kondensationsprodd. aus I: u. Äthylcyanacetat, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (I), durch Schütteln bei Raumtemp., gelb, amorph, F. 165°; u. Benzylcyanid, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (II), gelbe Nadeln aus A., F. 185°; u. Cyanacetamid, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>3</sub> (III), gelbe Nadeln aus A., F. 242—243°; u. Acetophenon, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ON (IV), orange Platten aus A., F. 166—167°; u. p-Methylacetophenon, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>ON (V), gelborange, F. 164—165°; u. p-Methoxyacetophenon, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N (VI), gelb, F. 170—172°; u. Barbitursäure, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, orange, F. >300°; u. Thiobarbitursäure, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S (VIII), orange, F. >300°; u. Äthylphenylacetat, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (IX), Nadeln aus A., F. 142,5—143,5°. — B) Kondensationsprodd. aus 1-Methyl-3-indolaldehyd: u. Äthylcyanacetat, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (XII), gelbe Nadeln aus A., F. 150°; u. Benzylcyanid, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (XIII), gelbe Nadeln aus A., F. 136—137°; u. Cyanacetamid, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub> (XIV), Prismen aus A., F. 201—202°; u. Aceto-

phenon, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ON (XV), gelbe Nadeln aus A., F. 145°; u. *p*-Methylacetophenon, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>ON (XVI), gelbe Nadeln aus A., F. 155—156°; u. *p*-Methoxyacetophenon, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (XVII), gelbe Nadeln aus A., F. 130°; u. Barbitursäure, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (XVIII), gelb, amorph, F. > 300°; u. Thiobarbitursäure, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S (XIX), orange aus einem 50%ig. Dioxan-W-Gemisch, F. 290°.

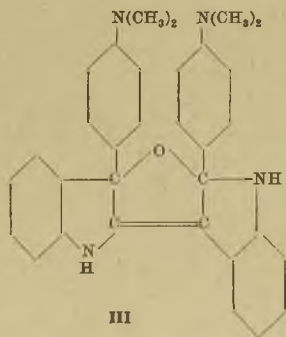


Alle Kondensationsprodd. sind sehr empfindlich gegenüber HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, es werden rote Stoffe unbekannter Zus. g bildet. Mit Ausnahme derjenigen aus Barbitur- u. Thiobarbitursäure sind sie lösl. in Aceton, A., Bzl. u. Methylalkohol. Die Prodd., welche unter Verwendung der letztgenannten Säuren erhalten werden, sind lösl. in Alkali, aus dieser Lsg. können sie mit Eisessig gefällt werden. —  $\alpha$ -Phenyl-3-indolacryl-, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, Krystalle aus 50%ig. A., F. 215°, u.  $\alpha$ -Cyan-3-indolacrylsäure, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, orangefarbene Nadeln, Zers. bei 200°, sind aus ihren Äthylestern durch Erhitzen mit 10% ig. NOH dargestellt. (J. org. Chemistry 10, 128—33. März 1945. New York 53, N. Y., Univ. Heights.) 372.2972

Henri de Diesbach und Franz-Xaver Wiederkehr, *Indirubin* und *Indileucin*. Wird Indirubin (A) in Abwesenheit oder in Ggw. von Pyridin mit Benzoylchlorid oder Phenyl-



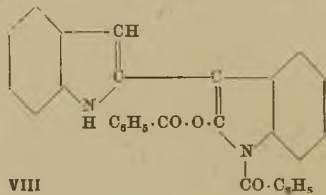
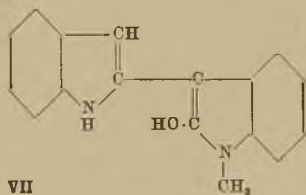
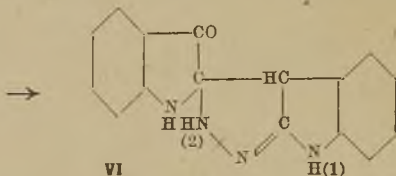
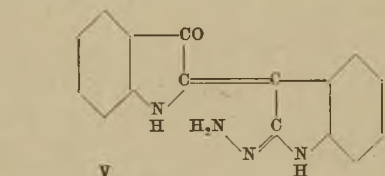
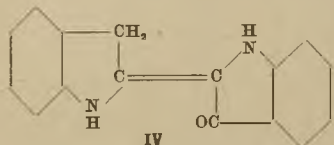
acetylchlorid behandelt, so entstehen monoacylierte Verbb. I u. II. Bei der Benzoylierung des Indigos mit Benzoylchlorid in Pyridin bildet sich anfangs ein N,N'-Dibenzoylprod., bei längerer Einw. Tetrabenzoylleukoindigo. Mit reinem A gelingt diese Rk. nicht, das techn. dagegen gibt nicht I, sondern in Parallele zum Indigo ein Tetrabenzoylleukoindirubin. Die beiden Iminogruppen von A können, wie die des Indigos, acetyliert werden unter Bldg. eines N,N'-Diacetylindirubins. Mit Dimethylanilin in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> erhält man aus Indigo ein gelborange gefärbtes Kondensationsprod. von der Formel C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>4</sub>. A kondensiert sich in ähnlicher Weise unter Bldg. von III. Indigo wird in alkal. wss.-alkoh. Lsg. mit Hydrazinhydrat zu Desoxyindigo reduziert (IV). Unter denselben Bedingungen gibt A ein Hydrazin V, das sich aber schnell isomerisiert unter Bldg. von VI; schon durch einfaches Erhitzen





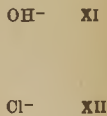
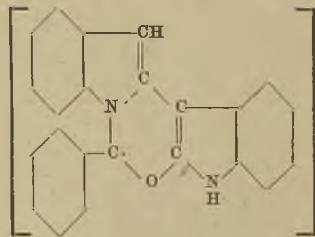
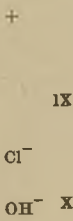
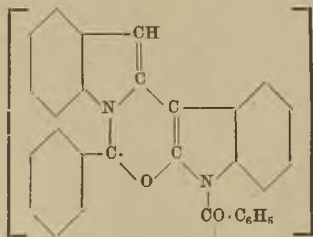
von A mit Hydrazinhydrat kann VI erhalten werden. Mit Benzoylchlorid entsteht ein Monobenzoylprod. (am Stickstoff 1), durch Methylierung treten 2 Methylgruppen ein (am Stickstoff 1 u. 2), die durch Jodwasserstoffsäure nicht eliminierbar sind. Bei der Red. von A mit Zinkstaub in Eisessig in Ggw. von HCl wird ein Sauerstoffatom durch 2 Wasserstoffatome ersetzt, jedoch führt die Red. nicht zu einem dem Desoxyindigo analogen Prod., sondern zum Indileucin (B), dem [2-Oxyindolo-(3)]-indol-(2). Methylierung von B führt zu VII, Benzoylierung in Pyridin zu einem Dibenzoylprod. VIII. Wird B im Autoklaven mit 30%ig. Alkali auf 250° erhitzt, so tritt Aufspaltung ein. Es bildet sich ein Mol. Dioxyindol u. nicht, wie man erwarten sollte, ein Mol. Indol, sondern ein Mol. eines Diindols mit der Bruttoformel C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, begleitet von einer geringen Menge eines Tetraindols C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>. Über die Konst. dieses Diindols kann nichts ausgesagt werden, es ist jedoch nicht ident. mit dem von SCHMITZ-DUMONT (Liebigs Ann. Chem. 504. [1933.] 1) beschriebenen Diindol. Wird B mit Benzoylchlorid gekocht, so bildet sich bald ein gelber Nd.

der das Chlorid einer neuen Base IX darstellt u. als Deriv. eines Methoxazins aufzufassen ist. Mit Ammoniak entsteht die dazugehörige Base X, längeres Einwirken von Ammo-



niak spaltet auch die Benzoylgruppe heraus: XI. Wird IX mit alkoh. KOH behandelt, so entsteht nicht die Base, sondern eine Betainform XIII der Base bei gleichzeitiger

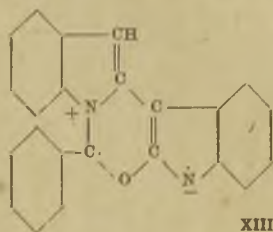
Eliminierung der Benzoylgruppe. Wird IX mit 30%ig. KOH im Autoklaven auf 250° erhitzt, so erhält man, wie beim Indileucin, Diindol u. Dioxyindol. — *Indirubin* (A) C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch Kondensation von Isatinchlorid mit Oxyindol nach WAHL u. BAGARD (Bull. Soc. chim. France, Mém. [4] 5. [1909.] 1043). — *1-Phenylindirubin*, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Isatinchlorid u. 1-Phenylxyindol. — *1.1'-Diacetylsindirubin*, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus A in sd. Gemisch aus Essigsäureanhydrid u. Acetylchlorid, mit Ae. im Soxhlet extrahiert, rote Krystalle, F. 192—193°. — *1-Benzoylsindirubin* (I), C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus reinem A in sd. Benzoylchlorid, aus Nitrobenzol, F. 257°. — *Tetrabenzoylleukoindirubin*, C<sub>44</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>,



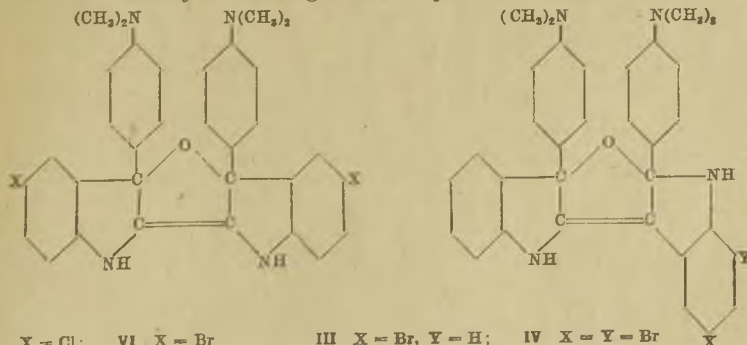
aus techn. A in sd. Benzoylchlorid, nach langem Stehen graue Krystalle; Ausbeute 50%. — *1-Phenylacetylsindirubin* (II), C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus reinem A u. Phenylacetylchlorid bei 170 bis 180° über ½ Stde., aus Xylol rote Krystalle, F. 215°. — *Kondensationsprod. von A mit Dimethylanilin* (III), C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>4</sub>, durch Erwärmen in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> bei 90° über 1 Stde.,

aus Xylol gelbe Krystalle, F. 278—280°. — *Verb. VI*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, aus **A** mit Hydrazinhydrat in alkoh. Kalilauge bei 90° über 4 Stdn., aus **A** u. dann aus Nitrobenzol schwach gelbliche Nadeln, F. oberhalb 300°. Mit Phenylhydrazin tritt eine ähnliche Rk. ein, aber die Cyclisierung findet nicht statt. — {3.4-[1-Benzoylindolo-(2.3)]-A<sup>2</sup>-pyrazolin]-[3'-oxoindolin]-spiran-5.2', C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus **VI** u. Benzoylchlorid (in Pyridin findet keine Benzoylierung statt), Krystalle aus Nitrobenzol, F. oberhalb 300°. Die Benzoylgruppe kann durch alkoh. Kalilauge abgespalten werden. — {3.4-[1-Methylindolo-(2.3)]-A<sup>2</sup>-1-methylpyrazolin]-[3'-oxoindolin]-spiran-5.2', C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>4</sub>, aus **VI** u. Jodmethyl in sd. 5%ig. alkoh. Alkali, gelbe Krystalle aus Nitrobenzol, F. oberhalb 300°. — *Indileucin (B)*, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, aus techn. **A** durch Red. mit Zinkstaub in Eisessig in Ggw. von konz. HCl, nach FORRER (Ber. dtsh. chem. Ges. 17. [1884.] 975); Ausbeute 39%. — *Methylindileucin (VII)*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, mit Jodmethyl in alkoh. Alkali, Reinigung durch Chromatographie mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F. 225°. — *Tetraindol* (unbekannter Konst.), C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>, durch alkal. Zerlegung von **B** mit 30%ig. KOH 5 Stdn. im Autoklaven bei 250°, aus Bzl. Krystalle, F. 215°; *Diindol* (nicht ident. mit dem Diindol von SCHMITZ-DUMONT, F. 108°), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, aus der benzol. Mutterlauge durch nochmalige Krystallisation, aus Bzl., F. 115°; *Farbstoff C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>*, ident. mit dem Farbstoff aus o-Amino-α-oxypyphenyllessigsäure u. 2-Naphthol, durch Ansäuern der Mutterlauge nach der alkal. Zerlegung mit HCl, Zusatz von Na-Nitrit, die erhaltene Diazoniumslg. wird mit 2-Naphthol in alkal. Medium gekuppelt, aus Eisessig rote Nadeln, F. 212°. — *Dibenzoylindileucin (VIII)*, C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus **B** u. Benzoylchlorid in sd. Pyridin über 10 Min., an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert, Krystalle, F. 193°. Beide Benzoylgruppen sind mit alkoh. Alkali abspaltbar. — *2-Phenyl-3.4-[indolo-(1.2)]-5.6-[1-benzoyl-indolo-(3.2)]-Δ<sup>8</sup>-dihydro-1.3-oxazinychlorid (IX)*, C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, aus **B** in sd. Benzoylchlorid über 1/4 Stde., gelbe Nadeln, F. über 300°. — *Hydroxyd von IX (X)*, C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus **IX** in alkoh. Suspension mit wenig NH<sub>3</sub>, orangegefärbte Krystalle aus Nitrobenzol, F. 246°; mit HCl entsteht das Salz **IX**. — *2-Phenyl-3.4-[indolo-(1.2)]-5.6-[indolo-(3.2)] Δ<sup>8</sup> dihydro-1.3-oxazinyhydroxyd (XI)*, C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus **IX** in alkoh. Suspension mit NH<sub>3</sub>, orangegefärbte Krystalle aus Nitrobenzol, F. 278°; oder durch Erwärmen von **IX** in alkoh.-wss. Suspension mit Na-Acetat. — *Chlorid (XII)*, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>Cl, aus **XI** durch Lösen in alkoh. Alkali u. Zugabe von konz. HCl, gelbe Krystalle, F. über 300°; oder aus **IX** mit konz. HCl bei 150° unter Abspaltung von 1 Mol Benzoesäure. *Nitrat (C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)*, aus **XI** durch Lösen in alkoh. Alkali u. Zugabe von Salpetersäure. — *Betain des Meloxazinyhydroxyds (XIII)*, C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, aus **XII** in sd. alkoh. Kalilauge über 10 Min., aus Nitrobenzol, F. 284°; oder in gleicher Weise mit schlechterer Ausbeute aus **IX**. Mit HCl behandelt, bildet sich **XII** zurück. Mit Benzoylchlorid gekocht, gehen die *Verbb. X* bis **XIII** in die *Verb. IX* über. (Helv. chim. Acta 28. 690—700. 15/6. 1945. Fribourg, Schweiz, Univ., Chem. Inst.) 282.3012

Henri de Diesbach und Charles Fässler, *Indirubin und Indileucin*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) 1. Unters. über das Reaktionsvermögen folgender Indirubinderivv.: 5-Brom-, 5.7-Dibrom-, 1-Methyl-, 1-Phenylindirubin. Benzoylieren lassen sich nur die beiden Bromderivv., nicht dagegen die in 1-Stellung substituierten Abkömmlinge, trotzdem auch sie ein akt. H-Atom enthalten. Mit Hydrazin ergibt keines der Derivv. in nennenswerter Menge ein definiertes Reaktionsprodukt. Wie Indirubin selbst liefern auch die bromierten Indirubine mit Dimethylanilin in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> Substanzen, denen Vff. die Formeln **III**



XIII



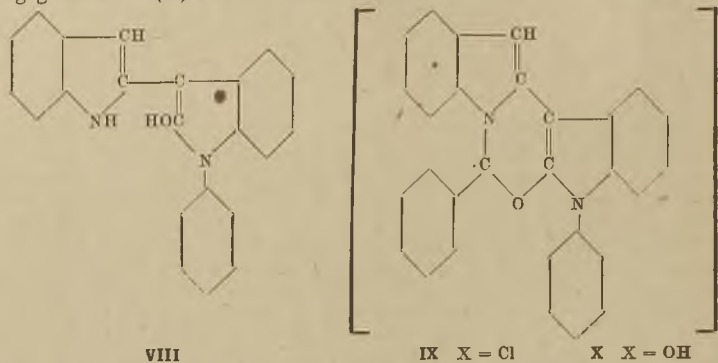
V X = Cl; VI X = Br

III X = Br, Y = H;

IV X = Y = Br



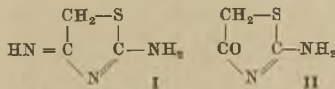
u. IV zuschreiben. Ähnliche Verbb. (V u. VI) wurden aus Dichlor- u. Dibromindigo erhalten. Die in 1-Stellung substituierten Indirubine bleiben erwartungsgemäß bei dieser Umsetzung unverändert. Von allen vier untersuchten Indirubinderiv. geht nur die 1-Phenylverb. in ein Deriv. des Indileucins (VIII) über. Durch Alkali bei höherer Temp. wird VIII in ein Diindol unbekannter Konst. u. 1-Phenyldioindol gespalten. Mit Benzoylchlorid reagiert VIII unter Bldg. eines Metoxazinderiv., das als hellgelbes Chlorid (IX) u. orangefelbe Base (X) isoliert wurde.



Versuche: 1-Benzoyl-5-bromindirubin,  $C_{23}H_{13}O_3N_2Br$ , aus dem Farbstoff durch Kochen mit Benzoylchlorid, aus Essigsäure rotbraune Krystalle, F. 271°. — 1-Benzoyl-5,7-dibromindirubin,  $C_{23}H_{12}O_3N_2Br_2$ , aus Nitrobenzol rotbraune Krystalle, F. 285—286°. — Kondensationsprod. aus 5-Bromindirubin u. Dimethylanilin (III),  $C_{35}H_{29}ON_4Br$ , aus den Komponenten durch 4std. Erhitzen mit  $AlCl_3$  auf 90—100°, aus Chlorbenzol hellgelbe Krystalle, F. 298—299°. — Prod. aus 5,7-Dibromindirubin u. Dimethylanilin (IV),  $C_{32}H_{25}ON_4Br_2$ , aus Chlorbenzol hellgelbe Krystalle, F. 305°. — V,  $C_{29}H_{23}ON_4Cl_2$ , aus 5,5'-Dichlorindigo u. Dimethylanilin, orangefelbe Krystalle, F. 311°. — VI,  $C_{32}H_{28}ON_4Br_2$ , aus 5,5'-Dibromindigo u. Dimethylanilin, Ausbeute 30—40%, aus Chlorbenzol orangefelbe Krystalle, F. 281°. — 1-Phenylindileucin (VIII),  $C_{22}H_{16}ON_2$ , aus 1-Phenylindirubin durch Red. mit Zn-Staub u. konz. HCl in sd. Eisessig, Ausbeute 40%, aus Aceton, F. 186°. — Chlorid IX,  $C_{29}H_{19}ON_4Cl$ , aus VIII durch Kochen mit Benzoylchlorid, aus HCl-haltigem A., F. 317°; Base X,  $C_{29}H_{20}O_2N_2$ , aus IX mit alkoh. Alkali, aus Xylol oder Chlorbenzol, F. 307°. (Helv. chim. Acta 28, 1387—91.)

180.3012

A. H. Land, Carl Ziegler und James M. Sprague, *Abkömmlinge des Sulfathiazols*. Durch Einw. von N-Acetylsulfanilylchlorid auf 4-Aminoalkyl-2-aminothiazole oder 4-Alkylmercaptoalkyl-2-aminothiazole, deren Darst. in der Literatur bereits beschrieben ist, erhält man die entsprechenden 2-Sulfanilamidoverbb. in Form ihrer Acetylderiv., die mit HCl oder NaOH verseift werden. Verss., auf dem gleichen Wege zum 2,4-Disulfanilamidothiazol zu gelangen, waren erfolglos. Das für diese Kondensation als Ausgangsmaterial erforderliche 2,4-Diaminothiazol wurde aus Thioharnstoff u. Chloracetonitril gewonnen. Es reagiert meist in Form eines Aminimins gemäß der Formel I, wird zu einem Aminothiazol der Formel II hydrolysiert u. liefert mit N-Acetylsulfanilylchlorid nur schwarze amorphe Produkte. — Die antibakterielle Wrkg. der Verbb. wurde durch orale Verabfolgung bei infizierten Mäusen geprüft. Sie ist erheblich geringer als die des unsubstituierten oder in 4-Stellung methylierten Sulfathiazols.



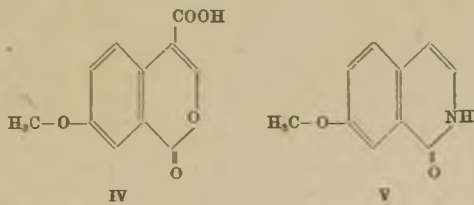
Versuche: Die Darst. der Verbb. erfolgte, wenn nicht anders angegeben, nach der eingangs erwähnten Methode. 2-Sulfanilamido-4-piperidinomethylthiazol,  $C_{15}H_{20}O_2N_4S_2$ , F. 209,5—210,5 Zers. (Acetylderivat-Hydrochlorid, F. 253—255° Zers.). — 2-Sulfanilamido-4-[2-dimethylaminoäthyl]-thiazol,  $C_{13}H_{18}O_2N_4S_2$ , F. 179—180° (Halbhydrat, F. 164—165° Zers.; Acetylderivat-Hydrobromid, gelbe Nadeln, F. 230—231° Zers.). — 2-p-Nitrobenzolsulfonamido-4-dimethylaminomethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazol,  $C_{16}H_{20}O_4N_4S_2$  (Hydrochlorid, gelb, F. 237—238° Zers.). — 2-Sulfanilamido-4-dimethylaminomethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazol,  $C_{16}H_{22}O_2N_4S_2$  (Monohydrat, F. 156—158° Zers.; Dihydrochlorid, F. 214—216° Zers.; Acetylderivat-Hydrochloridmonohydrat, F. 226—228° Zers.). — 2-Sulfanilamido-4-piperidinomethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazol,  $C_{19}H_{26}O_2N_4S_2$ , F. 189—190° Zers. (Acetylderivat-Hydrochloridhydrat, hellgelb, F. 160° Zers.). — 2-Sulfanilamido-4-methylmercaptoethylthiazol,  $C_{11}H_{13}O_2N_3S_2$ , F. 138—139°

(Acetylderiv., weiß, F. 216—218°). — 2-Sulfanilamido-4-äthylmercaptomethylthiazol, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, weiße Platten, F. 149—150° (Acetylderiv., weiß, F. 208—210°). — 2-Sulfanilamido-4-carboxymethylmercaptomethylthiazol, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 158—160° (Acetylderiv., weiß, F. 208—210° Zers.: Äthylester, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 114—115°). — 2-Sulfanilamido-4-oxymethylthiazol, aus N<sup>4</sup>-Acetylsulfanylthioharnstoff u. α,γ-Dichloraceton nebst anschließender Hydrolyse, F. 200—201° Zersetzung. — 2-Amino-4-imino-2-thiazolin der Formel I, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, aus Thioharnstoff u. Chloracetonitril in Ggw. von A. oder durch Erwärmen von S-Cyanmethylisothioharnstoff mit A. (Hydrochlorid schmilzt nicht bis 350°; Pikrat schm. nicht bis 350°). — 2-Amino-4-hiazolon der Formel II, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ON<sub>2</sub>S, durch Hydrolyse des vorigen mit verd. HCl (Hydrochlorid schm. nicht bis 350°). (J. org. Chemistry 11. 617—23. Sept. 1946. Glenolden, Pa., Med. Res. Div., Sharp and Dohme Inc.)

132.3137

Herbert E. Ungnade, Dorothy V. Nightingale und Herbert E. French, Die Herstellung von 7-Methoxy-1-isochinolon. Aus Homophthalsäure wird auf dem Wege über die Nitro- u. Aminoverb. 4-Oxyhomophthalsäure (I) hergestellt, aus der 4-Methoxyhomophthalsäure-dimethylester (II) entweder in einem Zuge oder durch aufeinanderfolgende Verätherung u. Veresterung gewonnen wird. Nach dem Verf. von DIEKMANN u. MEISER (Ber. dtsh. chem. Ges. 41. [1908.] 3253) läßt sich II mit Methylformiat in eine Oxymethylenverb. umwandeln, aus der durch Ringschluß 7-Methoxyisocumarin-4-carbonsäuremethylester (III) erhältlich ist. Mit HCl u. Essigsäure wird III zur freien Säure (IV) verseift. Bei der Einw. von NH<sub>3</sub> auf III erfolgt Ersatz des Ringsauerstoffs durch NH unter Entstehung von 7-Methoxy-1-isochinolon-4-carbonsäuremethylester. Letzterer liefert bei saurer Verseifung die freie Säure. Diese läßt sich aber nicht entcarboxylieren. Zur Darst. von 7-Methoxy-1-isochinolon (V) muß vielmehr IV mit NH<sub>3</sub> erhitzt werden, wobei nicht nur O gegen NH ausgetauscht, sondern gleichzeitig auch die Carboxylgruppe abgespalten wird.

Versuche: 4-Nitrohomophthalsäure, durch Nitrieren von Homophthalsäure mit rauchender HNO<sub>3</sub>, F. 222—225° Zers. — 4-Aminohomophthalsäure, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, durch Red. der vorigen mit RANEY-Ni u. Methanol, schm. nicht unter 300°. — 4-Oxyhomophthalsäure (I), aus der vorigen über die Diazoverb., Krystalle aus Ameisensäure, F. 214—215° Zers. (unrein). — 4-Methoxyhomophthalsäure, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, aus I u. Dimethylsulfat in Ggw. von verd. NaOH, Krystalle aus W., F. 185—186°. — 4-Methoxyhomophthalsäuredimethylester (II), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, aus I u. Dimethylsulfat in Ggw. von konz. NaOH, F. 53—54°. — 4-Methoxyhomophthalsäurediäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, durch Veresterung von I-Methyläther mit A., Fl., Kp. 0,700/0,110°; daneben entsteht eine in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lösl. Verb. vom F. 95—97°. — 7-Methoxyisocumarin-4-carbonsäuremethylester (III), C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, durch Kondensation von II mit Methylformiat in Ggw. von Na u. Ae. u. Cyclisieren durch Erhitzen, Krystalle aus Methanol, F. 124—125°. Daraus 7-Methoxyisocumarin-4-carbonsäure (IV), C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>, Krystalle aus Essigsäure, F. 254,5—255°. — 7-Methoxy-1-isochinolon-4-carbonsäure-methylester, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, aus III u. NH<sub>3</sub>, Krystalle aus Methanol, F. 223—223,5°. Daraus 7-Methoxy-1-isochinolon-4-carbonsäure, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, Krystalle aus verd. Essigsäure, F. 345° Zers. — 7-Methoxy-1-isochinolon (V), C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N, durch 1std. Kochen von IV mit NH<sub>3</sub>, Krystalle aus Bzl., F. 207—207,5°. (J. org. Chemistry 10. 533—36. Nov. 1945. Columbia, Mo., Univ. of Missouri.)

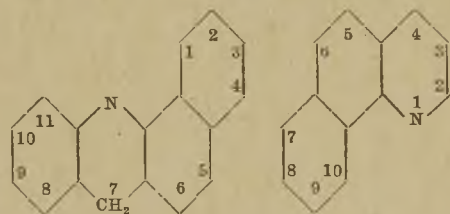


G. Bryant Bachman und John W. Wetzel, Verbindungen von pharmazeutischem Interesse aus 4-Methoxy-1-naphthylamin. Bei der Kondensation von 4-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1-naphthylamin (I), das durch Hydrierung des nichthydrierten Prod. gewonnen wird, mit 2.4-Dichlorbenzoesäure entsteht 4-Chlor-N-[4-methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1-naphthyl]-anthranilsäure, die beim Kochen mit POCl<sub>3</sub> zu 7.10-Dichlor-5-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrobenz-(c)-acridin cyclisiert wird. Läßt man auf diese Verb. Phenol u. 5-Diäthylamino-2-pentylamin einwirken, so wird das in 7-Stellung befindliche Cl-Atom gegen die Phenoxy- u. die 5-Diäthylamino-2-pentylaminogruppe ausgetauscht. — Verwendung man als Ausgangsstoff für die angegebenen Rkk. das nichthydrierte 4-Methoxy-1-naphthylamin, so werden die entsprechenden nichthydrierten Verb. erhalten. — Zur Herst. von Methoxytetrahydrobenzochinolinderiv. hat sich die SKRAUPsche Synth. wegen zu geringer Ausbeuten als unvorteilhaft erwiesen. Folgender Weg führt zum Ziel: Man kondensiert I mit Na-Äthyläthoxalylacetat u. cyclisiert den gebildeten Bernstein-säureester zum 2-Carbäthoxy-4-oxy-6-methoxy-7.8.9.10-tetrahydrobenzo-(h)-chinolin. Um



zu pharmazeut. interessanten Prodd. zu gelangen, wurde dann verseift, die CO<sub>2</sub>-Gruppe abgespalten, die OH-Gruppe durch Cl ersetzt u. das Cl gegen die 3-Diäthylaminopropylaminogruppe ausgetauscht. — Die analogen Rkk. lassen sich mit den nichthydrierten Verbb. bzw. mit denjenigen Verbb. ausführen, die statt der Carbäthoxygruppe eine Methylgruppe enthalten. — Von den dargestellten Prodd. hat sich nur das 4-[3-Diäthylaminopropylamino]-6-methoxybenzo-(h)-chinolindihydrochlorid als wirksam gegen Malaria erwiesen. — (Bei den Acridin- u. Chinolinabkömmlingen wurde die Zählung nach dem untenstehenden Schema vorgenommen.)

Versuche: 4-Acetamino-1-methoxy-5.6.7.8-tetrahydronaphthalin, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, durch katalyt. Druckhydrierung von 4-Acetamino-1-methoxynaphthalin bei 130–140°, weiß, F. 188–189°. — 4-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1-naphthylamin (I), C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ON, durch Verseifung des vorigen mit alkoh. HCl, F. 61° (Hydrochlorid, F. 250–253° Zers.). — 7.10-Dichlor-5-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrobenz-(c)-acridin, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ONCl<sub>2</sub>, durch Kondensation des vorigen mit 2.4-Dichlorbenzoesäure in Ggw. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Cu-Pulver u. Cyclisierung des Reaktionsprod. mit POCl<sub>3</sub>, gelb, F. 190–191°. — 10-Chlor-5-methoxy-7-phenoxy-1.2.3.4-tetrahydrobenz-(c)-acridin, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NCl, durch Einw. von Phenol u. 5-Diäthylamino-2-pentylamin auf das vorige, gelb, F. 193–195°. — 10-Chlor-7-[5-diäthylamino-2-pentylamino]-5-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrobenz-(c)-acridindihydrochlorid, C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·2HCl, bei der vorigen Rk., gelb, F. 247–250°. — Analog die entsprechenden nichthydrierten Verbindungen: 7.10-Dichlor-5-methoxybenz-(c)-acridin, C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>ONCl<sub>2</sub>, dunkel, F. 199 bis 200°; 10-Chlor-5-methoxy-7-phenoxybenz-(c)-acridin, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NCl, gelb, F. 182 bis 183°; 10-Chlor-7-[5-diäthylamino-2-pentylamino]-5-methoxybenz-(c)-acridindihydrochlorid, C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·2HCl, gelb, F. 233–235° Zersetzung. — 6-Oxy-7.8.9.10-tetrahydrobenzo-(h)-chinolin, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ON, aus 4-Acetamino-5.6.7.8-tetrahydro-1-naphthol nach der SKRAUP'schen Meth., weiße Platten, F. 257–258° (Hydrochlorid, F. 270–272° Zers.). — Diäthyl-2-[4-methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1-naphthylimino]-succinat, C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N, aus I u. N-Äthyläthoxyacetat, braun, F. 54°. — 2-Carbäthoxy-4-oxy-6-methoxy-7.8.9.10-tetrahydrobenzo-(h)-chinolin, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, durch Erhitzen des vorigen in Mineralöl auf 250°, weiß, F. 212–214°. — 2-Carboxy-4-oxy-6-methoxy-7.8.9.10-tetrahydrobenzo-(h)-chinolin, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, durch Verseifen des vorigen mit NaOH, weiß, F. 263–264° Zersetzung. — 4-Oxy-6-methoxy-7.8.9.10-tetrahydrobenzo-(h)-chinolin, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, durch Erhitzen des vorigen auf 250° in Ggw. von Cu-Chromit, weiß, F. 257–258°. — 4-Chlor-6-methoxy-7.8.9.10-tetrahydrobenzo-(h)-chinolin, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ONCl, durch Erhitzen des vorigen mit POCl<sub>3</sub>, weiß, F. 107°.



4-[3-Diäthylaminopropylamino]-6-methoxy-7.8.9.10-tetrahydrobenzo-(h)-chinolindihydrochlorid, C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>ON<sub>3</sub>·2HCl, durch 8std. Kochen des vorigen mit 3-Diäthylaminopropylamin, gelb, F. 252 bis 254° Zersetzung. — Analog die entsprechenden nichthydrierten Verbb.: Diäthyl-2-[4-methoxy-1-naphthylimino]-succinat, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N, gelb, F. 77°; 2-Carbäthoxy-4-oxy-6-methoxybenzo-(h)-chinolin, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, gelb, F. 180–181°. — 2-Carboxy-4-oxy-6-methoxybenzo-(h)-chinolin, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, gelb, F. 253–255°; 4-Oxy-6-methoxybenzo-(h)-chinolin, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, weiß, F. 269–270°; 4-Chlor-6-methoxybenzo-(h)-chinolin, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ONCl, gelb, F. 101–102°; 4-[3-Diäthylaminopropylamino]-6-methoxybenzo-(h)-chinolindihydrochlorid, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>ON<sub>3</sub>·2HCl, gelb, F. 246 bis 248° Zersetzung. — Äthyl-3-[4-methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-1-naphthylamino]-crotonat, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N, aus I u. Acetessigester, weiß, F. 81–82°; daraus 4-Oxy-6-methoxy-2-methyl-7.8.9.10-tetrahydrobenzo-(h)-chinolin, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, weiß, F. 273°; daraus 4-Chlor-6-methoxy-2-methyl-7.8.9.10-tetrahydrobenzo-(h)-chinolin, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ONCl, weiß, F. 104–105°. (J. org. Chemistry 11. 454–62. Sept. 1946. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) 132.3425

V. Prelog, L. Frenkiel und S. Szpifogel, *Synthese eines 11-Azaperhydrofluorens*. Vff. beschreiben Darst. u. Eig. von  $\alpha$ -(Cyclohexylmethyl)-piperidin (V) u. verschied. seiner Derivate. Die Rkk. führten sie schließlich zu einer Synth. eines 11-Azaperhydrofluorens (XV). V entsteht auf folgendem Wege: Aus Li- $\alpha$ -Picolin u. Cyclohexylbromid wird  $\alpha$ -(Cyclohexylmethyl)-pyridin erhalten, das mit Na u. A. zu V red. werden kann. Auch aus Li- $\alpha$ -Picolin u. Cyclohexanon, Red. der entstehenden Oxyverb. zum Piperinderiv., Wasserabspaltung u. katalyt. Hydrierung kann V erhalten werden. Eine Synth. von XV durch Behandlung des N-Bromamins von V mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (nach Ber. dtisch. chem. Ges. 69. [1936.] 1802; C. 1936. II. 1551) konnte nicht erreicht werden. Auch aus den stereoisomeren  $\alpha$ -(2-Bromcyclohexyl)-methylpiperidinen (VIII) konnte XV durch Behandlung mit verd. Alkalien nicht erhalten werden. Vielmehr entstand dabei  $\alpha$ -(1-Cyclo-

*hexenylmethyl*-piperidin (IV). Die VIII entsprechenden Oxyverb. VII erhielten Vff. durch Rk. von Li- $\alpha$ -picolin mit Cyclohexenoxyd u. Red. mit Na u. Alkohol. Im Gegensatz zu der gleichen Rk. von Organo-Mg-Verb. mit Cyclohexenoxyd tritt hierbei keine Ringverengerung unter Bldg. von Cyclopentylcarbinolen ein. Die Oxyverb. VII fassen Vff. als trans-Verb. in bezug auf den Cyclo-hexanring auf, in Analogie zu den sonst aus Cyclohexenoxyd unter Ringöffnung entstehenden Stoffen. Bei der Rk. VII—VIII tritt sehr wahrscheinlich WALDENsche Umkehrung ein, das entstehende cis-Deriv. spaltet daher leicht HBr im Ring unter Bldg. von IV ab. — XV konnten Vff. schließlich erhalten durch Oxidation des N-Carbobenzoxyderiv. von VII (XIII) zu dem entsprechenden N-Carbobenzoxyketon XIV u. dessen katalyt. Hydrier. unter Hydrogenolyse des Carbobenzoxyrestes. Bei dem XIII entsprechenden N-Benzoylderiv. (IX) entstanden bei der Oxidation 2 neutrale N-Benzoyl- $\alpha$ -(2-oxocyclohexyl)-methylpiperidine, die unter dem Einfl. von Säuren u. Alkalien in Gleichgewichtsgemische übergehen. Es handelt sich dabei nach Ansicht der Vff. um Diastereomere, welche wegen des am C-Atom 1 des Cyclohexanrings sitzenden beweglichen H-Atoms leicht isomerisierbar sind.

Versuche: Li- $\alpha$ -Picolin, aus  $\alpha$ -Picolin u. Phenyl-Li. —  $\alpha$ -(Cyclohexylmethyl)-pyridin (I), C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N, aus Li- $\alpha$ -Picolin u. Cyclohexylbromid am Rückfluß, Öl, Kp.<sub>12</sub> 126 bis 134°; Pikrolonat, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, aus Methanol, F. 147—148°. —  $\alpha$ -(1-Oxycyclohexyl)-methylpyridin, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ON (II), aus Li-Picolin u. Cyclohexanon, aus PAe.-Blättchen, F. 48°, Kp.<sub>0,1</sub> 105—110°; Pikrolonat, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, aus A., F. 190° Zers. —  $\alpha$ -[(1-Oxycyclohexyl)-methyl]-piperidin, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>ON (III), aus II durch Red. mit Na u. A., aus PAe., F. 112,5 bis 113,5°, Kp.<sub>0,1</sub> 100°. —  $\alpha$ -( $\Delta^1$ -Cyclohexenylmethyl)-piperidin, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N (IV), aus III u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Bzl., Kp.<sub>0,1</sub> 68°; Pikrolonat, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, aus Methanol, F. 222,5°. —  $\alpha$ -(Cyclohexylmethyl)-piperidin (V), aus IV durch Hydrierung in Ggw. von PtO<sub>2</sub> in A. oder aus I durch Red. mit Na u. A., Pikrolonat, C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, aus Methanol, F. 184°. —  $\alpha$ -[(2-Oxycyclohexyl)-methyl]-pyridin, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ON (VI), aus Li- $\alpha$ -Picolin u. Cyclohexenoxyd, Kp.<sub>0,6</sub> 125°; Pikrolonat, aus Essigester, F. 172—174°. —  $\alpha$ -[(2-Oxycyclohexyl)-methyl]-piperidin A, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>ON (VII A), durch Red. von VI mit Na u. A. u. Chromatographieren an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zuerst eluiert mit Bzl., aus Essigester, F. 84,5—85°; Hydrobromid, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>ONBr, aus Methanol-Aceton, F. 156—158°; Pikrolonat, C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, aus Essigester, F. 204—205°. —  $\alpha$ -[(2-Oxycyclohexyl)-methyl]-piperidin B, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>ON (VII B), aus dem Chromatogramm später mit Methanol eluiert, aus Essigester, F. 141,5—142°; Pikrolonat, C<sub>22</sub>H<sub>31</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, aus Essigester, F. 216—217°. —  $\alpha$ -[(2-Bromcyclohexyl)-methyl]-piperidinhydrobromid A, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>NBr<sub>2</sub> (VIII A), aus VIIA u. HBr im Einschlußrohr, aus Methanol-Aceton-Ae. F. 203°. —  $\alpha$ -[(2-Bromcyclohexyl)-methyl]-piperidinhydrobromid B, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>NBr<sub>2</sub> (VIII B), analog zu VIIA aus VII B, F. 178°. — Durch Behandlung von VIIIA u. B mit wss. Alkalien entstand IV, D<sub>4</sub><sup>24,5</sup> = 0,9382; n<sub>D</sub><sup>24,5</sup> = 1,4933; Hydrochlorid, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>NCl, F. 204,5 bis 206,5°; Pikrat, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, Zers. 170°. — N-Benzoyl- $\alpha$ -[(2-oxocyclohexyl)-methyl]-piperidin A, C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N (IX), aus VIIA u. Benzoylchlorid, Kp.<sub>0,1</sub> 200—225°; O-Benzoyl-deriv. von VIIA, aus IX durch Kochen mit Eisessig-Salzsäure, Pikrolonat, C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub> (X), aus Essigester gelbe Krystalle, F. 201°. — N-Benzoyl- $\alpha$ -[(2-oxocyclohexyl)-methyl]-piperidin A (XI), aus IX mit CrO<sub>3</sub> u. Eisessig bei Zimmertemp. u. fraktionierte Krystallisation aus PAe., F. 125°; Oxim, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 166—168°. — N-Benzoyl- $\alpha$ -[(2-oxocyclohexyl)-methyl]-piperidin B, C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, neben der vorigen Verb. bei der Oxidation von VIIA, aus Ae., F. 79,5°, Oxim ölig. —  $\alpha$ -[(2-Hexahydrobenzoxycyclohexyl)-methyl]-piperidin (XII), durch Hydrierung von XI in Eisessig bei Ggw. von PtO<sub>2</sub>; Pikrolonat, C<sub>29</sub>H<sub>41</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, aus Essigester, F. 198,5°; Pikrat, C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>, aus Essigester, F. 178°. — N-Carbobenzoxy- $\alpha$ -[(2-oxocyclohexyl)-methyl]-piperidin (XIII), aus VIIA, Carbobenzoxychlorid u. MgO unter Eiskühlung, gelbes Öl. — N-Carbobenzoxy- $\alpha$ -[(2-oxocyclohexyl)-methyl]-piperidin (XIV), aus XIII durch Oxidation mit CrO<sub>3</sub> u. Eisessig bei Zimmertemp. — 11-Azaperhydrofluoren, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N (XV), aus XIV durch Hydrierung in Ggw. von PtO<sub>2</sub> in Eisessig, Öl, Kp.<sub>12</sub> 110 bis 120°, D<sub>4</sub><sup>22</sup> = 0,941, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4932; Pikrat, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, aus Methanol, F. 209°; Piko-



lonat, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, aus Chlf.-Essigester, F. 197,5°. — Analog dargestellte Cyclopentyl- bzw. Cycloheptylderiv.:  $\alpha$ -(Cyclopentylmethyl)pyridin, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N, Öl, Kp.<sub>12</sub> 109—110°. —  $\alpha$ -[(1-Oxycyclopentyl)-methyl]-pyridin, Pikrolonat, C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, aus Methanol, F. 132 bis 134°;  $\alpha$ -[(1-Oxycycloheptyl)-methyl]-piperidin, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON, aus PAe., F. 81,5—83°. —  $\alpha$ -(Cycloheptylmethyl)-piperidin, Öl, Kp.<sub>12</sub> 103—104°.

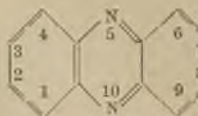


$C_{13}H_{19}N$ , Öl, Kp.<sub>12</sub> 130°. —  $\alpha$ -[(1-Oxycycloheptyl)-methyl]-pyridin, Pikrolonat,  $C_{23}H_{27}O_6N_5$ , F. 203—204°. —  $\alpha$ -[(1-Oxycycloheptyl)-methyl]-piperidin,  $C_{13}H_{25}ON$ , F. 99—100°. —  $\alpha$ -(Cycloheptylmethyl)-piperidin,  $C_{13}H_{25}N$ , Kp.<sub>13</sub> 145°. (Helv. chim. Acta 29, 484—95 15/3. 1946. Zürich, TH.) 218.3432

Dorothea Heyl und Arthur C. Cope, *Vinylalkylmalonester und Barbitursäuren*. Vff. beschreiben brauchbare Darstellungsmethoden für eine Reihe von Vinylalkylmalonsäureestern u. Barbitursäuren, deren Synth. bisher nur schwierig durchführbar war. Hierfür wurden die Methoden zur Darst. von *Vinyläthylmalonsäurediäthylester* (COPE u. McELVAIR, J. Amer. chem. Soc. 54, [1932] 4311) modifiziert. Die angewandten Rkk. bestehen zunächst in der Alkylierung von Monoalkylmalonestern mit symm. Dibromäthylen zu  $[\beta$ -Bromvinyl]-alkylmalonestern, welche dann zu den Vinylalkylmalonestern dehalogeniert werden. Die Enthaloogenierung wird zweckmäßig durch Erhitzen mit Zn-Staub u. Acetamid durchgeführt, dessen hoher Kp. das Arbeiten bei gewöhnlichem Druck gestattet. Die entsprechenden Barbitursäuren wurden erhalten durch Kondensation der Vinylalkylmalonester mit Guanidin an Stelle von Harnstoff, ohne Isolierung der Diiminverbindungen. *Vinyläthylmalonsäurediäthylester*,  $CH_2=CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ , lagert sich beim Erhitzen auf 170° zu *4-Pentenylidenmalonsäurediäthylester*,  $CH_2=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH=C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ , um, dessen Struktur durch Hydrierung zu *n-Amylmalonsäurediäthylester* bewiesen wurde. Die Ergebnisse der pharmakol. Prüfung der 3 Vinyläthylbarbitursäuren sind in einer Tabelle verzeichnet. Die Vinylderiv. erwiesen sich etwas unwirksamer als ihre Isomeren 5-Äthyl-5-substituierte Vinylbarbitursäuren.

Versuche:  $\alpha$ -Butyl- $\alpha$ -carbäthoxy- $\beta$ -äthoxy- $\gamma$ -butyrolacton (I),  $C_{13}H_{22}O_5$ , durch Umsetzung von Na in A. mit Butylmalonsäurediäthylester u. Behandeln bei  $-10^\circ$  mit  $\beta$ -Dibromäthyläthyläther, Ausbeute 56%, Kp.<sub>2</sub> 129—130°,  $n_D^{25} = 1,4459$ ,  $D_{25}^{25} = 1,0579$ . 27% des angewandten Butylmalonesters werden zurückgewonnen. —  $\alpha$ -Äthoxy- $\beta$ -chloräthyl-butylmalonsäurediäthylester,  $C_{15}H_{27}O_5Cl$ , durch Zugabe von  $\beta$ -Dichloräthyläthyläther zu Na-Butylmalonester in A. unter Köhlen auf  $-10^\circ$  u. 12std. Rühren bei  $0^\circ$ , Ausbeute 68%, Kp.<sub>2</sub> 119°,  $n_D^{25} = 1,4448$ ,  $D_{25}^{25} = 1,0573$ . —  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -carbäthoxy- $\beta$ -äthoxy- $\gamma$ -butyrolacton,  $C_{11}H_{18}O_5$ , Kp.<sub>85</sub> 149,5°,  $n_D^{25} = 1,4443$ ,  $D_{25}^{25} = 1,1022$ . — *1-Methylbutylmalonsäuredinitril*,  $C_8H_{12}N_2$ , durch Schütteln von 1-Methylbutylidenmalonsäuredinitril in A. mit Pd-Tierkohle bei einem H-Druck von 1—2 at, Kp.<sub>8</sub> 99—100°,  $n_D^{25} = 1,4324$ ,  $D_{25}^{25} = 0,9086$ . — *5-n-Butyl-5-[ $\alpha$ -äthoxy- $\beta$ -oxyäthyl]-barbitursäure* (II),  $C_{12}H_{20}O_5N_2$ , Harnstoff u. I wurden mit einer Lsg. von  $NaOC_2H_5$  in A. 17 Std. unter Rückfluß erhitzt, Krystalle aus Bzl.-Pentan, F. 127—127,5°. — *5-n-Butyl-5-[ $\alpha$ -äthoxy- $\beta$ -chloräthyl]-barbitursäure* (VI),  $C_{12}H_{19}O_5N_2Cl$ , aus II in Pyridin u.  $CCl_4$  mit  $SOCl_2$  durch 1std. Erhitzen auf 75°, F. 158,3—159° aus Benzol. — *5-n-Butyl-5-[ $\alpha$ -äthoxy- $\beta$ -bromäthyl]-barbitursäure*,  $C_{12}H_{19}O_5N_2Br$ , analog mit  $SOBr_2$ , F. 166—167° aus Benzol. — *Vinyläthylmalonsäurediäthylester*, durch 3std. Erhitzen von  $[\beta$ -Bromvinyl]-äthylmalonsäureäthylester, Acetamid u. Zn-Staub auf 180° unter Rühren sowie Zugabe v. Ae. u. 20% ig. HCl, Ausbeute 71%, Kp.<sub>22</sub> 117,5—118°,  $n_D^{25} = 1,4318$ ,  $D_{25}^{25} = 0,9997$ . — *5-Vinyl-5-äthylbarbitursäure*,  $C_8H_{10}O_3N_2$ , Zufügen von Guanidincarbonat u. Na in A. nach 15minütig. Kochen zu Vinyläthylmalonsäurediäthylester u. 5std. Kochen, Entfernung des A. im Vakuum, Zugabe von HCl (1:1) u. 3std. Kochen, Krystalle aus Bzl., F. 172,5—173°, Ausbeute 29%. Identifizierung als *5,5-Diäthylbarbitursäure* nach Hydrierung, F. 186—187°. — ( $\beta$ -Bromvinyl)-isoamylmalonsäurediäthylester,  $C_{14}H_{23}O_4Br$ , durch Kochen von Na-Isoamylmalonsäurediäthylester in Ae. mit symm. Dibromäthylen, Kp.<sub>11</sub> 158°,  $n_D^{25} = 1,4628$ ,  $D_{25}^{25} = 1,1926$ . — *Vinylisoamylmalonsäurediäthylester*,  $C_{14}H_{23}O_4$ , Kp.<sub>10</sub> 125—126°,  $n_D^{25} = 1,4358$ ,  $D_{25}^{25} = 0,9643$ . — *5-Vinyl-5-isoamylbarbitursäure*,  $C_{11}H_{16}O_3N_2$ , Krystalle aus Bzl., F. 129,5—130°. — ( $\beta$ -Bromvinyl)-butylmalonsäurediäthylester,  $C_{13}H_{21}O_4Br$ , Kp.<sub>10</sub> 149°,  $n_D^{25} = 1,4638$ ,  $D_{25}^{25} = 1,2184$ . — *Vinylbutylmalonsäurediäthylester*,  $C_{13}H_{21}O_4$ , Kp.<sub>9</sub> 116 bis 117°,  $n_D^{25} = 1,4352$ ,  $D_{25}^{25} = 0,9758$ . — *5-Vinyl-5-butylbarbitursäure* (XVII),  $C_{10}H_{14}O_3N_2$ , F. 84—85°. — ( $\beta$ -Bromvinyl)-allylmalonsäurediäthylester,  $C_{12}H_{17}O_4Br$ , Kp.<sub>2</sub> 101°,  $n_D^{25} = 1,4751$ ,  $D_{25}^{25} = 1,2764$ . (J. Amer. chem. Soc. 65, 669—73. April 1943. New York, N. Y., Bryn Mawr Coll.) 170.3522

Robert C. Elderfield, Walter J. Gensler und Oskar Birstein, *Herstellung von 1-Aminophenazinen und ihre Umwandlung in wirksame Mittel gegen Malaria*. Die durch Red. von substituierten 2,2',6'-Trinitrodiphenylaminen erhältlichen Triaminoverbb. lassen sich durch Oxydation zu Deriv. des 1-Aminophenazins cyclisieren. Ersetzt man in diesen Erzeugnissen ein H-Atom der Aminogruppe durch einen Arylsulfonylrest, dann das zweite H-Atom durch einen Diäthylaminopropylrest u. spaltet den Arylsulfonylrest wieder ab, so entstehen 1-(3-Diäthylaminopropylamino)-phenazine. Dargestellt wurden das 3-Methoxy-, das 3-Methoxy-7-chlor- u. das



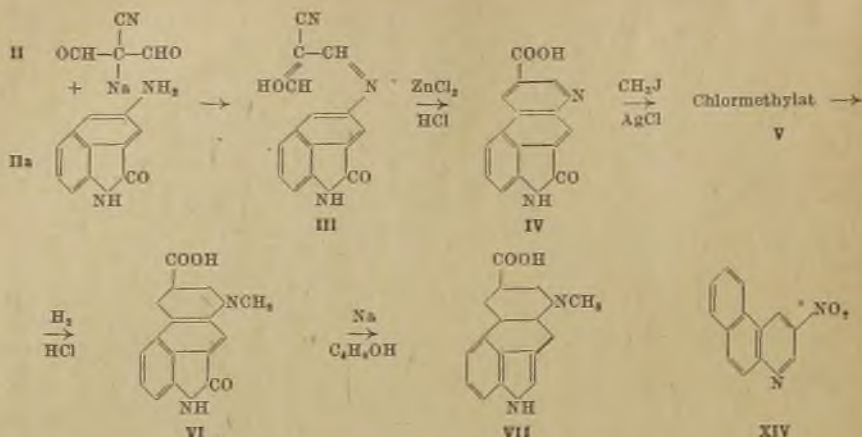
3-Chlorderivat. — Die Zählung wurde nach dem obenst. Schema vorgenommen. — Über die Wirksamkeit der Prodd. gegen Malaria finden sich keine näheren Angaben.

Versuche: (Alle FF. sind korr.) 3,5-Dinitro-4-aminoanisol (I), durch Nitrieren von 3-Nitro-4-aminoanisol, F. 161—163°. — 2,2',6-Trinitro-4-methoxydiphenylamin, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, durch 1/4 std. Erhitzen von I mit o-Bromnitrobenzol in Ggw. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cu-Pulver u. feuchtem Nitrobenzol auf 210°, orangefarbige Nadeln aus A.—Dioxan, F. 209 bis 211°, wird bei 160° gelb. — 2,2',6-Triamino-4-methoxydiphenylamin, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>4</sub>, durch Hydrierung des vorigen in Ggw. von Pt-Oxyd u. A., Nadeln aus A., F. 163—170° (Tetraacetylderiv., C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, Platten, F. 245—247°). — 1-Amino-3-methoxyphenazin, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>, durch Behandlung des vorigen mit FeCl<sub>3</sub> in Ggw. von HCl, rötliche Nadeln aus Heptan, F. 174—175° (Hydrochlorid, blaue Krystalle, F. 220—223°; Acetylderiv., C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln, F. 190—191°). — 1-p-Toluolsulfonamido-3-methoxyphenazin, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S, durch Einw. von p-Toluolsulfonylchlorid auf das Hydrochlorid des vorigen in Ggw. von Pyridin, gelbe Platten aus Dioxan, F. 201—202°. — N-p-Toluolsulfonyl-1-(3-diäthylaminopropylamino)-3-methoxyphenazin, C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S, durch 2std. Erhitzen des K-Salzes des vorigen mit 3-Diäthylaminopropylchlorid in Ggw. von A.; gelbliche Nadeln aus Heptan, F. 112—114°. — 1-(3-Diäthylaminopropylamino)-3-methoxyphenazin, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>4</sub>, durch Hydrolyse des vorigen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, rote Nadeln, F. 41—43° (Dihydrochlorid, blaue Krystalle, F. 193,5—194°, wird in verd. Lsg. rot). — 2,2',6-Trinitro, 4-methoxy-4'-chloridiphenylamin, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>Cl, aus I u. 2-Brom-5-chlornitrobenzol wie oben, gelbe Nadeln aus A.—Dioxan, F. 202—204°. — Daraus 2,2',6-Triamino-4-methoxy-4'-chloridiphenylamin, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>4</sub>Cl, rötliche Platten, F. 137—139°. — Daraus 1-Amino-3-methoxy-7-chlorphenazin, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>3</sub>Cl, rote Nadeln aus Heptan, F. 187—190° (Hydrochlorid, blaue Krystalle, F. 203—205°; Acetylderiv., C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Cl, gelbe Nadeln, F. 199 bis 202°). — Daraus 1-Benzolsulfonamido-3-methoxy-7-chlorphenazin, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>ClS, goldgelbe Platten aus Dioxan, F. 247—250°. — Daraus N-Benzolsulfonyl-1-(3-diäthylaminopropylamino)-3-methoxy-7-chlorphenazin, C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>ClS, Krystalle aus Heptan, F. 148—149°. — Daraus 1-(3-Diäthylaminopropylamino)-3-methoxy-7-chlorphenazin, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>4</sub>Cl (Trihydrochlorid, Dihydrochlorid u. Dihydrochloriddihydrat, FF. 158 bis 160°). — 2,6-Dinitro-4-chloranilin, durch Nitrieren von 2-Nitro-4-chloranilin, gelbe Nadeln, F. 147—148°. — 2,2',6-Trinitro-4-chloridiphenylamin, C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Cl, aus dem vorigen u. o-Bromnitrobenzol wie oben, goldgelbe Nadeln, F. 212—213°. — Daraus 2,2',6-Triamino-4-chloridiphenylamin, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>Cl, farblose Nadeln aus A., F. 183—185° (Tetraacetylderiv., C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl, farblose Platten, F. 222—224°). — Daraus 1-Amino-3-chlorphenazin, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Cl, rote Nadeln aus verd. A. oder Heptan, F. 202—204° (Hydrochlorid, blau; Acetylderiv., C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>3</sub>Cl, gelbe Nadeln, F. 196—197°). — Daraus 1-Benzolsulfonamido-3-chlorphenazin, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>ClS, gelbe Platten aus Dioxan, F. 230—232°. — Daraus N-Benzolsulfonyl-1-(3-diäthylaminopropylamino)-3-chlorphenazin, C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>ClS, Krystalle aus Pae., F. 76—78°. — Daraus 1-(3-Diäthylaminopropylamino)-3-chlorphenazin, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub>Cl, F. 52—54° (Dihydrochlorid, blaue Krystalle, F. 200—203°). (J. org. Chemistry 11, 812—22. Nov. 1946. New York, N. Y., Columbia Univ.) 132.3572

Frederick C. Uhle und Walter A. Jacobs, Die Mutterkornalkaloide. XX. Mitt. Die Synthese der Dihydro-dl-lysergsäure. Eine neue Synthese 3-substituierter Chinoline. (XIX. vgl. JACOBS u. CRAIG, J. biol. Chemistry 145. [1942.] 487. XVIII. vgl. C. 1939. II. 3828.) Chinolin-3-carbonsäuren u. 3-Nitrochinoline lassen sich durch Kondensation von aromat. Aminen mit Na-Cyan (bzw. Nitro-malondialdehyd u. Ringschluß mit ZnCl<sub>2</sub> darstellen. Mit Hilfe dieser neuen Meth. gelingt die Synth. der Dihydro-dl-lysergsäure (VII) auf dem Wege I—VII, mit der ein weiterer Beweis für die Formulierung der Lysergsäure als ungesätt. 6-Methyl-8-ergolincarbonsäure erbracht wird.

Versuche (alle FF. sind Mikro-FF.): Cyanacetal, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N (I), aus Bromacetal, KCN u. NaJ in wss. A. durch 40std. Rückflußkochen, Kp<sub>-14</sub> 99°, D<sub>20</sub><sup>20</sup> = 0,9496, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4155; Ausbeute 14%. — 2-Cyan-2-formyläthylidenanilin, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>, aus I, Äthylformiat u. Na in Ae. u. Umsetzung des gebildeten Na-Cyanmalondialdehyds (II) mit Anilin in verd. HCl, Krystalle aus A., F. 189—190°; Ausbeute 61%. — Cyanmalondialdehyddianil, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>, aus vorst. Verb. u. Anilin in A., gelbe Krystalle aus A., F. 132 bis 133°. — Chinolin-3-carbonsäureamid, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>, aus 2-Cyan-2-formyläthylidenanilin durch Erhitzen mit ZnCl<sub>2</sub> auf 300° u. Ausziehen mit wss. HCl, hexagonale Tafeln aus Bzl., F. 198—199°. — Chinolin-3-carbonsäure, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N, aus 2-Cyan-2-formyläthylidenanilin u. ZnCl<sub>2</sub> (260°), 1std. Rückflußkochen des Reaktionsprod. mit verd. HCl u. Reinigung über das Cu-Salz, Krystalle aus verd. A., F. 273—275°; Ausbeute ca. 5%. — Methyl ester, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, F. 73—74°. — Jodmethylat, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NJ, aus der Säure u. CH<sub>3</sub>J bei 100°, Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH—Ae., F. 247°. — N-Methyltetrahydrochinolinhydrojodid, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NJ, aus vorst. Verb. durch Hydrierung in CH<sub>3</sub>OH mit PtO<sub>2</sub>, Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH—Ae., F. 167

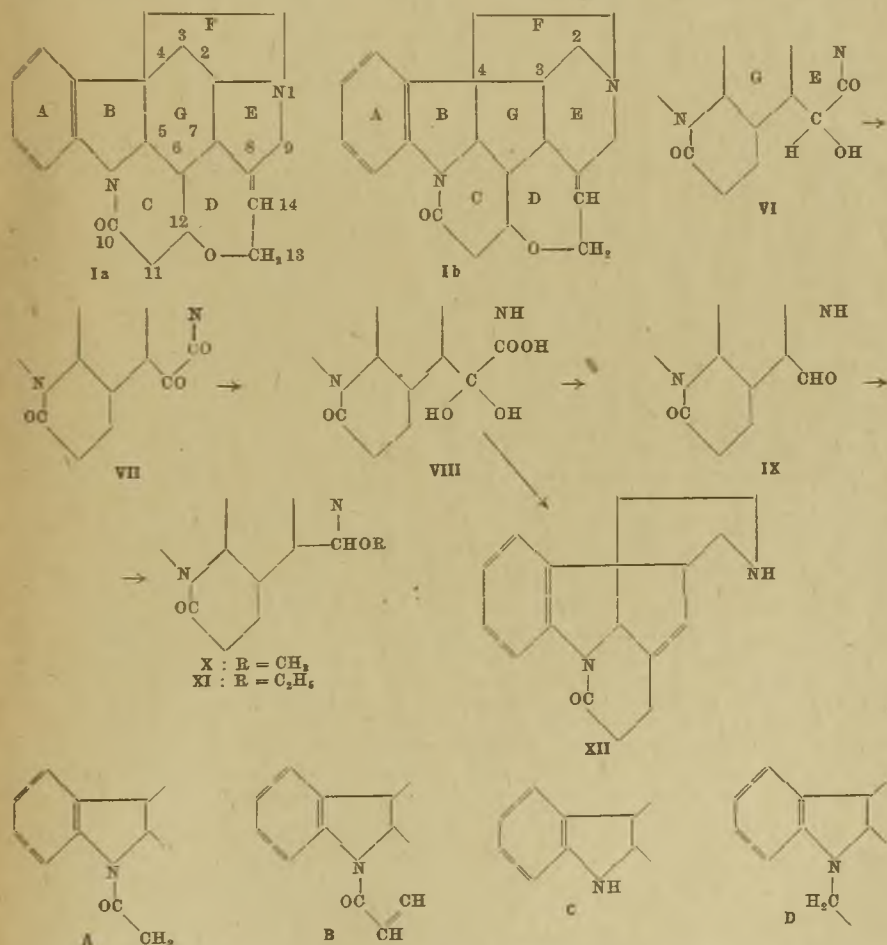




bis 168°. — 2-Cyan-2-formyläthyliden-3-aminonaphthostyryl,  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ , (III) aus I, Äthylformiat u. Na in Ae. u. Umsetzung des gebildeten II mit 3-Aminonaphthostyryl (IIa) in verd. HCl, Krystalle aus A., F. 290—292°; Ausbeute 65%. — 3'-Amino-5.6-benzochinolin-3.7-dicarbonensäurelactam,  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$  (IV), aus III durch Erhitzen mit  $\text{ZnCl}_2$  auf 250° u. Rückflußkochen des Reaktionsprod. mit 18% ig. HCl, gelbe Krystalle aus A., F. oberhalb 360°; Ausbeute 38%. — IV-Methylester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , goldgelbe Nadeln aus  $\text{CH}_2\text{OH}$ , F. 300—301°. — IV-Chlormethylat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$  (V), aus IV u.  $\text{CH}_3\text{J}$  bei 100° u. Umsetzung mit  $\text{AgCl}$ , rote Nadeln aus wss. HCl, F. oberhalb 360°; Ausbeute 46%. — 3'-Amino-N-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzochinolin-3.7-dicarbonensäurelactam,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3$  (VI), aus V durch Lösen in sd. W., Zugabe derselben Menge konz. HCl u. sofortiges Schütteln mit  $\text{H}_2$  u. frischem Pt-Schwarz (unter anderen Bedingungen erfolgt Decarboxylierung), nach Reinigung über das Cu-Salz goldgelbe Nadeln aus verd.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 230 bis 235° Zers.; Ausbeute 30%. — Dihydro-dl-lysergsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$  (VII), aus VI in Butanol u. Na, rhomb. Blättchen aus wss.  $\text{NH}_3$  durch Einengen, bei 200—230°/10<sup>-4</sup> mm sublimierbar, F. oberhalb 360° (Dunkelfärbung bei 280°), gibt KELLERSche Farbrk.; Ausbeute 8,4%. — VII-Methylester,  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus VII u. methanol. HCl, breite Tafeln aus Bzl. nach Sublimation bei 200°/0,1 mm, F. 145—175°, ebenso in Mischung mit aus dl-Lysergsäure dargestelltem Präparat. — 3-Nitrochinolin,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ , aus 2-Nitro-2-formyläthylidenanilin (HILL u. TORRY, Amer. Chem. J. 22. [1899.] 95) u.  $\text{ZnCl}_2$  bei 200°, F. 127—128°; Ausbeute 21%. — 2-Nitro-2-formyläthyliden-β-naphthylamin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus β-Naphthylamin in verd. HCl u. Na-Nitromalondialdehyd (HILL u. TORRY, l. c.), F. 193—196° (aus A.); Ausbeute 75%. — 3-Nitro-5.6-benzochinolin,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$  (XIV), aus vorst. Verb. u.  $\text{ZnCl}_2$  bei 220°, F. 155—156° (aus verd. A.); Ausbeute 77%. — 3-Amino-5.6-benzochinolin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$ , aus vorst. Verb. durch Hydrierung in A. mit  $\text{PtO}_2$ , F. 135 bis 136° (aus verd. A.). — 5.6-Benzochinolin,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ , aus vorst. Verb. in Eisessig durch Zugabe von  $\text{NaNO}_2$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Eintropfen der Lsg. in alkoh.  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Suspension, F. 89—91° (aus verd. A.; Mischprobe). — 2-Nitro-2-formyläthyliden-3-aminonaphthostyryl,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$ , aus IIa in verd. HCl u. Na-Nitromalondialdehyd, F. oberhalb 360°; Ausbeute 89%. — 3'-Amino-3-nitro-5.6-benzochinolin-7-carbonsäurelactam,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$ , aus vorst. Verb. u.  $\text{ZnCl}_2$  bei 280°, F. oberhalb 360°; Ausbeute 57%. — 3.3'-Diamino-5.6-benzochinolin-7-carbonsäurelactam,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$ , aus vorst. Verb. durch Erhitzen mit wss. NaOH u. weiter mit wss.  $\text{FeSO}_4$ -Lsg., F. 345—347° Zers. (aus verd. A.). — Im theoret. Teil sind einige Vers. zur Darst. von monobromierten 5.6-Benzochinolinderiv. erwähnt. (J. org. Chemistry 10. 76—86. Jan. 1945. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) 169.3700

V. Prelog und S. Szpilfogel, *Strychnosalkaloide*. II. Mitt. *Abbauversuch im Ringe E des Strychnins*. (I. vgl. *Experientia* [Basel] 1. (1945.) 197) Deriv. des *Strychnins* (I) mit dem chromophoren Syst. A, wie auch N-Acetylcarbazonin, besitzen dasselbe Absorptionsspektr. wie I. Befindet sich außerdem im Ring E die Gruppierung >CO-CO-N<, wie z. B. bei der Strychninonsäure, so erscheint im Spektr. eine zusätzliche flache Bande bei längeren Wellen. Ein stark verschied. Spektr. zeigen I-Abbauprod. mit zur Amidgruppe α,β-ständiger Doppelbindung im Ring C, z. B. Strychninolon a (chromophores Syst. B), während I-Deriv. ohne Amidgruppe, z. B. Strychninsäure-N-oxyd (chromo-

phores Syst. C) oder Strychnidin (chromophores Syst. D) Spektren von noch anderem Charakter besitzen. Auf diese Weise ist es möglich, an Hand der Absorptionsspektren (Abb. im Original) gewisse Änderungen im I-Mol. leicht festzustellen. — *Dihydrostrychninolon a* (VI), C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (LEUCHS, C. 1935. I. 1393) wird durch CrO<sub>3</sub> zu dem wahrscheinl. schon von KOTAKE (Bull. chem. Soc. Japan 11. [1936.] 283) erhaltenen Keton C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (VII) mit strychninonsäureähn. Spekt. oxydiert, das mit verd. NaOH unter Aufnahme von 2 Mol. W. eine schwer lösl. Aminosäure (VIII) mit I-Spekt. liefert. VIII geht beim Erhitzen mit Pyridin in eine als Aldehyd (IX) angesehene, ammoniakal. Ag. Lsg. reduzierende Verb. über, die mit CH<sub>3</sub>OH oder A. nicht mehr reduzierende, gesätt. Alkoxybasen C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O N<sub>2</sub> (X) bzw. C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (XI) mit I-Spekt. bildet. X gibt mit CH<sub>3</sub>J ein Jodid C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>J, das durch NH<sub>3</sub> zerlegt wird, also wohl kein quartäres Salz ist; ähnlich verhält sich Pseudostrychninmethyläther (LEUCHS, C. 1938. I. 610). Wenn die Formulierung der Umwandlungen von VIII richtig ist, so spricht die glatte Bldg. von X u. XI dafür, daß der ursprüngliche Ring E in I mehr als 5 Ringglieder besitzt, da er sich nach der Entfernung eines C-Atoms noch immer leicht schließt. Daher wird für I an Stelle der Formel Ia von ROBINSON die Formel Ib vorgeschlagen (vgl. 1. Mitt.). — VIII liefert bei der Pyrolyse im Hochvakuum eine bas. Verb. C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> mit I-Spekt., der wahrscheinl. die Formel XII zukommt, obwohl sich die Doppelbindung durch Hydrierung nicht nachweisen läßt.

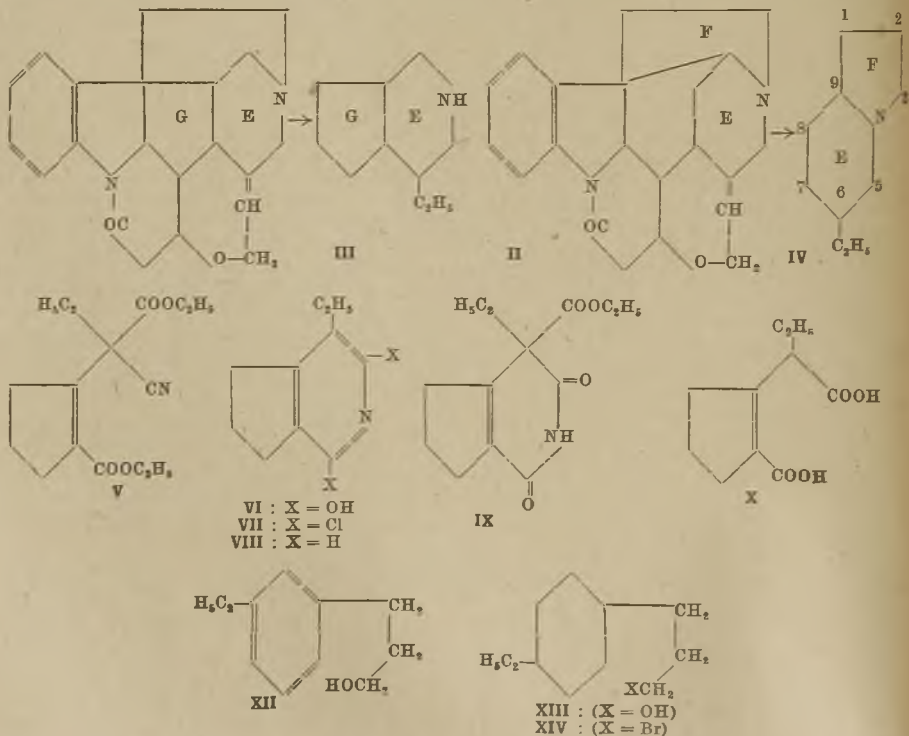


Versuche (alle FF. im BERL-Block u. corr.). *Strychninonsäure*, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 256° (aus W.), [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = -46° (c = 0,81; Na-Salz in W.); *Methylester*, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>,



F. 224—225° (aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). — *Strychninolsäure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$ , aus Strychninonsäure durch Hydrierung mit  $\text{PtO}_2$  in Eisessig (nicht mit Na-Amalgam, wie LEUCHS), F. 223,5—226° (aus W.). — *Strychninolon a*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ , F. 226° (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ ),  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -111^\circ$  ( $c = 0,854$  in Eisessig). — VI,  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$ , F. 266°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -17^\circ$  ( $c = 0,899$  in Eisessig). Alle vorst. Verbb. wurden nach LEUCHS dargestellt. — VII,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus 100 mg VI u. 21,5 g  $\text{CrO}_3$  in 5,5 ccm Eisessig, Aufarbeitung mit W. u. Chlf. nach 3 Tagen, Krystalle aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Essigester, F. 318°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -49^\circ$  ( $c = 1,23$  in Chlf.); Ausbeute 80 mg. — *Oxim*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$ , Krystallkörner aus A., F. 278° Zers.,  $[\alpha]_{\text{D}}^{17} = +197^\circ$  ( $c = 0,55$  in Chlf.). — VIII,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , aus 200 mg VII durch  $\frac{1}{2}$ -std. Erwärmen mit 2 n-NaOH auf 80°, Isolierung mit verd. Essigsäure, Zers.-Punkt oberhalb 315°, verbraucht bei der elektrometr. Formoltitration 1 Äquivalent NaOH, verliert bei 90°/Hochvakuum das Krystallwasser u. zeigt dann  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +14^\circ$  ( $c = 0,439$  in 0,1) (n-NaOH). — X,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus 150 mg VIII durch  $\frac{3}{4}$  std. Rückflußkochen mit 5 ccm Pyridin, Eindampfen, Kochen mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. Chromatographieren des Verdampfungsrückstandes aus Chlf. an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Krystalle aus Essigester-PAe., F. 198°, im evakuierten Röhrchen F. 214°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +34,3^\circ$  ( $c = 0,89$  in Chlf.), red. ammoniakal. Ag-Lsg. erst nach Stehen mit verd. HCl, nimmt mit vorhydriertem Pt-Katalysator in A. kein  $\text{H}_2$  auf. — *Verbindung*  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{N}_2\text{J}$ , aus X durch 3std. Erhitzen mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  u.  $\text{CH}_3\text{J}$  auf 90° (Rohr), Nadeln aus Aceton-Ae., F. 204—206°, gibt in wss. Lsg. mit  $\text{NH}_3$  Nd. — XI,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ , analog wie X dargestellt, F. 194—195° (aus Essigester-PAe.),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +280$  ( $c = 1,28$  in Chlf.). — XII,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ , aus VIII durch 100 mg-weises Erhitzen auf 240°/0,02 mm (5 Min.), Lösen des Sublimats in Chlf. u. Chromatographieren an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , F. 195—198° (aus Essigester). (Vgl. auch HOLMES u. Mitarbeiter, C. 1946. I. 53) (Helv. chim. Acta 28. 1669—77. 1/12. 1945. Zürich, TH.) 169.3700

V. Prelog und O. Metzler, *Strychnosalkaloide*. III. Mitt. 5-Äthylcyclopentano-3,4-piperidin und 6-Äthylindolizidin (II. vgl. vorst. Ref.) Nachdem die durch Hydrierung der Strychninabbaubase  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$  erhaltene gesätt. bicycl. Base  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$  (CLEMO, C. 1937. I. 2179) sich als verschied. von 1-Äthylindolizidin, 2-Äthylindolizidin u. 2-Methylcholinolizidin erwiesen hat (CLEMO u. METCALFE, C. 1937. II. 3756), kommen für sie noch die Konstitution eines 5-Äthylcyclopentano-3,4-piperidins (III, bei Zugrundelegung der Strychninformel I von PRELOG (Experientia [Basel] 1. [1945.] 197) oder die eines



6-Äthylindolizidins (IV; bei Zugrundelegung der Strychninformel II von ROBINSON, Experientia [Basel] 2. [1946] 28) in Betracht. III u. IV werden auf den Wegen V → VI → VII → VIII → III bzw. XI → XII → XIII → XIV → IV dargestellt, erweisen sich aber als nicht ident. mit der hydrierten Abbaubase.

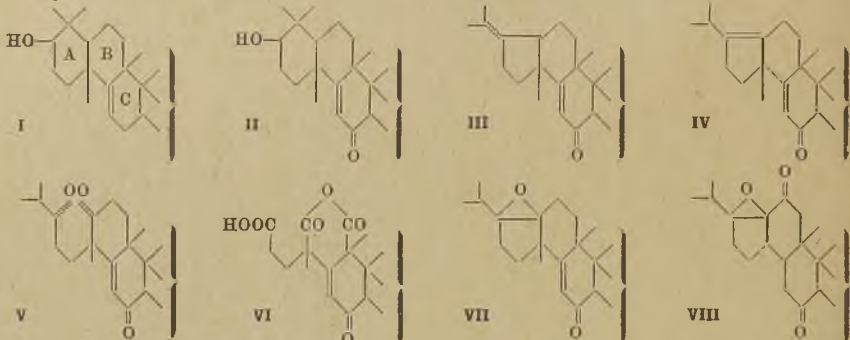
Versuche (alle FF. corr.): Äthyl-(2-carbäthoxy-Δ<sup>1</sup>-cyclopentenyl)-cyanessigsäure-äthylester (V), C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, aus (2-Carbäthoxy-Δ<sup>1</sup>-cyclopentenyl)-cyanessigsäureäthylester (Helv. chim. Acta 29. [1946.] 1170), Na-Äthylatlg. u. Äthylbromid durch 5std. Rückflußkochen, Öl, Kp.<sub>0,05</sub> 112—115°; Ausbeute 90%. — 5-Äthyl-2,6-dioxycyclopenteno-3,4-pyridin (VI), C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus V durch 3std. Rückflußkochen mit methanol. KOH, Krystalle aus 50%ig. Essigsäure, F. 203—204°, lösl. in verd. NaOH. — 5-Äthyl-2,6-dichlorcyclopenteno-3,4-pyridin (VII), C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NCl<sub>2</sub>, aus VI durch 7std. Erhitzen mit POCl<sub>3</sub> im Rohr auf 180°, Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH, F. 68°, Kp.<sub>11</sub> 167—168°; Ausbeute 50%. — 5-Äthylcyclopenteno-3,4-pyridin (VIII), C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N, aus VII durch Hydrierung mit RANEY-Ni in Na-Methylatlg., nach Reinigung über das Pikrat-Öl, Kp.<sub>11</sub> 120°, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,0080, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5337; Ausbeute 70%. — VIII-Pikrat, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, gelbe Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH, F. 190—192°. — VIII-Styphnat, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, gelbe Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH, F. 176°. — Verb. IX, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, aus V durch 24std. Behandlung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kryst. Masse aus wss. A., F. 112°. — α-(2-Carboxy-Δ<sup>1</sup>-cyclopentenyl)-buttersäure, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (X), aus V durch 12std. Rückflußkochen mit HCl neben wenig VI, Plättchen aus wss. A., F. 170°. — 5-Äthylcyclopentano-3,4-piperidin (III), C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N, aus VIII durch Hydrierung in Eisessig mit PtO<sub>2</sub>, viscoses Öl, Kp.<sub>10</sub> 115° (Badtemp.); Pikrat, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, blaßgelbe Nadeln aus wss. A., F. 158—159°; Pikrolonat, C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, F. 245—246° (aus CH<sub>3</sub>OH). — N-Methyl-5-äthylcyclopentano-3,4-piperidin-jodmethylat, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>NJ, Nadeln aus Aceton-CH<sub>3</sub>OH, F. 311—313°. — 5-Äthyl-2-(γ-oxy-pyridinyl)-pyridin, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N (XII), aus 2-Methyl-5-äthylpyridin in Ae. durch Zutropfen von äther. Phenyl-Li-Lsg. u. danach von äther. Äthylenoxydlsq., Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 98—110°; Ausbeute 40%; Pikrolonat, C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, gelbe Nadelchen aus CH<sub>3</sub>OH, F. 158—159°. — 5-Äthyl-2-(γ-oxypropyl)-piperidin (XIII), aus XII durch Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in Eisessig, Öl, Kp.<sub>0,06</sub> 88—89°. — 5-Äthyl-2-(γ-brompropyl)-piperidin (XIV)-hydrobromid, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>NBr<sub>2</sub>, aus XIII durch 5std. Erhitzen mit 68%ig. HBr im Rohr auf 120°, Krystalle aus Essigsäure, F. 168—169°; Ausbeute 53%. — 6-Äthylindolizidin (IV), C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N, aus XIV durch Eintropfen seiner wss. Lsg. in 0,4%ig. wss. NaOH von 50°, Öl, Kp.<sub>12</sub> 100—105° (Badtemp.), D<sub>4</sub><sup>23</sup> = 0,8924, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4700; Ausbeute 62% d. Th.; Pikrat, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, gelbe Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH, F. 178°; Pikrolonat, C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, gelbe Stäbchen aus CH<sub>3</sub>OH, F. 182—183°; Jodmethylat, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>NJ, Nadeln aus Aceton-Ae., F. 222—223°. (Helv. chim. Acta 29. 1163—69. 1/8. 1946.) 169.3700

L. Ruzicka, E. Volli und O. Jeger, Zur Kenntnis der Triterpene. 100. Mitt. Weitere Untersuchungen über die Lage der Doppelbindung im α-Amyrin. (99. vgl. C. 1946. I. 745.) Es wurden die aus α-Amyrenol (II) mit PCl<sub>5</sub> gewonnenen α-Amyradienone I u. II (III bzw. IV) mit verschied. Oxydationsmitteln behandelt. Die bisher unbekante Lage der Doppelbindung in IV wurde festgelegt durch Umsetzung von IV mit OsO<sub>4</sub> zu einem Diol C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> u. dessen weitere Oxydation mit Pb-Tetraacetat zu einer neutralen Verb. C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>, die gegen CrO<sub>3</sub> bei Zimmertemp. beständig ist u. wahrscheinlich das Triketon V darstellt. V entsteht auch durch hydrierende Spaltung des Ozonids von IV. — Chromsäure in Eisessig bei 85° oxydiert III u. IV zu einem Säuregemisch, aus dem in beiden Fällen die Verb. C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub> (VI) gewonnen werden konnte. Auf Grund des Verlaufs der Verseifung betrachten Vff. VI als einbas. Säure, die außerdem noch eine Dicarbonsäureanhydridgruppierung enthält. Das 6. O-Atom gehört nach dem UV-Spektr. in eine α,β-ungesätt. Ketogruppe. Die Doppelbindung des α-Amyrins (I) bleibt demnach bei der Reaktionsfolge I—II—III(IV)—VI erhalten, sie kann also nicht im Ring B von I liegen. — Oxydation von IV mit Chromsäure bei 20° liefert ein Oxyd C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub> (VI) u. eine Verb. C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>, der Vff. Formel VIII zuschreiben. — III isomerisiert sich leicht zu IV unter hydrierenden Bedingungen, auch bei der Wasserabspaltung aus II mit Fullererde entsteht in guter Ausbeute IV.

Versuche (Alle FF. sind corr., sie wurden in einer im Hochvakuum zugeschmolzenen Capillare bestimmt; die spezif. Drehungen sind in Chlf. bestimmt.): α-Amyradienon-II, (IV) C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O, a) aus den in PAe. gelösten Mutterlaugen des α-Amyradienons I (vgl. Helv. chim. Acta 28. [1945.] 767) durch Chromatographieren an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aus Chlf.-Methanol Prismen, F. 155—156°, [α]<sub>D</sub> = +147° (c = 1,052); b) aus II in Xylol durch Wasserentziehung mit Fullererde, F. 154—155°, [α]<sub>D</sub> = +149° (c = 0,737); c) aus III in Feinsprit durch Schütteln mit Pd-BaCO<sub>3</sub> in Wasserstoffatmosphäre, F. 155—156°, [α]<sub>D</sub> = +144° (c = 0,691). — Diol C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>, aus IV in Ae. u. OsO<sub>4</sub>, F. 173—174°, [α]<sub>D</sub> = +140° (c = 0,832). — Triketon C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub> (V), aus der vorigen Verb. durch Oxydation mit Pb-Tetraacetat in Eisessig-Bzl., aus Methanol-W. Nadeln, F. 124—125°, [α]<sub>D</sub> = +80°



( $c = 0,79$ ). — *Ozonid* von IV,  $C_{30}H_{46}O_4$ , aus IV in  $CCl_4$  u. Ozon bei  $0^\circ$ , aus Ae.—Methanol, F. 164—169°,  $[\alpha]_D = +82^\circ$  ( $c = 0,914$ ). — Durch Hydrierung des Ozonids in Ggw. von Pd—BaCO<sub>3</sub> entsteht V. —  $\alpha$ -Amyradienon-II-oxyl,  $C_{30}H_{46}O_2$  (VII), aus IV u. CrO<sub>3</sub> in Eisessig bei  $20^\circ$ , aus Chlf.—Methanol, F. 232—233°,  $[\alpha]_D = +118^\circ$  ( $c = 0,854$ ); daneben *Verb.*  $C_{30}H_{44}O_3$  (VIII), aus Chlf.—Methanol, F. 251°,  $[\alpha]_D = +115^\circ$  ( $c = 0,876$ ). — VII entsteht auch durch Oxydation von IV in Chlf. mit Benzopersäure. — *Tricarbononsäureanhydrid*  $C_{26}H_{36}O_6$  (VI), aus III oder IV mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig bei  $85^\circ$  u. Erhitzen des KHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Auszuges des Reaktionsgemisches mit Acetanhydrid, aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—Ae., F. 228



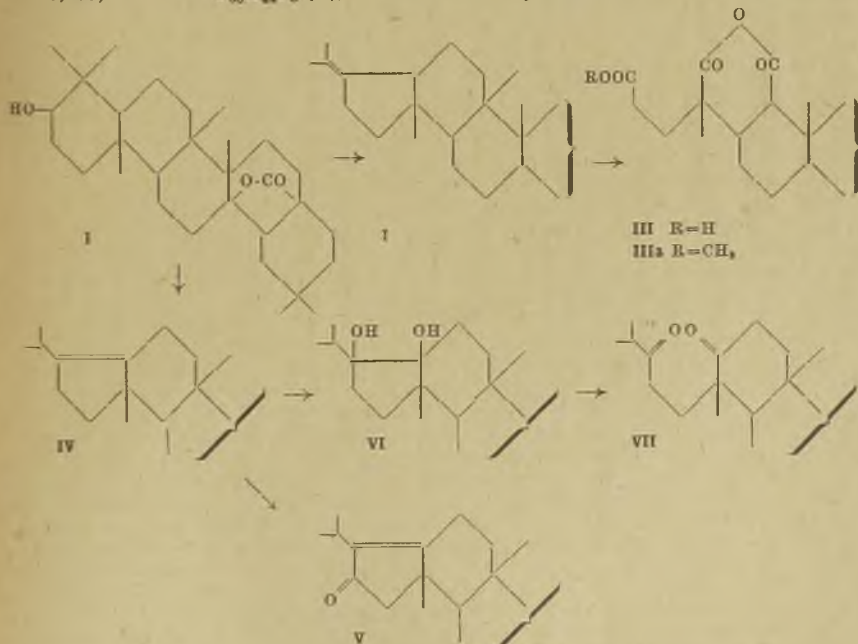
bis  $232^\circ$  (Zers.),  $[\alpha]_D = -141^\circ$  ( $c = 0,789$ ); daneben entsteht etwas VIII. (Helv. chim. Acta 28, 1628—35. 1/12. 1945. Zürich, TH.) 218.2163

L. Ruzicka, R. Denss und O. Jeger, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 101. Mitt. *Nachweis der Identität von Dihydroagnoterin und  $\gamma$ -Lanosterin und über die Lage der hydrolierbaren Doppelbindung im Agnoterin*. (100. vgl. vorst. Ref.) Vff. stellten die im „Isocholesterin“ des Wollfetts der Schafe enthaltenen tetracycl. Alkohole Agnoterin,  $C_{30}H_{48}O$  (I), u.  $\gamma$ -Lanosterin,  $C_{30}H_{50}O$  (II), durch fraktionierte Krystallisation der entsprechenden Ketone rein dar. Durch Vgl. der FF., spezif. Drehungen sowie durch Mischprobe bewiesen Vff. die Identität von II u. *Dihydroagnoterin*. Die 4 im Isocholesterin nachgewiesenen Verb. mit 30 C-Atomen besitzen demnach das gleiche Kohlenstoffgerüst, die gleiche Lage der Hydroxylgruppe u. unterscheiden sich nur durch Anzahl (1—3) u. Lage der Doppelbindungen. Nach dem UV-Spektr. besitzt Lanosterin,  $C_{30}H_{50}O$ , 2 nicht konjugiert liegende Doppelbindungen, I u. II enthalten dagegen ein Syst. von 2 konjugierten, auf verschied. Ringe verteilten Doppelbindungen. Durch das Ergebnis der Oxydation des *Agnostatrienons*  $C_{30}H_{46}O$ , mit OsO<sub>4</sub> u. weiter mit Pb-Tetraacetat konnten Vff. für die 3. Doppelbindung des I die Lage in einer Isopropylidengruppe, analog zum Lanosterin, nachweisen.

Versuche (Alle FF. sind kor., die Drehungen wurden in Chlf. bestimmt.): *Agnostatrienon*,  $C_{30}H_{46}O$ , das Gemisch von I u. II (erhalten durch Verseifung der bei  $172$ — $174^\circ$  schm. Fraktion des Isocholesterinacetats) wird mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig oxydiert u. in Benzolsg. fraktioniert krystallisiert. Leichter lösl. Anteile, F. aus Chlf.—Methanol  $93$ — $94^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +47,2^\circ$  ( $c = 0,794$ ). —  $\gamma$ -Lanostenon,  $C_{30}H_{48}O$ , schwerer lösl. Fraktionen, aus Essigester—Methanol, F.  $131$ — $132^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +47,7^\circ$  ( $c = 1,265$ ). — *Epiagnoterin*,  $C_{30}H_{48}O$ , aus Agnostatrienon mit Al-Isopropylat in Isopropylalkohol, aus Aceton—Methanol, F.  $145$  bis  $146^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +64,3^\circ$  ( $c = 0,696$ ); daneben *Agnoterin*,  $C_{30}H_{48}O$  (I), F.  $164,5$ — $165,5^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +65,9^\circ$  ( $c = 1,156$ ); *Acetat*,  $C_{28}H_{38}O_2$ , aus Essigester—Methanol, F.  $174,5$ — $175,5^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +87,8^\circ$  ( $c = 0,908$ ). —  $\gamma$ -Lanosterin,  $C_{30}H_{50}O$  (II), analog I aus Lanostenon, aus Aceton—Methanol, F.  $157$ — $158^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +67,5^\circ$  ( $c = 1,002$ ); Trennung der Epimeren über die Acetate u. Chromatographieren; *Acetat* von II, aus Chlf.—Methanol, F.  $168$ — $169^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +87,8^\circ$  ( $c = 0,945$ ); *Acetat* von *Epi*-II, aus Chlf.—Methanol, F.  $160$ — $161^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +78,8^\circ$  ( $c = 0,754$ ). — *Dihydroagnoterin*,  $C_{30}H_{50}O$ , durch Hydrierung von I in Ggw. von PtO<sub>2</sub>, aus Aceton—Methanol, F.  $156$ — $157^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +66,6^\circ$  ( $c = 1,278$ ); *Acetat*,  $C_{30}H_{52}O_2$ , aus Aceton—Methanol, F. auch im Gemisch mit II—Acetat  $167$ — $168^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +87,8^\circ$  ( $c = 1,094$ ). — *Keton*  $C_{30}H_{48}O$ , durch Oxydation der Dihydroverb. von I mit CrO<sub>3</sub>, aus Aceton—Methanol, F.  $130$ — $131^\circ$ , auch im Gemisch mit  $\gamma$ -Lanostenon,  $[\alpha]_D = +47,7^\circ$  ( $c = 1,378$ ); *Agnostadien*, aus dem Semicarbazon des Agnostadienons (F.  $216^\circ$  Zers.) nach WOLFF-KISHNER, F. aus Chlf.—Methanol  $91,5$ — $92,5^\circ$ , auch im Gemisch mit  $\gamma$ -Lanosten. — *Diol*  $C_{30}H_{48}O_2$  (III), aus Agnostatrienon u. OsO<sub>4</sub> in Ae., aus Aceton—Methanol, F.  $182$ — $188^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +47,1^\circ$  ( $c = 1,236$ ). — Bei der Oxydation von III mit Pb-Tetraacetat entsteht neben nichtflüchtigen Prodd. Aceton, nachgewiesen durch sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon. (Helv. chim. Acta 29, 204—09. 1/2. 1946.) 218.2163

L. Ruzicka, A. Rudowski, J. Norymberski und O. Jeger, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 102. Mitt. *Abbau der Oleanonsäure zu einem C<sub>26</sub>-Oxytetrasäurelacton*. (101. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben einen einfachen Weg zur Darst. des bisher aus *Hederagenin* gewonnenen, schwer zugänglichen *Oxytetrasäurelactonanhydrids* C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub> (III) (vgl. *Helv. chim. Acta* 27. [1944.] 1185). *Oleanonsäurelacton*, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> (I) gibt mit PCl<sub>5</sub> eine ungesätt. Verb. C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub> (II), die als *Anhydrooleanonsäurelacton-I* bezeichnet wird. Die Lage der Doppelbindung in II in der Isopropylidengruppe wurde durch das allg. Verf. der Oxydation mit OsO<sub>4</sub> zu einem Diol u. weiter mit Pb-Tetraacetat zu einem Keton u. Aceton bewiesen. II liefert nun bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in sd. Eisessigsig. das gesuchte III, das durch F. u. Mischprobe identifiziert wurde. Ebenso entsteht III in gesteigerter Ausbeute bei der Ozonisation von II u. oxydativer Spaltung des Ozonids mit CrO<sub>3</sub>. — Alle anderen bisher bekannten Verf. zur Wasserabspaltung aus I liefern kein II. So entsteht mit aktivierter Fullererde *Anhydrooleanonsäurelacton-II* (IV), bei dem die Lage der Doppelbindung analog wie bei II durch Darst. des gegen CrO<sub>3</sub> bei Zimmertemp. beständigen Diketons C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> bewiesen wurde. IV liefert bei Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in sd. Eisessig ein neutrales Prod. C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>, das Vff. mit Vorbehalt als V formulieren.

Versuche (Alle FF. sind kor., die spezif. Drehungen wurden in Chlf. bestimmt.): *Anhydrooleanonsäurelacton-I*, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub> (II), aus I u. PCl<sub>5</sub> in PAe. bei Zimmertemp. u. Chromatographieren an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aus Chlf.-Methanol, F. 297—299°, [α]<sub>D</sub> = -1° (c = 0,678) — *Oxytetrasäurelactonanhydrid* C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub> (III), durch Ozonisation von II u. oxydierende Spaltung des Ozonids mit CrO<sub>3</sub> u. sd. Eisessig, aus Aceton-Hexan, F. 244—246°, [α]<sub>D</sub> = ±0°; *Methylester* (IIIa), aus Chlf.-Methanol, F. 253—254°, [α]<sub>D</sub> = ±0°. — *Diol* C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub> aus II u. OsO<sub>4</sub> in Ae. u. Chromatographieren an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aus Chlf.-Hexan, F. 315—320°. — *Oxyketolacton* C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub>, aus dem Diol durch Oxydation mit Pb-Tetraacetat, aus Chlf.-Methanol, F. 287—288° (Hochvakuum), [α]<sub>D</sub> = +122° (c = 1,208). — *Anhydrooleanonsäurelacton-II*, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub> (IV), aus I durch Wasserabspaltung mit aktivierter Fullererde in Xylol, aus Chlf.-Methanol, F. 272—274° (Hochvakuum), [α]<sub>D</sub> = +47,4° (c = 0,632). *Diol* C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub> (VI), aus IV u. OsO<sub>4</sub> in Ae., u. Chromatographieren an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aus Chlf.-Methanol, F. 293—296° (Hochvakuum), [α]<sub>D</sub> = +13° (c = 0,829). — *Diketon* C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> (VII), aus VI u. Pb-Tetraacetat, aus Aceton-Hexan, F. 202—203,5°, [α]<sub>D</sub> = -16,5° (c = 0,903). — *Verb.* C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub> (V), aus IV durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub> u. sd. Eisessig u.



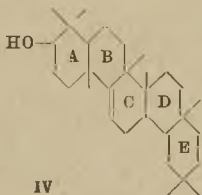
Chromatographieren an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aus Chlf.-Methanol, F. 253—255° (Hochvakuum). — II wird durch Kochen mit alkohol HCl oder durch Schütteln mit Pd-CaCO<sub>3</sub> in H-Atmosphäre zu IV isomerisiert. (*Helv. chim. Acta* 29. 210—16. 1/2. 1946.) 218.2163



V. Prelog, J. Norymberski und O. Jeger, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 103. Mitt. *Ein neuer Weg zur Überführung der Carboxylgruppe in die Methylgruppe*. (102. vgl. vorst. Ref.) Das zur Konstitutionsermittlung bei Triterpensäuren meist angewandte Verf., durch Hydrierung der Säurechloride zu Aldehyden u. Red. dieser nach WOLFF-KISHNER zu sauerstoffärmeren Verb. zu gelangen (vgl. Helv. chim. Acta 20. [1937.] 1553), versagt in einigen Fällen. Vff. haben deshalb die Red. der Carbonsäuren über die Thiocarbonsäuren versucht. Als Modellsubstanz diente *Acetyloleanolensäure* (I), deren Chlorid mit Methylmercaptan in den *Thiomethylester* (II) übergeführt wurde. Bei Red. von II mit RANEY-Ni entstand nicht der erwartete Aldehyd, sondern in guter Ausbeute der entsprechende *Alkohol* (III). Zur Entfernung der Oxygruppe wurde schließlich das Tosylat von III mit NaJ in Aceton zu dem 2-Acetyl-28-jodid umgesetzt, das wieder mit RANEY-Ni hydriert wurde. In alkohol. Lsg. entstand hierbei  $\beta$ -Amyrinacetat. Vff. halten dies Verf. zur Überführung einer Carboxylgruppe in die Methylgruppe für anwendbar bes. auch bei bisher schwer reduzierbaren Carbonsäuren.

Versuche (Alle FF. sind kor., die spezif. Drehungen in Chlf. bestimmt.): *Acetyloleanolthiolsäuremethylester*,  $C_{32}H_{52}O_2S$  (II), aus Acetyloleanolensäurechlorid u. Methylmercaptan in Ae. in Ggw. von Triisooamylamin (1 Äquivalent) bei  $-20^\circ$  u. Chromatographieren an  $Al_2O_3$ , aus Aceton-Methanol. Nadeln, F.  $167-168^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +64^\circ$ . — *Erythrodiolmonacetat*  $C_{32}H_{52}O_3$  (III), aus II durch Kochen mit RANEY-Ni in A., aus Chlf.-Methanol Tafeln, F.  $238,5-239^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +71^\circ$  ( $c = 0,7$ ). — *Erythrodioldiacetat*  $C_{34}H_{54}O_4$ , durch Acetylierung von III, aus Methanol, F.  $186^\circ$ . — *Tosylat von III*,  $C_{33}H_{56}O_5$  (IV), aus III mit Tosylchlorid u. Pyridin in Bzl., aus Aceton Nadeln, F.  $221,5-222,5^\circ$ . —  $\Delta^{12-13,2}$ -*Acetory-28-jodolean*,  $C_{32}H_{51}O_2J$  (V), aus IV mit NaJ u. Aceton im Rohr bei  $160^\circ$ , aus Aceton Tafeln, F.  $210^\circ$  Zers. —  $\beta$ -*Amyrinacetat*,  $C_{32}H_{52}O_2$  (VI), durch Hydrierung von V in Ggw. von RANEY-Ni, aus Chlf.-Methanol Prismen, F.  $241-241,5^\circ$  (Helv. chim. Acta 29. 360-63. 15/3. 1946. Zürich, TH.) 218.2163

G. Büchi, O. Jeger und L. Ruzicka, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 104. Mitt. *Überführung des Breins in Epi- $\alpha$ -amyrin*. (103. vgl. vorst. Ref.) Nach einer Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Eigg. u. Rkk. des Triterpendiols *Brein*,  $C_{30}H_{50}O_2$  (I), aus dem Manilaelemyharz schildern Vff. folgende Versuchsreihe, durch die I in *Epi- $\alpha$ -amyrinacetat* (IV) umgewandelt wird. Bei der vorsichtigen Acetylierung entsteht neben dem Diacetat von I das *Monoacetat*  $C_{32}H_{52}O_3$ , das bei der Oxydation mit  $CrO_3$  ein *Acetoxyketon*  $C_{32}H_{50}O_3$  (III), liefert. Dieses kann auch aus dem Breindion durch katalyt. Red. in Eisessig gewonnen werden u. ist ident. mit dem von MORICE u. SIMPSON (C. 1942. I. 2795) dargestellten *Breinonol-B-acetat*. III wird bei sehr energ. Red. nach WOLFF-KISHNER in *Epi- $\alpha$ -amyrinacetat* (IV) umgesetzt. Auch aus dem isomeren *Breinonol-A-acetat*, das sich von III durch die Lage der Hydroxylgruppe unterscheidet, entsteht bei analoger Rk. IV.



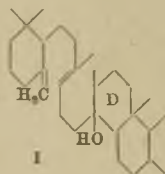
IV

Bei der Red. findet also bei einem der Breinole Epimerisierung statt. Die Lage der Hydroxylgruppe in I ist durch die beschriebene Umsetzung festgelegt, die der 2. Hydroxylgruppe nehmen Vff. auf Grund des UV-Spektr. u. der Oxydation mit  $SeO_2$  in Ring D oder E an. — In der Natur findet sich I als Additionsverb. mit 1 Mol des monocycl. Sesquiterpenalkohols *Elemol*,  $C_{15}H_{26}O$ ; die Verb. kann durch Chromatographieren oder Kochen mit Essigsäureanhydrid gespalten werden.

Versuche (Alle FF. sind kor., die spezif. Drehungen wurden in Chlf. bestimmt): *Additionsverb. Brein-Elemol*,  $C_{30}H_{50}O_2 \cdot C_{15}H_{26}O$ , aus den Mutterlauge der Neutralteile des Manilaelemyharzes, aus A., F.  $180-181^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +47^\circ$  ( $c = 0,6$ ). — *Elemol*,  $C_{15}H_{26}O$ , durch Chromatographieren des Additionsprod. u. Eluieren mit Ae., F.  $52-53^\circ$ . *Brein*,  $C_{30}H_{50}O_2$  (I), durch Eluieren des Chromatogramms mit Aceton, aus A., F.  $222-223^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +66^\circ$  ( $c = 0,6$ ); *Diacetat*,  $C_{34}H_{54}O_4$ , aus Chlf.-Methanol, F.  $200,5-201,5^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +74^\circ$  ( $c = 2,0$ ). — *Breindion*,  $C_{30}H_{46}O_2$  (V), dargestellt nach MORICE u. SIMPSON, aus Chlf.-Methanol, F.  $159-160^\circ$ . — *Breinonol-A*,  $C_{30}H_{48}O_2$ , durch Red. von V nach MEEBWEIN-PONNDORF, Chromatographieren an  $Al_2O_3$  u. Eluieren mit Ae., zuerst eluierte Fraktion, aus Chlf.-Methanol, F.  $204-204,5^\circ$ ; *Acetat*,  $C_{32}H_{50}O_3$ , aus Chlf.-Methanol Nadeln, F.  $132-133^\circ$ . — *Breinonol-B*,  $C_{30}H_{48}O_2$  (VI), mit Ae. zuletzt eluierte Fraktion, aus Chlf.-Methanol, F.  $224-225^\circ$ . — *Breinonol-B-acetat*,  $C_{32}H_{50}O_3$  (III), a) aus VI durch Acetylierung; b) durch katalyt. Hydrierung von V in Ggw. von  $PtO_2$  bei Zimmertemp. in Eisessig; c) durch Acetylierung von I bei Zimmertemp., Chromatographieren an  $Al_2O_3$ , Eluieren mit Ae. u. Oxydation des gewonnenen Breinmonoacetats  $C_{32}H_{52}O_3$ , F.  $208,5$  bis  $209^\circ$  (Ae.-PAe.),  $[\alpha]_D = +67^\circ$  ( $c = 1,0$ ) mit  $CrO_3$ -Eisessig bei Zimmertemp., aus Methanol-Chlf., F.  $205-207^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +47^\circ$  ( $c = 0,8$ ). — *Epi- $\alpha$ -amyrinacetat*,  $C_{32}H_{52}O_2$  (IV),

aus III oder Breinonol-A-acetat durch Red. mit Hydrazin u. Na-Äthylat in A. im Einschlußrohr bei 250°, Chromatographieren an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Eluieren mit PAe.-Bzl., aus Chlf.-Methanol, F. 135—136°,  $[\alpha]_D = +39^\circ$  (c = 1,1). — *Acetoxy- $\alpha$ -diketon* C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>, durch Oxydation von III mit SeO<sub>2</sub>, aus Chlf.-Methanol, gelbe Nadeln, F. 240—241°,  $[\alpha]_D = +181^\circ$  (c = 0,6), keine Farbrk. mit FeCl<sub>3</sub>, keine Enolisierung beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid. (Helv. chim. Acta 29. 442—49. 15/3. 1946.) 218.2163

L. Ruzicka und F. Lardon, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 105. Mitt. *Über das Ambrein, einen Bestandteil des grauen Ambra*. (104. vgl. vorst. Ref.) Vff. halten den in A. lösl. Anteil der grauen Ambra, *Ambrein*, C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O (I), für ein tricycl. Triterpen einer bisher unbekannt. Gruppe. Sie konnten in I zwei Doppelbindungen in isolierter Lage u. eine tert. Hydroxylgruppe nachweisen. Weiter wurde die Struktur von I durch Dehydrierung mit Se zu 1.2.5-Trimethylnaphthalin u. 1.6-Dimethylnaphthalin sowie durch Ozonisation u. weitere Umsetzungen der neben Ameisensäure dabei entstehenden Prodd. festgelegt. Zur Erklärung der Umsetzungen nehmen Vff. für I die wiedergegebene Formel an.



Versuche (Alle FF. sind korr.): *Ambrein* (I), C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O, aus dem Pentanextrakt des Rückstandes der Dest. der grauen Ambra mit Wasserdampf durch Dest. im Hochvakuum oder Umkrystallisieren aus wss. Methanol, F. 82—83°, Kp.<sub>0.1</sub> 210°,  $[\alpha]_D = +14,1^\circ$  (Bzl.; c = 1,0). — *Tetrahydroambrein* (II) C<sub>30</sub>H<sub>56</sub>O, durch Hydrierung von I in Ggw. von PtO<sub>2</sub> in Eisessig, Kp.<sub>0.15</sub> 210—215°,  $[\alpha]_D = -4,8^\circ$  (Bzl.; c = 1,2). — *Ambratrien* (III), C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>, aus I durch Kochen mit Acetanhydrid oder wasserfreier Ameisensäure, Kp.<sub>0.4</sub> 200—205°, Kp.<sub>0.5</sub> 205—210°. *KW-stoff*, C<sub>30</sub>H<sub>54</sub> (IV), durch katalyt. Hydrierung von III oder Wasserabspaltung aus II mit Acetanhydrid, Kp.<sub>0.1</sub> 190—195°, Kp.<sub>0.2</sub> 195—200°. — *Lacton* C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (V), bei der Ozonisierung von I in CCl<sub>4</sub> neben Ameisensäure u. dem *Diketon* IX, aus Essigester, F. 141°,  $[\alpha]_D = +30^\circ$  (Chlf.; c = 2,3); *Hydrazid* C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (VI), aus Bzl., F. 155°. — *Ungesätt. Säure* C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub> (VII), durch Kochen von V mit methanol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Verseifung mit methanol. KOH, F. 122—123°; *Methylester*, C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (VIIIa), Kp.<sub>0.3</sub> 130—133°. — *Gesätt. Säure* C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, durch katalyt. Hydrierung von VII, aus Methanol, F. 136—137°. — Bei der Ozonisierung des Methylesters VIIIa entstand neben einem Keton vom F. 182—183° Bernsteinsäure. Bei der Dehydrierung von V mit Se entstand 1.2.5-Trimethylnaphthalin. — *Diketon* C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (IX), neben V bei der Ozonisierung von I, Kp.<sub>0.3</sub> 110—112°; *Disemicarbazon*, C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>, aus Methanol, F. 213°; *Diphenylsemicarbazon*, C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub> (XI), aus Methanol, F. 210°. — *Oryketon* C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (XII), durch Cyclisierung von IX mit Na-Äthylat bei Zimmertemp., aus Essigester, F. 162°; *Phenylsemicarbazon*, C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus Methanol, F. 200°. —  $\alpha,\beta$ -ungesätt. *Keton* C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O (XIII), Kp.<sub>11</sub> 130°; *Phenylsemicarbazon*, C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus XII mit Phenylsemicarbazid u. Eisessig in Methanol, F. 195°. — *Gesätt. Dihydroalkohol* C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O, aus XIII durch Hydrierung in Eisessig an PtO<sub>2</sub>; *Allophanat*, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Methanol, F. 230 bis 232°. (Helv. chim. Acta 29. 912—21. 15/6. 1946.) 218.2163

P. Karrer und E. Jucker, *Über weitere Vorkommen von Carotinoidepoxyden. Trollizanthin und Trollichrom*. Aus Trollius europaeus (Trollblume) wurden neben *Carotin*, *Xanthophyll* u. *Xanthophyllepoxyd* ein neues Pigment, das *Trollizanthin* (I) isoliert u. sehr geringe Mengen eines weiteren Epoxyds festgestellt. I, C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub> oder C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>5</sub>, aus Bzl. hellgelbe Blättchen, F. 154—155°, Absorptionsmaximum in CS<sub>2</sub> 501 u. 473 m $\mu$ ; wird von Spuren HCl in Chlf. umgelagert zu *Trollichrom*, F. 206—208°, Absorptionsmaximum 479 u. 450 m $\mu$ . In Laburnum anagyroides (Goldregen) u. Kerria japonica DC. wurden Xanthophyllepoxyd, Xanthophyll u.  $\beta$ -Carotin gefunden. (Helv. chim. Acta 29. 1539—44. 1/10. 1946. Zürich, Univ.) 173.3900

P. Karrer und E. Jucker, *Vom Kryptoxanthin sich ableitende Epoxyde und furanoide Oxyde. Kryptoxanthin* (I) wurde mit Acetanhydrid in Pyridin acetyliert u. dann mit Phthalmonopersäure in Ae. bei —15° 20 Stdn. oxydiert. Nach der Verseifung mit methanol. KOH wurden die Reaktionsprodd. chromatograph. über Ca(OH)<sub>2</sub> getrennt. Es wurden isoliert: *Kryptoxanthindiepoxyd*, C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>3</sub> (II), Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 194°, Absorptionsmaximum in CS<sub>2</sub> 503 u. 473 m $\mu$ , u. *Kryptoxanthinmonoepoxyd*, C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub> (III), Krystalle aus Bzl.-PAe., F. 154°, Absorptionsmaximum in CS<sub>2</sub> 512 u. 479 m $\mu$ . Mit HCl in CHCl<sub>3</sub> entsteht aus III durch Umlagerung das furanoide Oxyd *Kryptoflavin*, C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub> (IV), Blättchen aus Bzl.-PAe., F. 171°, Absorptionsmaximum 490 u. 459 m $\mu$  neben I. II gibt mit HCl in CHCl<sub>3</sub> verschied. chromatograph. isolierte Fraktionen, denen auf Grund ihrer Spektren die Konst. des nicht kryst. erhaltenen bifuranoiden *Kryptochroms*, Absorptionsmaximum 456 u. 424 m $\mu$ , sowie von IV u. I erteilt wird. (Helv. chim. Acta 29. 229—33. 1/2. 1946. Zürich, Univ.) 173.3900



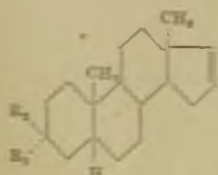
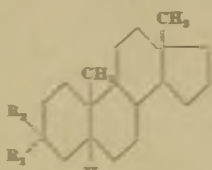
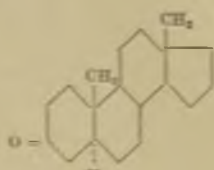
**P. Karrer und J. Rutschmann, Über Torularhodin. II. Mitt. (I. vgl. C. 1944. I. 1182.)** Die Gewinnung von *Torularhodin* (I) aus dem Brei der roten Hefe, *Torula rubra*, wurde sehr verbessert. Neue Analysen der freien Säure u. des Esters machen die Formel  $C_{27}H_{48}O_2$  sehr wahrscheinlich. Auf Grund der Mikrohydrierung liegen vermutlich 12 konjugierte Doppelbindungen vor. Aus I in Bzl. wurde mit Diazomethan der *Torularhodin-methylester*,  $C_{38}H_{50}O_2$ , rote Nadeln aus Bzl.—Methanol, F. 172—173°, erhalten. Absorptionsmaximum in  $CS_2$  581, 541 u. 502  $\mu$ . Absorptionskurve in Hexan vgl. Original. (Helv. chim. Acta 28. 795—97. 1/8. 1945. Zürich, Univ.) 173.3900

**P. Karrer und J. Rutschmann, Über Torularhodin. III. Mitt. (II. vgl. vorst. Ref.)** *Torularhodin* (I) besitzt als Methylester ziemlich geringe Vitamin-A-Wrkg.; in Verb. mit früheren Befunden wird eine Konstitutionsformel mit unsubstituiertem  $\beta$ -Jononring vorgeschlagen. Neben I wurden in *Torula rubra* in minimalen Mengen durch chromatograph. Trennung weitere Farbstoffe festgestellt, die vielleicht mit *Torulin* (LEDERER, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197. [1933.] 1694) u.  $\gamma$ -Carotin ident. sind. (Helv. chim. Acta 29. 355—56. 15/3. 1946.) 173.3900

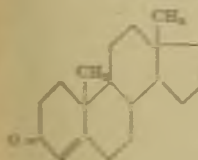
**Frank H. Stodola, Jacques L. Wachtel, Andrew J. Moyer und Robert D. Coghil, Penitrinsäure, ein neues Pigment von Penicillium notatum.** Aus Kulturfiltraten von *Penicillium notatum* kann neben Penicillin ein als *Penitrinsäure* (I) bezeichneter Farbstoff isoliert werden. Er wird decarboxyliert durch Kochen in 2n  $H_2SO_4$  zum  $\alpha$ -*Penetrin* ( $\alpha$ -II), während alkal. Decarboxylierung  $\beta$ -II ergibt. Beide II sind Phenole mit annähernd ident. Absorptionsspektren, jedoch verschied. Verh. bei Farbreaktionen. Der N von I ist nicht bas.; bei Wasserdampfdest. mit 1n NaOH erscheint nur  $\frac{1}{4}$  des N im Destillat. I ist biol. inakt. gegen *Staphyl. aureus*. — Die durch Tannin oder Aceton entweißte Kulturlsg. wird mit Ae. extrahiert, die Auszüge werden über  $Al_2O_3$  chromatographiert u. mit Ae.—Essigester (75 : 25) eluiert. Es ergibt sich I,  $C_{15}H_{17}O_5N$ , hellgelbe Balken aus Isopropanol, F. 217—223° Zers.,  $[\alpha]_D^{23} = -549^{\circ}$  (17,3 mg in 1,276 ccm Dimethylformamid),  $[\alpha]_D^{23} = -423^{\circ}$  (2,70 mg in 1,30 ccm Aceton), unlösl. in W.; schwer lösl. in Ae., A.; leicht lösl. in Dimethylformamid; in  $NaHCO_3$  mit hellgelber Farbe löslich. Nach Potentiometertitration eine Carboxylgruppe mit einem  $pK = 6,4$  anwesend. Mit  $FeCl_3$  in 50% ig. A. intensiv grünbraune Farbe;  $(HgNO_3)_2$  gibt in 50% ig. A. weiße Fällung. —  $\alpha$ -II,  $C_{14}H_{17}O_3N$ , aus I in 2n  $H_2SO_4$  unter  $N_2$  rückflußgekocht; aus wss. Aceton oder Aceton—PAe. hellgelbe Nadeln, F. 171—172° Zers., opt.-inakt., lösl. in NaOH, mit  $FeCl_3$  Schwarzfärbung, gibt mit  $Hg(NO_3)_2$  in 50% ig. A. einen weißen Niederschlag. —  $\beta$ -II,  $C_{14}H_{17}O_3N$ , aus I in 0,5n KOH bei 60°, aus Aceton—PAe. hellgelbe Nadeln, F. 204—205° Zers., opt.-inakt., lösl. in NaOH, mit  $FeCl_3$  nur helle Orangefärbung, mit  $Hg(NO_3)_2$  kein Niederschlag. (J. biol. Chemistry 159. 67—70. Juni 1945. Peoria, Ill., North. Reg. Res. Labor.) 107.3900

**V. Prelog, L. Ruzicka, P. Meister und P. Wieland, Steroide und Sexualhormone. 113. Mitt. Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Geruch bei Steroiden. (112. vgl. C. 1945. II. 1496.)** Allgemeines: Eine eng umgrenzte Gruppe von Steroiden zeigt Riechstoffeigg., die in gleichem Sinne von der Konfiguration beeinflusst werden wie die männliche Hormonwirkung. Steroide mit OH-Gruppe in 3 $\alpha$ -Stellung zeigen intensiveren Geruch als 3 $\beta$ -Deriv., Androsteranderiv. stärkeren als die entsprechenden Ätiocholerinderivate. Die früher beschriebenen epimeren  $\Delta^{16}$ -*Androstenole*-(3) (I) u. die entsprechenden *Dihydroderiv.* (II) zeigen „moschusähnlichen“, das  $\Delta^{16}$ -*Androstenon*-(3) (III) „Harngeruch“ (PRELOG u. RUZICKA, C. 1945. I. 42; PRELOG, RUZICKA u. WIELAND, C. 1945. I. 42). Umkehrung der Konfiguration am C-Atom 5 bei I u. II führt zu den prakt. geruchlosen epimeren  $\Delta^{16}$ -*Ätiocholenolen*-(3) (IV u. V), deren *Dihydroderiv.*, die *Ätiocholanolole*-(3) (VI u. VII) ebenfalls ohne Geruch sind. „Harngeruch“ zeigen *Androstanon*-(3) (VIII) u.  $\Delta^{4,16}$ -*Androstandienon*-(3) (IX), in bedeutend schwächerem Maße das  $\Delta^{16}$ -*Ätiocholenon*-(3) (X) u. das *Ätiocholanol*-(3) (XI). In der Wärme deutlichen „Harngeruch“ besitzen das mit III isomere  $\Delta^2$ -*Androstenon*-(17) (XII) sowie die sich von III u. VIII ableitenden *Lactone XIII* u. XIV. Eines der I entsprechenden 3-*Amino*- $\Delta^{16}$ -*androsten*-Epimeren (XV) ist geruchlos. — Präparatives: *cis*-*Testosteronbenzoat* [ $\Delta^4$ -*Androstenol*-(17 $\beta$ )-*on*-(3)-*benzoat*] (XVI) ergab bei katalyt. Hydrierung *Ätiocholanol*-(17 $\beta$ )-*on*-(3)-*benzoat* (XVII), das aus XVI auch durch  $PtO_2/H_2$  u. nachfolgende Oxydation mit Chromsäure gewonnen werden konnte. Therm. Spaltung führte XVII in X über. Red. nach MEERWEIN-PONNDORF lieferte ein Gemisch der beiden Epimeren IV u. V, deren Hydrierung mit  $PtO_2$ -Katalysator VI u. VII ergab. Aus X wurde durch partielle Hydrierung mit  $Pd/BaCO_3$  XI erhalten; direkte therm. Spaltung von XVI ergab IX. Für die Verb. mit Androstangerüst diente als Ausgangsmaterial *Androstanol*-(17 $\beta$ )-*on*-(3)-*hezahydrobenzoat* (XVIII) bzw. das daraus erhältliche III. Hydrierung mit  $PtO_2$ -Katalysator u. nachfolgende Oxydation mit Chromsäure lieferte VIII. Das *Oxim* von III wurde mit

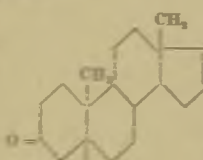
N<sub>2</sub> in A. zu XV reduziert. XVIII wurde mit Benzopersäure in ein Lacton XIX übergeführt, das bei therm. Spaltung XIII ergab; aus XIII wurde mit PtO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> XIV erhalten. XII wurde durch Dest. von Androsteron mit Borsäureanhydrid hergestellt.

IV: R<sub>1</sub> = OH; R<sub>2</sub> = HV: R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = OHVI: R<sub>1</sub> = OH; R<sub>2</sub> = HVII: R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = OH

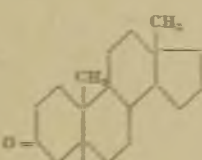
VIII



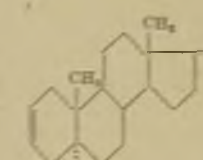
IX



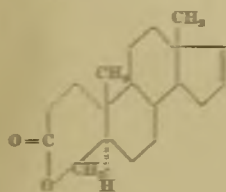
X



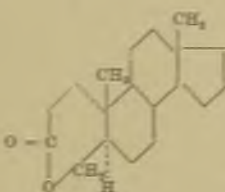
XI



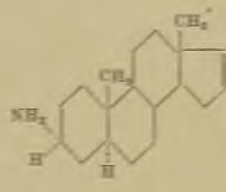
XII



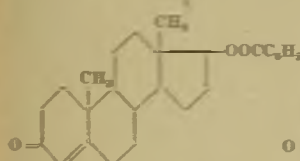
XIII



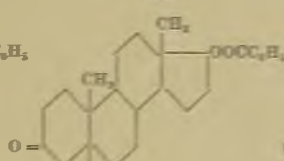
XIV



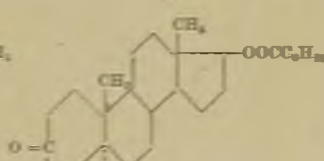
XV



XVI



XVII



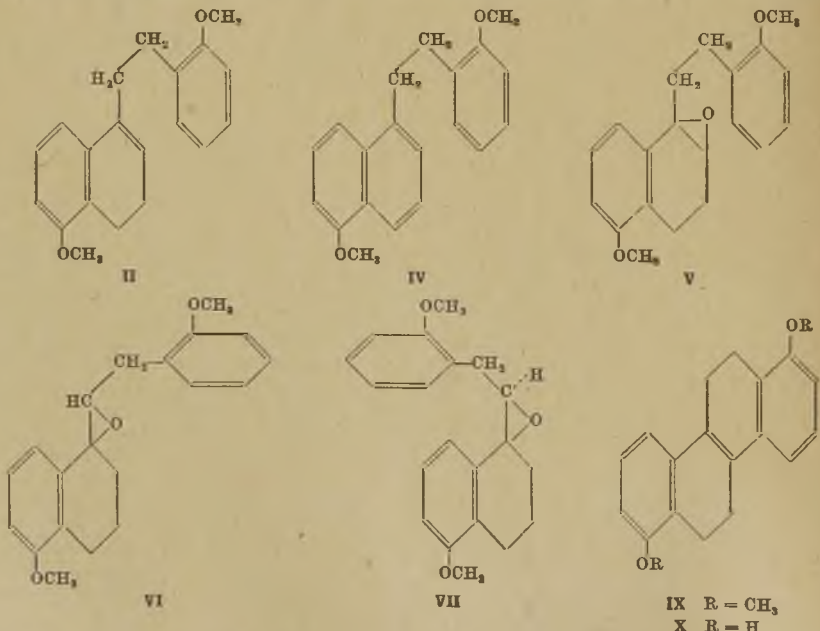
XVIII

Versuche: *cis*-Testosteronbenzoat (XVI), aus Testosteron u. Benzoylchlorid in Methylendichlorid/Pyridin, Nadeln, F. 138,5–140°,  $[\alpha]_D^{17} = +20,5^\circ (\pm 2^\circ)$  ( $c = 0,833$  in  $\text{CHCl}_3$ ). — *Atiocholanol*-(17 $\beta$ )-*on*-(3)-benzoat (XVII),  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_3$ ; a) aus XVI mit vorhydriertem PtO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>, Hydrierungsprod. in Eisessig mit CrO<sub>2</sub> oxydiert, anschließend Chromatographie des Rohprod. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aus Hexan Kristalle, F. 181–182°; b) partielle Hydrierung von XVI in A. mit PtO<sub>2</sub>/BaCO<sub>3</sub>, aus Methanol sechseckige Platten, F. 180 bis 182°,  $[\alpha]_D^{17} = -21,3^\circ (\pm 2^\circ)$  ( $c = 1,295$  in  $\text{CHCl}_3$ ). — *Atiocholanol*-(17 $\beta$ )-*on*-(3) (XX),  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_2$ , durch Verseifung von XVII mit methanol. KOH, Platten, F. 160–161°,  $[\alpha]_D^{17} = +5,4^\circ (\pm 3^\circ)$  ( $c = 0,655$  in  $\text{CHCl}_3$ ). — *A<sup>6</sup>-Atiocholenon*-(3) (XI),  $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}$ , aus XVII durch therm. Zers., F. 85–86°,  $[\alpha]_D^{16} = +31^\circ (\pm 3^\circ)$  ( $c = 0,652$  in  $\text{CHCl}_3$ ), typ. „Harngeruch“. — *Atiocholanon*-(3) (XI),  $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}$ , aus X mit Pd/BaCO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>, F. 59–60°,  $[\alpha]_D^{17} = +16,9^\circ (\pm 3^\circ)$  ( $c = 0,709$  in  $\text{CHCl}_3$ ). — Red. von XI in absol. Isopropanol u. Al-Isopropylat-Lsg. gab ein kryst. Rohprod.; Trennung der Epimeren mit Digitocin in A.-W., Nd. mit 90% ig. A. behandelt. — *A<sup>6</sup>-Atiocholanol*-(3 $\alpha$ ) (IV),  $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}$ , aus der alkoh. Lsg., Nadeln, F. 148,5 bis 149,5°,  $[\alpha]_D^{16} = +20,4^\circ (\pm 3^\circ)$  ( $c = 0,736$  in  $\text{CHCl}_3$ ). — *A<sup>6</sup>-Atiocholanol*-(3 $\beta$ ) (V),  $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}$ , F. 123–124°,  $[\alpha]_D^{16} = +15^\circ (\pm 4^\circ)$  ( $c = 0,512$  in  $\text{CHCl}_3$ ). — *Atiocholanol*-(3 $\alpha$ ) (VI),  $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}$ , aus IV mit PtO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, Nadeln, F. 146–146,5°,  $[\alpha]_D^{15} = +7^\circ (\pm 4^\circ)$  ( $c = 0,565$  in  $\text{CHCl}_3$ ). — *Atiocholanol*-(3 $\beta$ ) (VII),  $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}$ , aus V mit PtO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, Nadeln, F. 143–143,5°,  $[\alpha]_D^{15} = +2^\circ (\pm 4^\circ)$  ( $c = 0,466$  in  $\text{CHCl}_3$ ). — *A<sup>2,16</sup>-Androstadienon*-(3) (IX),  $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}$ , durch therm. Zers. von XVI, an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert, aus Hexan, F. 131,5–133,5°.



im UV charakterist. Absorptionsmaximum bei 240  $\mu$ , starker „Harngeruch“,  $[\alpha]_D^{16} = +123^{\circ}$  ( $\pm 3,5^{\circ}$ ) ( $c = 1,03$  in  $\text{CHCl}_3$ ). — *Androstanon-(3)* (VIII),  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}$ , aus III mit  $\text{PtO}_2/\text{H}_2$  in Eisessig u. nachfolgender Oxydation mit  $\text{CrO}_3$ , aus Hexan Nadeln, F. 104,5 bis 105,5 $^{\circ}$ , starker „Harngeruch“,  $[\alpha]_D^{20} = +25,4^{\circ}$  ( $\pm 3^{\circ}$ ) ( $c = 0,710$  in  $\text{CHCl}_3$ ). — *Lacton XIX*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_4$ , aus XVIII mit Benzopersäure in  $\text{CHCl}_3$  während 1 Woche bei  $-10^{\circ}$ , Nadeln, F. 195,5–196 $^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{16} = -36^{\circ}$  ( $\pm 3^{\circ}$ ) ( $c = 0,788$  in  $\text{CHCl}_3$ ). — *Lacton XIII*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$ , durch Dest. von XIX im  $\text{N}_2$ -Strom bei 310 $^{\circ}$ , Blättchen, F. 172,5–173 $^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{17} = -26,8^{\circ}$  ( $\pm 3^{\circ}$ ) ( $c = 0,677$  in  $\text{CHCl}_3$ ). „Harngeruch“ in der Wärme. — *Lacton XIV*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , aus XIII mit  $\text{PtO}_2/\text{H}_2$ , Blättchen, F. 185,5–186 $^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{17} = -37,8^{\circ}$  ( $\pm 3^{\circ}$ ) ( $c = 0,793$  in  $\text{CHCl}_3$ ), oder aus VIII mit Benzopersäure/ $\text{CHCl}_3$  bei  $-10^{\circ}$  erhältlich. — *3-Amino- $\Delta^{16}$ -androsten* (XV),  $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{N}$ , aus III mit  $\text{NH}_2\text{OH}$ -Acetat über das Oxim,  $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{ON}$  (F. 163 bis 165 $^{\circ}$ ), anschließende Red. mit Na in A., ölige Base ergab mit äther. HCl das *Hydrochlorid*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{NCl}$ ,  $[\alpha]_D^{16} = +15^{\circ}$  ( $\pm 2^{\circ}$ ) ( $c = 0,988$  in  $\text{CHCl}_3$ ); daraus mit KOH das freie Amin (XV), F. 64,5–66 $^{\circ}$ . —  *$\Delta^2$ -Androstenon-(17)* (XII),  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}$ , aus Androsteron u. Borsäureanhydrid, Blättchen, F. 104,5–105,5 $^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D^{17} = +146^{\circ}$  ( $\pm 9^{\circ}$ ) ( $c = 0,40$  in A.), deutlicher „Harngeruch“. (Helv. chim. Acta 28. 618–27. 2/5. 1945. Zürich, Eidgen. TH.) 359.4000

E. Hardegger, D. Redlich und A. Gal, *Über Steroide und Sexualhormone*. 114. Mitt. *Versuche zur Herstellung von 4.13-Dioxychrysenderivaten*. (113. vgl. vorst. Ref.) Das 1.2.10.11-Tetrahydro-5.14-dioxychrysen ist östrogen wirksam, das Androgen D-Homodihydrotestosteron trägt an C<sub>4</sub> aus C<sub>14</sub> des Chrysen skeletts eine O-Funktion. Vff. interessierten sich für die physiol. Wrkg. von 4.13-Dioxychrysenderiv. u. synthetisierten das 4.13-Dioxy-1.2.10.11-tetrahydrochrysen (X). Als Ausgangsmaterial diente das 5-Methoxytetralin-1 (I), das entweder aus 1.5-Dioxyphenalin durch partielle Hydrierung zum 1.5-Dioxytetralin, Verätherung der phenol. OH-Gruppe u.  $\text{CrO}_3$ -Oxydation, oder aus  $\beta$ -[o-Anisyl]-äthylbromid (bzw. dem -chlorid oder dem  $\beta$ -[o-Anisyl]-äthanollosylester) über die durch Malonestersynth. erhaltene  $\gamma$ -[o-Anisyl]-buttersäure durch Cyclisierung mit  $\text{POCl}_3$  dargestellt wurde. I liefert mit  $\beta$ -[o-Anisyl]-magnesiumbromid das  $\alpha$ -[o-Anisyl]- $\beta$ -[3.4-dihydro-5-methoxynaphthyl-(1)]-äthan (II), aus dem durch Erhitzen mit Pyridinhydrochlorid das  $\alpha$ -[o-Oxyphenyl]- $\beta$ -[3.4-dihydro-5-oxynaphthyl-(1)]-äthan, durch katalyt. Hydrierung das  $\alpha$ -[o-Anisyl]- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydro-5-methoxynaphthyl-(1)]-äthan (III) bereitet wurde; III kann auch in das entsprechende Diphenol übergeführt werden. — II erleidet beim Behandeln mit Eisessig– $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausschließlich, mit  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$  hauptsächlich



eine Disproportionierung in III u.  $\alpha$ -[o-Anisyl]- $\beta$ -[5-methoxynaphthyl-(1)]-äthan (IV), daneben wird wenig 1.2.9.10.11.18-Hexahydro-4.13-dimethoxychrysen erhalten. — Wird II

mit Benzopersäure oxydiert, so erhält man 3 isomere Oxyde  $C_{20}H_{22}O_3$ , die chromatograph. getrennt u. als *Oxyd A*, *B* u. *C* bezeichnet wurde; ihnen werden mit Vorbehalt die Formeln V, VI u. VII zugeschrieben. Das Oxyd A (V) liefert mit Eisessig- $H_2SO_4$  oder mit HBr in wss. Eisessig in schlechter Ausbeute das 1.2.10.11-Tetrahydro-4.13-dimethoxychrysen (IX), aus dem durch Erhitzen mit Pyridinhydrochlorid oder  $CH_3MgJ$  X dargestellt wird.

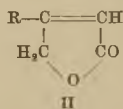
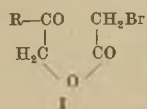
Versuche: *o*-Bromanisol,  $C_7H_7OBr$ , aus diazotiertem *o*-Anisidin mit  $CuBr$ . —  $\beta$ -[*o*-Anisyl]-äthylalkohol,  $C_9H_{12}O_2$ , aus vorst. u. Äthylenoxyd nach GRIGNARD, Kp.<sub>12</sub> 136°. Ausbeute 60%. Phenylcarbaminsäureester,  $C_{16}H_{17}O_3N$ , aus PAe. — Ae. Kristalle, F. 80—81°. *Allophanat*,  $C_{11}H_{14}O_4N_2$ , F. 176—177°. *p*-Toluolsulfonsäureester,  $C_{16}H_{18}O_4S$ , mit Tosylchlorid in Pyridin-Bzl., Kristalle aus A., F. 56—57°. —  $\beta$ -[*o*-Anisyl]-äthylchlorid,  $C_9H_{11}OCl$ , aus  $\beta$ -[*o*-Anisyl]-äthylalkohol mit Thionylchlorid in Ae., Kp.<sub>12</sub> 108—112°. —  $\gamma$ -[*o*-Anisyl]-buttersäure,  $C_{11}H_{14}O_3$ , durch Malonestersynth. aus  $\beta$ -[*o*-Anisyl]-äthylchlorid (Ausbeute 55%), -bromid (Ausbeute 80%) bzw. -toluolsulfonat (Ausbeute 65%), Kp.<sub>12</sub> 185—195°, Kp.<sub>0,2</sub> 143 bis 145°. Benzylthiuroniumsalz,  $C_{19}H_{24}O_3N_2S$ , F. 136—138°; *Methylester*,  $C_{17}H_{20}O_3$ , im Hochvakuum bei 120—140° dest.; *Säurechlorid*,  $C_{11}H_{13}O_2Cl$ , Kp.<sub>12</sub> 144—145°. — 1.5. *Dioxytetralin*,  $C_{14}H_{12}O_2$ , aus 1.5-Dioxynaphthalin mit  $H_2$  in Gew. von Ni-Kieselgur-Katalysator bei 120° u. 76 at, Abtrennen phenol. Anteile u. Kristallisation aus Essigester, F. 131—133°. — 1. *Oxy-5-methoxytetralin*,  $C_{14}H_{14}O_2$ , aus vorst. mit Na u.  $CH_3J$ , Kristalle aus PAe., F. 72 bis 73,5°. — 1. *Oxo-5-methoxytetralin* (I),  $C_{11}H_{12}O_2$ , aus vorst. mit  $CrO_3$  in Eisessig oder aus  $\gamma$ -[*o*-Anisyl]-buttersäure mit  $POCl_3$  in Tetrachloräthan, Kp.<sub>0,05</sub> 102—104°, Kp.<sub>12</sub> 160 bis 164°, F. 82—83° (aus PAe. Kryst.); *Oxim*,  $C_{11}H_{13}O_2N$ , F. 157—159° (aus A.-W.). —  $\alpha$ -[*o*-Anisyl]- $\beta$ -[3.4-dihydro-5-methoxynaphthyl-(1)]-äthan (II),  $C_{20}H_{22}O_2$ , aus vorst. u.  $\beta$ -[*o*-Anisyl]-äthylmagnesiumbromid in Ae. — Bzl. u. anschließendem Erhitzen der neutralen Reaktionsprodd. mit Jod oder  $KHSO_4$  auf 160—180° für 30 Min., Dest. im Hochvakuum bei 165—210°, aus  $CH_3OH$  Kristalle, F. 64—65,5°; verbraucht bei der Phthalmonopersäuretitration in Chlf. in 4 Stdn. 1,06 Äquivalente O, bei der Titration mit Brom 2,14 Äquivalente; liefert beim 3std. Erhitzen mit Pyridinhydrochlorid auf 220° das  $\alpha$ -[*o*-Oxyphenyl]- $\beta$ -[3.4-dihydro-5-oxynaphthyl-(1)]-äthan,  $C_{18}H_{18}O_2$ , F. 97—99° nach Hochvakuumdest. u. Chromatographie; *Di-p-nitrobenzoat*,  $C_{32}H_{21}O_6N_2$ , F. 162—164°. —  $\alpha$ -[*o*-Anisyl]- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydro-5-methoxynaphthyl-(1)]-äthan (III),  $C_{20}H_{24}O_2$ , aus II u.  $H_2$  mit Pd- $CaCO_3$ -Katalysator in A., Kp.<sub>0,2</sub> 130—160°, reagiert nicht mit  $Br_2$ . —  $\alpha$ -[*o*-Oxyphenyl]- $\beta$ -[1.2.3.4-tetrahydro-5-oxynaphthyl-(1)]-äthan,  $C_{18}H_{20}O_2$ , aus vorst. mit Pyridinhydrochlorid wie oben, F. 102—103°; *Di-p-nitrobenzoat*,  $C_{32}H_{26}O_6N_2$ , F. 117—119°. — Wird II mit  $AlCl_3$  in  $CS_2$  90 Stdn. geschüttelt, so erhält man durch chromatograph. Trennung der neutralen Reaktionsprodd. 1.2.9.10.11.18-Hexahydro-4.13-dimethoxychrysen,  $C_{20}H_{22}O_2$ , aus Essigester Kristalle, F. 186—188°, gibt in A. kein Pikrat, neben  $\alpha$ -[*o*-Anisyl]- $\beta$ -[5-methoxynaphthyl-(1)]-äthan (IV),  $C_{20}H_{20}O_2$ , aus  $CH_3OH$  + wenig Anisol Kristalle, F. 55—56°; Misch-F. mit II 50—53°; *Pikrat*, orangefarbene Kristalle, F. 143—145°; aus den Mutterlauge des Pikrats wurde III isoliert. —  $\alpha$ -[*o*-Oxyphenyl]- $\beta$ -[5-oxynaphthyl-(1)]-äthan (IVa),  $C_{18}H_{16}O_2$ , aus IV mit Pyridinhydrochlorid wie bei II beschrieben, aus  $CH_3OH$  + W. Kristalle, F. 155—156°; *Dibenzoat*,  $C_{32}H_{24}O_4$ , aus Bzl. — Ae. Kristalle, F. 141°. — Wird II mit Eisessig- $H_2SO_4$  (10 : 1) 1 Stde. auf 100° erwärmt, so erhält man IV (als Pikrat isoliert) u. III. — Wird II bei 0 bis -15° in Chlf. mit Benzopersäure oxydiert (5 Stdn.), so erhält man aus den neutralen Reaktionsprodd. durch chromatograph. Adsorption u. Elution mit Bzl. — PAe. (1 : 3), Bzl. — PAe. (1 : 1), Bzl. u. Ae. zunächst das  $\alpha$ -[*o*-Anisyl]- $\beta$ -[3.4-dihydro-5-methoxy-1.2(?)-oxidonaphthyl-(1)]-äthan, *Oxyd A* (V),  $C_{20}H_{22}O_3$ , als Öl, dest. im Hochvakuum bei 215°, ferner die isomeren *Oxyde B* (VI), F. 87° (Kristalle aus Essigester-PAe.), u. *C* (VII), F. 95—96°, Misch-F. mit *Oxyd B* 70—75°; die drei Oxyde geben kein Semicarbazon. — V liefert beim 36std. Kochen mit 20%ig. HBr-Eisessig 44% phenol. Anteile, daraus durch Chromatographie an  $Al_2O_3$  *Verb. C*,  $C_{16}H_{14}O_3$  (VIII), F. 166°, u. *Verb. C*,  $C_{18}H_{16}O_3$ , F. 215°, die auch aus VIII mit Pyridinhydrochlorid entsteht. — Aus den Oxyden B u. C entsteht mit HBr-Eisessig als einzige kryst. *Verb. IVa*, Ausbeute 40% der phenol. Anteile. — 1.2.10.11-Tetrahydro-4.13-dimethoxychrysen (IX),  $C_{20}H_{20}O_2$ , aus V in Eisessig mit dem gleichen Vol. 80%ig.  $H_2SO_4$  in 1 Stde., mehrfacher chromatograph. Reinigung u. erneuter Cyclisierung, glänzende Blättchen, F. 218°. — 1.2.10.11-Tetrahydro-4.13-dioxychrysen (X),  $C_{18}H_{16}O_2$ , aus vorst. mit Pyridinhydrochlorid in 3 Stdn. bei 230—240°, oder durch Erhitzen mit  $CH_3MgJ$  auf 180° bis zum Aufhören der Gasentw., F. 275° (Helv. chim. Acta 28. 628—37. 2/5. 1945.)

356.4000

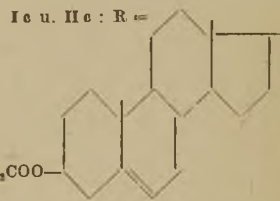
Pl. A. Plattner und H. Heusser, *Über Steroide und Sexualhormone*. 115. Mitt. *Über eine Modifikation der Synthese digitaloider Lactone*. (114. vgl. vorst. Ref.) Bei der bisher meistens verwendeten Meth. zur Synth. von Herzgiftglykonen, der Umsetzung von  $\alpha$ -Ketolactaten mit Bromessigester u. Zn nach REFORMATZKY, treten meist Nebenprodd. auf,



u. die Ausbeuten an reinen Aglykonen sind gering. Vff. haben deshalb bei  $\alpha$ -Ketolbromacetaten (aus den Diazoketonen mit Bromessigsäure bereitet) eine intramol. REFORMATZKY-Rk. durchgeführt. Diese gelingt nicht ohne Zusatz von Bromessigester; es ist deshalb fraglich, ob wirklich innermol. Ringschluß eintritt. Die erhaltenen ungesätt. Lactone sind leichter zu reinigen u. entstehen in besserer Ausbeute. Als Beispiel wird die



I a u. II a : R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-



Versuche: *Benzyl Diazomethylketon*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>, aus Phenylessigsäurechlorid mit Diazomethan, Krystalle aus PAe.-Essigester, F. 49–50°, Ausbeute 90%. — *Benzylbromacetoxymethylketon (Ia)*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Br, aus vorst. mit Bromessigsäure in Bzl., aus Ae.-PAe., Krystalle, F. 44–45°. — *Benzylacetoxymethylketon*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus vorst. mit Eisessig, aus Ae.-PAe., Krystalle, F. 62,5–64,5°. —  *$\beta$ -Benzyl- $\beta$ -oxybutanolid*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus vorst. mit Bromessigester u. Zn oder aus Ia mit Zn u. 0.75 Mol Bromessigester, Krystalle aus Ae. u. Bzl., F. 99–100°. —  *$\Delta^{\alpha}$ - $\beta$ -Benzylbutenolid (IIa)*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. durch 48std. Kochen mit Acetanhydrid bei 165°, nach chromatograph. Reinigung Öl, Kp.<sub>0,02</sub> 126–127°, LEGAL-Test positiv. —  *$\Delta^{\beta}$ -3 $\beta$ -Acetoxy-24-oxo-25-bromacetoxo-25-homocholen (Ib)*, C<sub>29</sub>H<sub>43</sub>O<sub>5</sub>Br, aus  $\Delta^{\beta}$ -3 $\beta$ -Acetoxy-24-oxo-25-diazo-25-homocholen mit Bromessigsäure in Bzl., aus A. feine Nadeln, F. 128–130°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>21</sup> = –35,5°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> = –36,2° (in Chlf.). —  *$\beta'$ -[ $\Delta^{\beta}$ -3 $\beta$ -Acetoxynorcholenyl-(23)]- $\Delta^{\alpha}$ - $\beta$ -butenolid (IIb)*, C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>, aus Ib wie bei IIa beschrieben, nach chromatograph. Reinigung F. 204 bis 205°. —  *$\Delta^{\beta}$ -3 $\beta$ -Oxy-20-oxo-21-bromacetoxypregnen*, C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>Br·H<sub>2</sub>O, aus  $\Delta^{\beta}$ -3 $\beta$ -Oxy-20-oxo-21-diazopregnen mit Bromessigsäure in Bzl., aus Methanol Blättchen, F. 112 bis 113°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>14</sup> = +25,1° (in Chlf.). —  *$\Delta^{\beta}$ -3 $\beta$ -Acetoxy-20-oxo-21-bromacetoxypregnen (Ic)*, C<sub>23</sub>H<sub>35</sub>O<sub>5</sub>Br, aus vorst. durch 4std. Erwärmen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad neben  $\Delta^{\beta}$ -3 $\beta$ -21-Diacetoxy-20-oxopregnen, oder aus  $\Delta^{\beta}$ -3 $\beta$ -Acetoxy-20-oxo-21-diazopregnen mit Bromessigsäure in Bzl., aus CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 137–138°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> = +26,1° (in Chlf.). —  *$\beta'$ -[ $\Delta^{\beta}$ -3 $\beta$ -Acetoxyätiucholenyl-(17)]- $\Delta^{\alpha}$ - $\beta$ -butenolid (IIc)*, aus Ic wie bei IIa beschrieben, F. 173–174°, Ausbeute 45–50%. (Helv. chim. Acta 28. 1044–49. 1/8. 1945.)

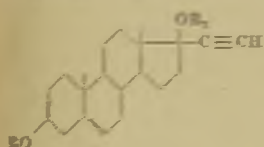
356.4000

Pl. A. Plattner und A. Uffer, *Über Steroide und Sexualhormone*. 116. Mitt. *Über einige neue Glucoside der Steroidreihe*. (115. vgl. vorst. Ref.) Zur Prüfung der pharmakol. Eigg. der Steroidderiv., die den Herzgiften nahestehen, sollten diese als Glykoside vorliegen. Vff. suchten deshalb eine Meth. zur möglichst quantitativen Überführung von Steroiden in die entsprechenden Glykoside. Modellvers. an Cholesterin u. Cholestanol (I) mit Acetobromzuckern u. Quecksilber (II)-acetat, Ag<sub>2</sub>O u. Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Katalysatoren hatten wenig Erfolg. Mit dem in arom. KW-stoffen leicht lösl. *Quecksilber (II)-acetamid* ließ sich die Ausbeute an Cellobiosid u. Maltosid von I auf das 1,5–2fache steigern, nicht aber die Ausbeute an I-Glucosid u. an den Glykosiden der Steroidlactone. — Es werden im Versuchsteil einige neue Glykoside von I, von  $\beta'$ -[ $\Delta^{\beta}$ -3 $\beta$ -Oxynorcholenyl-(23)]- $\Delta^{\alpha}$ - $\beta$ -butenolid u. vom  $\Delta^{\beta}$ -3 $\beta$ -21-Dioxycholsäurelacton beschrieben.

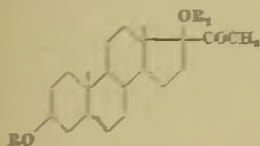
Versuche: *Cellobiosidheptaacetat des Cholestanols*, C<sub>53</sub>H<sub>82</sub>O<sub>18</sub>, aus Cholestanol (I) durch 5std. Kochen mit Acetobromcellobiose in Toluol in Ggw. von CaSO<sub>4</sub> u. Mercuriacetat, Nachacetylieren mit Acetanhydrid-Pyridin u. chromatograph. Reinigung, aus Chlf.-A. gallertartig-amorph, F. 232–233°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>17</sup> = –5,0° (in Chlf.). — *Cholestanolcellobiosid*, C<sub>39</sub>H<sub>68</sub>O<sub>11</sub>·H<sub>2</sub>O, aus vorst. mit wäßrig-alkoh. Ba(OH)<sub>2</sub>, aus Aceton amorphes Pulver, F. 310° Zers., [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>21</sup> = +4,7° (in Pyridin). — *Cholestanolmaltosidheptaacetat*, C<sub>53</sub>H<sub>82</sub>O<sub>18</sub>, aus I mit Acetobrommaltose durch 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>std. Kochen mit Queck-

silber(II)-acetamid in Toluol-ChCl<sub>3</sub>, Nachacetylieren u. Chromatographie, aus A. feine Nadeln, F. 171–172°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +52,7; +51,2 (in ChCl<sub>3</sub>), leben Cholestanolacetat u. Cholestanol-β-D-tetraacetylglucosid, F. 164–165°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +6,3° (in ChCl<sub>3</sub>). — *Cholestanolmaltol*, C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>11</sub>, aus dem Heptaacetat mit methanol. 0,925 n-Na-Methylat-Lsg. Nadeln aus CH<sub>2</sub>OH, F. 288°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -22,2° (in ChCl<sub>3</sub>). — *Glucosidtriacetat des β-[Δ<sup>5</sup>-3β-Oxy-steroidenyl-(23)]-3'-F-butenolids*, C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>12</sub>, aus dem Aglykon mit Acetobromglucose durch 2std. Kochen mit Quecksilber(II)-acetat in Ae. unter Röhren. Nachacetylieren u. chromatograph. Reinigung, Nadeln, F. 295–298,5°. — *β-[Δ<sup>5</sup>-3β-Oxy-steroidenyl-(23)]-3'-F-butenolidglucosid*, C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>9</sub>, aus vorst. durch Verseifung mit Ba-Methylat, aus A. Krystalldrusen, F. 270–275°, daneben ein gallertartiges Präp. mit 2 H<sub>2</sub>O. — *Glucosidtriacetat des Δ<sup>20-22</sup>-3β-21-Diorycholenursäurelactons*, C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>12</sub>, aus dem Aglykon u. Acetobromglucose mit Quecksilber(II)-acetat u. CaSO<sub>4</sub> wie oben, aus Methylatboamyläther gallertige Körner, F. 125–127°. (Helv. chim. Acta 28, 1049–53. 1/8. 1945.) 356.4000

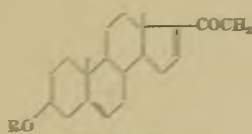
E. Hardegger und C. Scholz, *Über Steroide und Sexualhormone*. 117. Mitt. *Neue Derivate und Umwandlungsprodukte von Δ<sup>5</sup>-17-Äthinylandrostendiol-(3β,17α) und Δ<sup>5</sup>-Pregnen-20-on-diol-(3β,17α)*. (116. vgl. vorst. Ref.) Da die Herst. der 17α-Oxy-20-ketoverb. der Steroide aus Acetylenearbinolen vom Typus des Δ<sup>5</sup>-17-Äthinylandrostendiol-(3β,17α) (I) nach den Angaben von GOLDBERG, AESCHBACHER u. HARDEGGER (C. 1943. II. 232) nicht gelungen war, mußte vom Δ<sup>5</sup>-17-Äthinylandrostendiol-(3β,17α)-monooacetat (IIa) ausgegangen werden. Die Umsetzung der tert. OH-Gruppe mit Anthrachinoncarbonborsäurechlorid gelang nicht, dagegen die mit Stearylchlorid zu Δ<sup>5</sup>-17-Äthinylandrostendiol-3β-acetat-17α-stearat (IIb). Die Überführung von IIb in Δ<sup>5</sup>-Pregnen-20-on-diol-3β-acetat-17α-stearat (III) durch Hydratisierung mit Borfluorid-Ae. u. H<sub>2</sub>O gelang leicht. Bei alkal. Verseifung von III wurde Δ<sup>5</sup>-3β,17α-Dioxy-17α-methyl-D-homoandrosten-17-on (IV) erhalten. Beim Kochen von III in W. entsteht langsam Δ<sup>5</sup>-24-Pregnen-20-on-3β-diolacetat (IIIa). — Nach Behandlung von I mit Ameisensäure konnten 2 Verb. mit den Formeln C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O u. C<sub>21</sub>H<sub>30</sub> isoliert werden. Die erste ergab bei der Acetylierung ein Acetat C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, welches sich von Δ<sup>5</sup>-3β-Acetoxypregnen-20-on in F. u. starker negativer opt. Drehung unterschied. Die katalyt. Hydrierung des IIa mit RANEY-Ni gab als Endprod. 3β,17α-Dioacetylallopregnen-20-on. Unter stärkeren Hydrierungsbedingungen mit Kupferchromit als Katalysator entstand aus IIa das Dioacetat C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, welches durch Aufnahme von 1 Mol H<sub>2</sub> in die gesätt. Verb. C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> übergeführt wurde. Diese Verb. ist mit keiner der bekannten Dioacetylpregnane identisch.



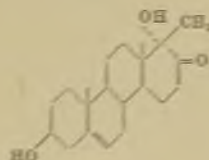
- I R = R<sub>2</sub> = H  
 Ia R = Ac; R<sub>2</sub> = H  
 Ib R = Ac; R<sub>2</sub> = Stearyl  
 Ic R = R<sub>2</sub> = Ac



- II R = R<sub>1</sub> = H  
 IIa R = R<sub>1</sub> = Ac  
 IIb R = Ac; R<sub>1</sub> = Stearyl



- III R = H  
 IIIa R = Ac



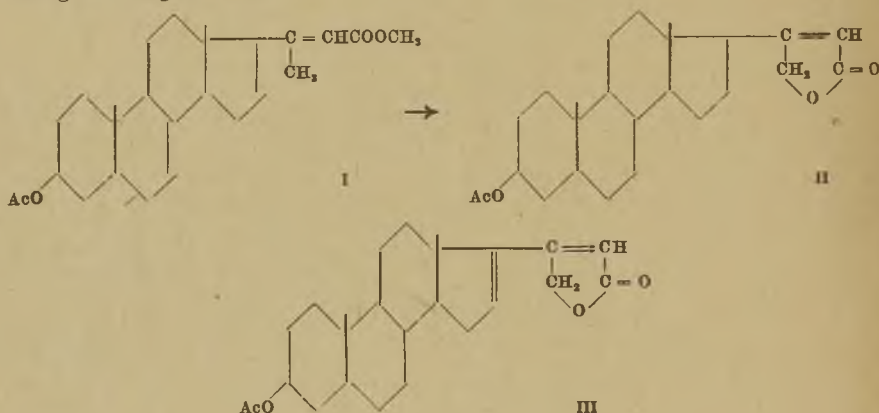
Ac = CH<sub>3</sub>CO

Versuche: Δ<sup>5</sup>-17-Äthinylandrostendiol-3β-acetat-17α-stearat (IIb), C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>, aus Ia mit Stearylchlorid in Pyridin bei 95° 25 Stdn. in geschlossenem Rohr, chromatograph. gereinigt, F. 82,5–83,5°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -54° (c = 0,76 in Dioxan). — Δ<sup>5</sup>-Pregnen-20-on-diol-3β-acetat-17α-stearat (IIb), C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>6</sub>, aus Ib mit HgO in Essig u. Acetanhydrid in Ggw. von Borfluorid-Ae., nach 25 Stdn. mit NaOH alkal. gemacht, aus Ae.-Methanol Krystalle, F. 82,5–83°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -15° (c = 0,90 in Dioxan). — Verb. C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, aus I durch 1std. Kochen mit 90% ig. Ameisensäure, Eindampfen im Vakuum u. 16std. Einw. von methanol. KOH bei Zimmertemp., aus Ae. Krystalle, F. 176–177°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -287° (c = 1,15 in Dioxan); Acetat, C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, mit Acetanhydrid u. Pyridin, Krystalle aus Ae.-Methanol, F. 140–141°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -250° (c = 1,5 in Dioxan); als Nebenprod. Verb. C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>, F. 192–194°. — Δ<sup>5</sup>-3β,17α-Dioxy-17α-methyl-D-homoandrosten-17-on, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, aus IIb durch 16std. Kochen mit methanol. KOH; durch Sublimation gereinigt, F. 281 bis 282°. — 3β,17α-Dioacetylallopregnen-20-on, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, aus IIIa durch katalyt. Hydrierung mit RANEY-Ni 24 Stdn. bei 195° u. 137 at, mit Acetanhydrid nachacetyliert, chro-



matograph. gereinigt, F. 226—227°,  $[\alpha]_D = -20^\circ$  ( $c = 0,70$  in Dioxan). — Verb.  $C_{25}H_{38}O_4$ , aus IIa durch Hydrierung mit Kupferchromit bei 200° u. 210 at in Dibutyläther, chromatograph. gereinigt, F. 134—136°,  $[\alpha]_D = -36^\circ$  ( $c = 0,87$  in Dioxan). —  $\beta$ -17a-Diacetoxy-17a-methyl-D-homoandrostan,  $C_{25}H_{40}O_4$ , aus  $\beta$ -Acetoxy-D-homoandrosteron-17 mit Methyl-MgBr u. Ae. in Bzl., nach 16 Stdn. mit HCl zers. u. mit Acetanhydrid-Pyridin bei 110° 24 Stdn. acetyliert, ein  $AlCl_3$  absorbiert u. eluiert mit PAe., F. 176—178°,  $[\alpha]_D = -18^\circ$  ( $c = 0,67$  in Dioxan). Durch Eluierung mit Bzl.-PAe. daneben  $\beta$ -Acetoxy-17a-oxo-17a-methyl-D-homoandrostan,  $C_{23}H_{38}O_3$ , F. 152—154°,  $[\alpha]_D = -40^\circ$  ( $c = 0,46$  in Dioxan). (Helv. chim. Acta 28. 1355—60. 15/10. 1945.) 356.4000

L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und J. Pataki, Über Steroide und Sexualhormone. 118. Mitt. Über die Einwirkung von N-Bromsuccinimid auf  $\Delta^{20,22}$ - $\beta$ -Acetoxynorallocholensäuremethylester. (117. vgl. vorst. Ref.) Die Vff. versuchen, das von ihnen durch Oxydation von  $\Delta^{20,22}$ - $\beta$ -Acetoxynorallocholensäuremethylester (I) mit  $SeO_2$  in sd. Essigsäureanhydrid in 30%ig. Ausbeute erhaltene  $\Delta^{20,22}$ - $\beta$ -Acetoxy-21-oxynorallocholensäurelacton-(23 → 21) (II) (vgl. C. 1942. II. 1126) durch Einw. von N-Bromsuccinimid auf I in besserer Ausbeute darzustellen. Sie können aber das gesuchte Lacton (II) nicht isolieren, sondern erhalten eine Verb., die sie vor allem wegen ihres UV-Absorptionsspektrums als  $\Delta^{16,17}$ ;  $20,22$ - $\beta$ -Acetoxy-21-oxynorallocholadiensäurelacton-(23 → 21) (III) ansehen. N-Bromsuccinimid oxydiert also wie erwartet den Ester (I) zum (23 → 21)-Lacton, greift aber gleichzeitig in 17 an.



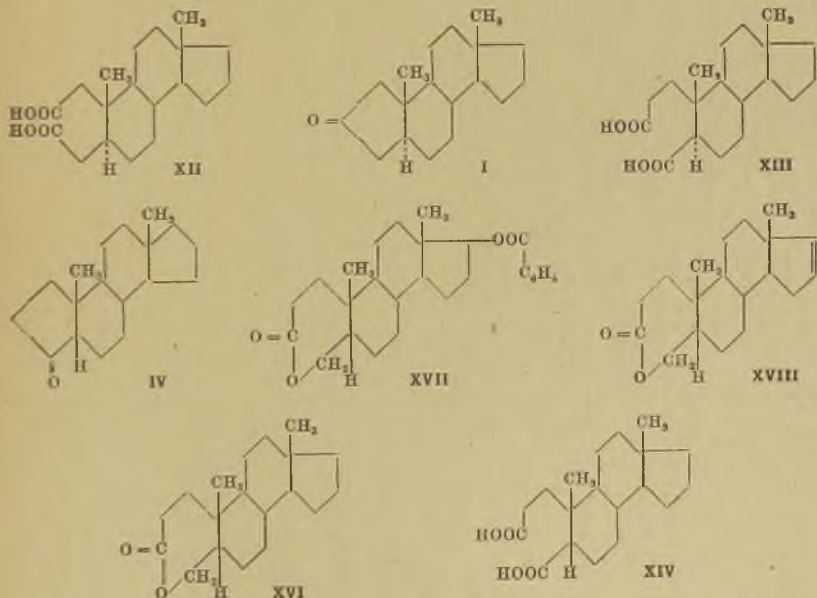
Versuche:  $\Delta^{16,17}$ ;  $20,22$ - $\beta$ -Acetoxy-21-oxynorallocholadiensäurelacton-(23 → 21) (III),  $C_{25}H_{34}O_4$ , aus I durch Bromierung mit N-Bromsuccinimid in  $CCl_4$ , wobei 20 Stdn. gekocht u. das Filtrat im Vakuum eingedampft wird. Der Rückstand wird an  $Al_2O_3$  chromatograph. gereinigt. Mit Ae. wird ein Öl eluiert, das beim Bespritzen mit Methanol kristallisiert. Die Krystalle werden mit Essigsäureanhydrid in Pyridin nachacetyliert; aus Methanol Krystalle, F. 235—236° korr.; starker LEGAL-Test. Mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung;  $[\alpha]_D = +34,4^\circ$  (in Chlf.),  $\lambda_{max} = 273 m\mu$ ;  $\log \epsilon = 4,35$ . (Helv. chim. Acta 28. 1360—61. 15/10. 1945.) 358.4000

L. Ruzicka, V. Prelog und P. Wieland, Steroide und Sexualhormone. 119. Mitt. Androstantriol-( $\beta$ -16 $\alpha$ .17 $\alpha$ ). (118. vgl. vorst. Ref.) Aus Harn konnte von HIRSCHMANN (J. biol. Chemistry 150 [1943.] 363) u. von MARRIAN u. BUTLER (C. 1945. II. 1040) ein  $\Delta^5$ -Androstantriol- $\beta$ -16.17 (I) isoliert werden. Es wurde vermutet, daß es in vivo auf ähnlichem Wege entsteht wie Östriol (II) aus Östron; I sollte dann an  $C_{16}$  u.  $C_{17}$  die gleiche ster. Konfiguration haben wie II. Zur Prüfung dieser Frage wurde aus  $\Delta^{16}$ -Androstenol- $\beta$  durch Oxydation mit  $OsO_4$  das Androstantriol- $\beta$ -16 $\alpha$ .17 $\alpha$  (III) dargestellt, das mit dem Hydrierungsprod. von I nicht ident., sondern isomer ist. Der Vgl. der opt. Drehungen von I mit III u. von II mit dem synthet.  $\Delta^{1,3,5}$ -Östratrientriol- $\beta$ -16 $\alpha$ .17 $\alpha$  (vgl. PRELOG, RUZICKA u. WIELAND, Helv. chim. Acta 28. [1945.] 255) u. der Triacetate dieser Verb. zeigte, daß I u. II die gleiche ster. Anordnung der Substituenten an  $C_{16}$  u.  $C_{17}$  haben müssen. Wenn für II die von PRELOG, RUZICKA u. WIELAND (l. c.) abgeleitete Konfiguration richtig ist, so muß I das  $\Delta^5$ -Androstantriol- $\beta$ -16 $\beta$ .17 $\alpha$  sein.

Versuche: Androstantriol- $\beta$ -16 $\alpha$ .17 $\alpha$  (III),  $C_{19}H_{32}O_3$ , aus  $\Delta^{16}$ -Androstenol- $\beta$  mit  $OsO_4$  in Ae.—Pyridin durch Zers. des prim. gebildeten Addukts mit Mannit in KOH,

aus A. Tafeln, F. 265—266°,  $[\alpha]_D^{16} = -19^\circ (\pm 4^\circ)$  ( $c = 0,55$  in A.). — *Androstantriol-3 $\beta$ .16 $\alpha$ .17 $\alpha$ -triacetat*, C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>, aus III mit Essigsäureanhydrid in Pyridin, aus CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 165° kor.,  $[\alpha]_D^{16} = +10^\circ (\pm 4^\circ)$  ( $c = 0,516$  in A.). (Helv. chim. Acta 28, 1609—12. 1/12. 1945.) 356.4000

L. Ruzicka, V. Prelog und P. Meister, *Steroide und Sexualhormone*. 120. Mitt. *Weitere Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Geruch bei Steroiden*. (119. vgl. vorst. Ref.) Einige Steroide zeigen intensive „moschusähnlichen“ bzw. „Harngeruch“ (vgl. 90. Mitt., PRELOG, C. 1945. I. 42; 113. Mitt. C. 1946. I. 208). Vff. untersuchen die Gerüche bei Verengung des Ringes A bzw. bei Erweiterung des Ringes D im Androstangerüst u. finden, daß nur die eigentlichen Androsteranderivv. bes. ausgeprägte Riechstoffeigg. besitzen. Bei Zimmertemp. haben die neu hergestellten Verb. keinen, in der Wärme jedoch einige einen deutlichen Geruch: *A-Norandrostanon-(2)* (I), zedernölartig, ähnlich wie Cyclotridecanon, *D-Homoandrostanon-(3)* (II), schwach nach „Harn“ wie das entsprechende *Androstanon-(3)* (III); *A-Norätiocolanon-(3)* (IV) ist prakt. geruchlos. Das 2 $\alpha$ -*Epimere des A-Norandrostanols-(2)* (V) riecht deutlich „moschusartig“, das 2 $\beta$ -*Deriv.* (VI) „zedernölartig“, *D-Homoandrostanol-(3 $\alpha$ )* (VII) schwach „moschusartig“, während das 3 $\beta$ -*Epimere* (VIII) geruchlos ist. — Präparatives: Als Ausgangsprod. für die *A-Norandrosteranderivv.* diente *Androstanol-(3 $\beta$ )-on-(17)* (IX), das zum *Androstanol-(3 $\beta$ )* (X) red. wurde. CrO<sub>3</sub> lieferte aus X ein Gemisch von *Androstanon-(3)* (III) u. 2||3-*Androstan-2.3-disäure* (XII), welche in *A-Norandrostanon-(2)* (I) übergeführt wurde. Red. von I lieferte 2 stereoisomere *A-Norandrostanole-(2)* (V u. VI), die mit Digitonin getrennt wurden. *Norätiocolanon-(3)* (IV) wurde aus III dargestellt, das mit Benzopersäure ein *Lacton* (XX) (vgl. 113. Mitt. C. 1946. I. 208) gab. Verseifung u. Oxydation von XX führte zu der mit XII isomeren 3||4-*Androstan-3.4-disäure* (XIII), aus welcher *A-Norätiocolanon-(3)* (IV) erhalten wurde. IV ist auch aus 3||4-*Ätiocolan-3.4-disäure* (XIV) zugänglich. XIV wurde sowohl durch Oxydation von *Ätiocolanon-(3)* (XV) als auch über das *Lacton* XVI mit Benzopersäure gewonnen. XVI kann über die *Lactone* XVII u. XVIII erhalten werden. Die *D-Homoandrosteranderivv.* wurden aus *D-Homoandrostanol-(3 $\beta$ )-on-(17 $\alpha$ )-acetat* (XIX) (GOLDBERG u. WYDLER, C. 1944. II. 1177) hergestellt. XIX ergab bei Red. VIII, das mit CrO<sub>3</sub> in II übergeführt wurde. Katalyt. Hydrierung in Ggw. von HBr führte II in VII über, das von VIII mit Digitonin getrennt werden konnte.



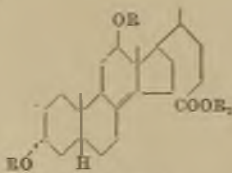
Versuche: *Androstanol-(3 $\beta$ )-on-(17)* (IX), aus  $\Delta^5$ -*Androstanol-(3 $\beta$ )-on-(17)* mit Pd/BaCO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>, F. 173,5—175°. — *Androstanol-(3 $\beta$ )* (X), C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O, aus IX in CH<sub>3</sub>OH mit Na u. Hydrazinhydrat, F. 151—152°;  $[\alpha]_D^{22} = 0^\circ (\pm 1,5^\circ)$ . — Oxydation von X in Eisessig mit CrO<sub>3</sub> ergibt a) *Androstanon-(3)* (III), F. 98—99°;  $[\alpha]_D^{20} = +25^\circ$ ; b) 2||3-*Androstan-2.3-disäure* (XII), C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, F. 237—238°;  $[\alpha]_D^{21} = -8,3^\circ$ ; *Dimethylester* C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>,



F. 44–45°;  $[\alpha]_D^{20} = -8,8^{\circ}$ . — *A-Norandrostanon-(2)* (I), C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O, durch Kochen von XII mit Acetanhydrid u. anschließender Dest. bei 220–230° (15–20 mm), F. 75–76°;  $[\alpha]_D^{23} = +177,8^{\circ}$ . — *A-Norandrostanol-(2α)* (V), C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O, u. *A-Norandrostanol-(2β)* (VI), C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O, a) durch Red. von I mit Al-Isopropylat in Isopropanol; Trennung der beiden Epimeren durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. über die Digitoninverb., V: F. 148–150°;  $[\alpha]_D^{17} +1,8^{\circ}$ ; VI: F. 121–122°;  $[\alpha]_D^{17} = +2,8^{\circ}$ ; b) Red. von I mit Na-Alkoholat lieferte ebenfalls V u. VI. — 3||4-*Androstan-3,4-disäure* (XIII), C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, aus Lacton XX durch Verseifung u. anschließende Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig, F. 242–244°;  $[\alpha]_D^{21} = -29,1^{\circ}$ . — *Lacton XVII*, C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, aus Ätiocholanol-(17β)-on-(3)-benzoat (vgl. C. 1946. I. 208) mit Benzopersäure in CHCl<sub>3</sub> bei -10°, F. 208,5–209,5°;  $[\alpha]_D^{20} = -20,8^{\circ}$ . — *Lacton XVIII*, C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, durch Dest. von XVII im N<sub>2</sub>-Strom bei 300°, F. 127–128°;  $[\alpha]_D^{22} = +43,8^{\circ}$ . — *Lacton XVI*, C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, a) aus XVIII mit PtO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, F. 142–143°;  $[\alpha]_D^{20} = +33,4^{\circ}$ ; b) aus XV mit Benzopersäure in CHCl<sub>3</sub> bei -10°, F. 139–140°. — 3||4-*Ätiocholan-3,4-disäure* (XIV), C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, a) aus XV durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig, F. 253–255°;  $[\alpha]_D^{22} = +31,8^{\circ}$ ; b) aus Lacton XVI durch Verseifung mit KOH u. anschließender Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig, F. 252–254°. — *A-Norätiocholanol-(3)* (IV), C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O, a) aus XIII durch Kochen mit Acetanhydrid u. anschließender Dest., nach chromatograph. Reinigung F. 89–91°;  $[\alpha]_D^{17} = +148,6^{\circ}$ ; b) aus XIV durch therm. Zers., F. 90–91°. — *D-Homoandrostanol-(3β)* (VIII), C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O, aus XIX (hergestellt nach GOLDBERG u. WYDLER, l. c.) durch Red. mit Hydrazinhydrat u. Na in absol. A., F. 143–143,5°;  $[\alpha]_D^{17} = +3,4^{\circ}$ . — *D-Homoandrostanon-(3)* (II), C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O, aus VIII durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig, F. 168,5–170°;  $[\alpha]_D^{17} = +24,8^{\circ}$ . — *D-Homoandrostanol-(3α)* (VII), C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O, aus II mit PtO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> in Eisessig u. HBr, anschließender Verseifung mit methanol. KOH, Trennung der Epimeren mit Digitonin, F. 168–169°;  $[\alpha]_D^{17} = +6,4^{\circ}$ . (Helv. chim. Acta 28. 1651–60. 1/12. 1945.) 359.4000

Pl. A. Plattner, L. Ruzicka und S. Holtermann, *Über Steroide und Sexuallhormone.*

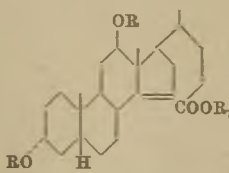
121. Mitt. *Über die Hydrierung der Oxyde von Apocholsäure und Δ<sup>14-15</sup>-Dioxycholsäure.* (120. vgl. vorst. Ref.; 122. vgl. C. 1946. I. 62.) Durch katalyt. Hydrierung von Epoxyden können Oxygruppen in das Steringerüst eingeführt werden. (Vgl. OTT u. REICHBSTEIN, C. 1944. II. 535; RUZICKA u. MUEB, C. 1945. I. 163; PLATTNER, PETRZILKA u. LANG, C. 1945. I. 164). Die Vers. der Vff., auf diesem Wege eine Oxygruppe in Stellung 14 einzuführen, haben keinen Erfolg. Vff. gehen von der *Apocholsäure* (I) aus. Für die Struktur I spricht die Resistenz der Apocholsäure gegen Hydrierung u. die Verschiebbarkeit der Doppelbindung nach 14.15 unter Entstehung der *Δ<sup>14-15</sup>-3α.12β-Dioxycholsäure* (II). (Vgl. CALLOW, C. 1926. II. 3116; WIELAND, DIETZ u. OTTAWA, C. 1937. I. 888.) Bei der Oxydation des *Diacetoxyapocholsäuremethylesters* (Ib) erhalten Vff. ein Öl, das *3α.12β-Diacetoxyapocholsäuremethylesteroxyd* (III), das bei der Verseifung *Δ<sup>7-8;14-15</sup>-3α.12β-Dioxycholdiänsäure* (V) liefert. III gibt bei der Hydrierung mit Pt in Eisessig nur Ib. (Vgl. BORSCHKE u. TODD, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 197. [1931.] 173.) Mit Pt in A. entstehen Ib u. wenig Kristalle IIIa, F. 191,5° (*Diacetoxyoxycholsäuremethylester*?). Der Vers. kann nicht reproduziert werden. Durch Oxydation von *Δ<sup>14-15</sup>-Diacetoxycholsäuremethylester* (IIb) wird in besserer Ausbeute der *3α.12β-Diacetoxy-14.15-oxidocholsäuremethylester* (IV) kryst. erhalten (vgl. BORSCHKE u. TODD, l. c.). Bei der Hydrierung mit Pt in A. entsteht daraus Ib u. in 30%ig. Ausbeute ein kryst. Oxyderiv., F. 129°, das von III verschieden ist. Da die Oxygruppe des Hydrierungsprod. nicht acetylisiert werden kann, andererseits bei der Chromsäureoxydation eine Substanz, F. 141°, mit 2 H weniger erhalten wird, können Vff. nicht entscheiden, ob die Oxygruppe in 14 oder in 15 steht. Auch bei der Oxydation des *Δ<sup>7-8;14-15</sup>-3α.12β-Diacetoxycholdiänsäuremethylesters* (Vb) mit Benzopersäure können keine kryst. Oxyde erhalten werden. Das Oxydationsprod. liefert bei der Hydrierung mit Pt in A. Ib u. eine Verb., der Vff. die Formel VIII zuschreiben u. die nicht weiter untersucht wird.



I : R = H, H

Ia : R = H; R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>,

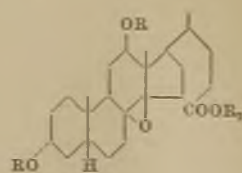
Ib : R = Ac; R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>



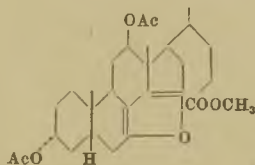
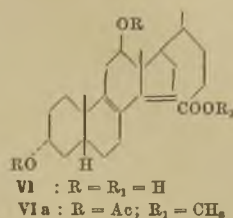
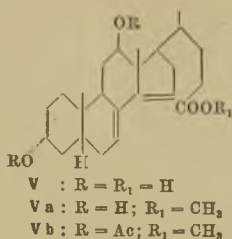
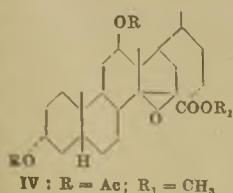
II : R = R<sub>1</sub> = H

IIa : R = H; R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>,

IIb : R = Ac; R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>



III : R = Ac; R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>

Ac = CH<sub>3</sub>CO

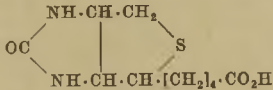
Versuche (alle FF. korr.): *Apocholsäure* (I) aus Cholsäure durch Wasserabspaltung mit ZnCl<sub>2</sub> in Eisessig nach BREDEKER (vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 53. [1920.] 1852), F. 176—177°;  $[\alpha]_D^{13} = +50,2^\circ$  ( $c = 3,808$  in A.), Ausbeute 23,6%. — *Apocholsäuremethylester* (Ia), C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>, aus I mit Diazomethan (vgl. CALLOW, l. c.; YAMASAKI, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 233. [1935.] 10), Krystalle, F. 84—85°;  $[\alpha]_D^{17} = +46,9^\circ$  ( $c = 1,523$  in Chloroform). — *Diacetylapocholsäuremethylester* (Ib), C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>, aus Ia mit Essigsäureanhydrid in Pyridin, aus Methanol, F. 137—137,5°;  $[\alpha]_D^{14} = +86,1^\circ$  ( $c = 2,512$  in Chloroform). —  $\Delta^{14,15}$ -3 $\alpha$ .12 $\beta$ -Dioxycholensäure (II), C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>, in 1—3%ig. Ausbeute bei der Darst. von I aus Ia mit HCl-Gas in Chlf., aus Methanol Krystalle, F. 259—260°;  $[\alpha]_D^{21} = +67,8^\circ$  ( $c = 0,258$  in A.); Ausbeute 10%. —  $\Delta^{14,15}$ -3 $\alpha$ .12 $\beta$ -Dioxycholensäuremethylester (IIa), C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>, aus II mit Diazomethan, aus Methanol, F. 88,5 bis 90°;  $[\alpha]_D^{16} = +60,4^\circ$  ( $c = 0,867$  in Chloroform). —  $\Delta^{14,15}$ -3 $\alpha$ .12 $\beta$ -Diacetoxycholensäuremethylester (IIb), C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>, durch Kochen von IIa mit Essigsäureanhydrid in Pyridin, aus Methanol Krystalle;  $[\alpha]_D^{15,5} = +102,5^\circ$  ( $c = 1,168$  in Chloroform). —  $\Delta^{7,8;14,15}$ -3 $\alpha$ .12 $\beta$ -Dioxycholadiensäure (V), durch Oxydation von I mit Benzopersäure (vgl. BORSCHKE u. TODD, l. c.; CALLOW, l. c.; WIELAND u. Mitarbeiter, l. c.). Die Säure wird über den  $\Delta^{7,8;14,15}$ -3 $\alpha$ .12 $\beta$ -Diacetoxycholadiensäuremethylester (Vb) gereinigt. Krystalle, F. 247 bis 248°;  $[\alpha]_D = -60,0^\circ$  ( $c = 0,382$  in Alkohol). —  $\Delta^{7,8;14,15}$ -3 $\alpha$ .12 $\beta$ -Dioxycholadiensäuremethylester (Va), aus V mit Diazomethan. —  $\Delta^{7,8;14,15}$ -3 $\alpha$ .12 $\beta$ -Diacetoxycholadiensäuremethylester (Vb), C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>, aus Va durch 2 std. Kochen mit Essigsäureanhydrid in Pyridin, aus Methanol, F. 98—98,5°;  $[\alpha]_D^{20,5} = +6,3^\circ$  ( $c = 1,032$  in Chlf.);  $\lambda_{\max} = 242 \mu$ ,  $\log \epsilon = 4,08$ . —  $\Delta^{8,9;14,15}$ -3 $\alpha$ .12 $\beta$ -Diacetoxycholadiensäuremethylester (VIa), C<sub>29</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub>, aus I durch Dehydrierung mit SeO<sub>2</sub> in A. (vgl. CALLOW, l. c.), Veresterung mit Diazomethan u. Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin; das Reaktionsgemisch wird an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbiert; die letzten Bzl.-PAe.-Eluate enthalten VIa; aus Methanol, F. 121—121,5°;  $[\alpha]_D^{14,5} = +165,2^\circ$  ( $c = 0,230$  in Chlf.);  $\lambda_{\max} = 244 \mu$ ,  $\log \epsilon = 4,25$ . —  $\Delta^{8,9;14,15}$ -3 $\alpha$ .12 $\beta$ -Dioxycholadiensäure (VI), C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>, aus VIa durch Verseifung mit 5%ig. alkoh. KOH, Lösen in einer Mischung von Methanol u. wss. NH<sub>3</sub> u. Ausfällen mit Essigsäure, F. 250,5—251°. — 3 $\alpha$ .12 $\beta$ -Diacetoxyapocholsäuremethylesteroxyd (III), C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>O<sub>7</sub>, aus Ib durch 2½ std. Stehen mit Benzopersäure in Chlf.; die Lsg. wird mit Ae. verd., die unverbrauchte Benzopersäure mit KJ zerstört; gelbes Öl;  $[\alpha]_D^{19} = +83,3^\circ$  ( $c = 0,658$  in Chloroform). V aus III durch alkal. Verseifung. Hydrierung von III mit Pt in A. liefert ein farbloses Öl, das in Bzl.-PAe. gelöst u. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbiert wird; aus den PAe.-Bzl.-Eluaten erhält man Ib, aus den Bzl.-Eluaten Krystalle, C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>O<sub>7</sub>, F. 191—191,5°;  $[\alpha]_D^{16} = +101,0^\circ$  ( $c = 1,481$  in Chloroform). Wegen zu kleiner Ausbeute wird die Verb. nicht weiter untersucht, Ib aus III durch Hydrierung mit RANEY-Ni bei Zimmertemp. u. bei 100—110° u. 40—50 at. — 3 $\alpha$ .12 $\beta$ -Diacetoxy-14.15-oxidocholansäuremethylester (IV), C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>O<sub>7</sub>, aus IIb durch Oxydation mit Benzopersäure in Chloroform. Das erhaltene Öl wird in Bzl.-PAe. (1:9) gelöst u. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbiert; umkryst. aus Methanol, F. 102,5 bis 103°;  $[\alpha]_D^{17} = +102,6^\circ$  ( $c = 1,252$  in Chloroform). — Hydrierung von IV mit PtO<sub>2</sub> in A. liefert ein farbloses Öl, das in Bzl.-PAe. (1:4) gelöst u. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbiert wird; aus den PAe.-Bzl.-Eluaten erhält man Ib, aus den Bzl.-Eluaten nach Umkryst. aus Methanol eine Oxyverb. C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>O<sub>7</sub>, F. 128—129°;  $[\alpha]_D^{16} = +128,3^\circ$  ( $c = 0,553$  in Chloroform). 3 $\alpha$ .12 $\beta$ -Diacetoxy- $\alpha$ -oxycholansäuremethylester C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>O<sub>7</sub>, liefert bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin keine kryst. Verb., Oxydation mit CrO<sub>3</sub>



in Eisessig dagegen Krystalle aus Methanol, F. 139—141°. Oxydation von Vb mit Benzopersäure in Chlf. liefert ein farbloses Öl, das mit PtO<sub>2</sub> in A. hydriert wird. Man erhält ein Öl, das in Bzl.-PAe. gelöst u. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbiert wird; aus den ersten Bzl.-Eluaten Ib, aus den späteren Krystalle aus Methanol, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>, F. 109,5—110°. Die Krystalle gehen mit Tetranitromethan starke Gelbfärbung u. enthalten keinen akt. H. (Helv. chim. Acta 28. 1660—69. 1/12. 1945.) 358.4000

O. Schnider, J.-P. Bourquin und A. Grüssner, *Versuche zur Synthese des β-Biotins (Vitamin H)*. I. Mitt. *Synthese des 2-Methyl-3-4-(2'-oxo-tetrahydroimidazol)-thiophans*. Im Unterschied zu KILMER, ARMSTRONG, BROWN u. DU VIGNEAUD (J. biol. Chem. 145. [1942.] 495, 503) gelang nunmehr die Synth. eines 3.4-Diaminomethylthiophans mit cis-Konfiguration, das mit Phosgen das Ringsyst. des β-Biotins lieferte. Aus 2-Methyl-3-oxothiophan-4-carbonsäureäthylester wurde mit KCN u. HCl in wenig Ae. das Cyanhydrin erhalten, mit A. u. konz. HCl (4 Stdn.) durch Kochen verseift und mit A. + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verestert; es entstanden 2-Methyl-3-oxothiophan-3-carbonsäureamid-4-carbonsäureäthylester (I), C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> S F. 155—157° u. 2-Methyl-3-oxothiophan-3-4-dicarbonsäurediäthylester (II), C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>NS Kp.<sub>0,05</sub> 101—102°. Durch mehrstd. Abdest. mit A. dann mit HCl wird die Ausbeute an II sehr erhöht. Aus I mit A. u. konz. HCl entsteht bei 4std. Kochen 2-Methyl-3-oxothiophan-3-carbonsäure-4-carbonsäureäthylester, F. 114—115°. — Aus II in Chlf. mit SOCl<sub>2</sub> in Py idin 2-Methyl-3-chlorthiophan-3-4-dicarbonsäurediäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>ClS, Kp.<sub>0,1</sub> 100—103°. — 2-Methylthiophan-3-4-dicarbonsäurediäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S (IV), aus vorst. Verb. mit Zinkstaub in 80%ig. Essigsäure bei Ggw. von NaJ, Kp.<sub>0,02</sub> = 98—101°. Daraus beim Kochen mit Hydrazinhydrat in A. (48 Stdn.) 2-Methylthiophan-3-4-dicarbonsäuredihydrazid, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S, F. 241—242°, das beim CURTIUS-schen Abbau über das Diazid in 2-Methyl-3-4-diurethanthiophan, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (V), F. 182—183°, übergeht; daraus beim Kochen mit 45%ig. HBr 2-Methyl-3-4-diamino-thiophan als Dihydrobromid (III), F. 225—227°. Diureid C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S, F. 282°; Dipikrat, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>S, F. 243°; Dibenzoylverb., C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S, F. 271—272°; Diacetylverb., C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, F. 260—261°. Aus III entsteht in schwachalkal. Lsg. mit COCl<sub>2</sub> in Toluol bei 1std. Rühren u. Kälte 2-Methyl-3-4-(2'-oxotetrahydroimidazol)-thiophan (VI), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S, kein Schmelzen bis 350°, leicht lösl. in A., Eisessig u. CH<sub>3</sub>OH, weniger leicht in Aceton u. Bzl., schwer in Wasser. — 2-Methylthiophan-3-4-dicarbonsäure (VII), aus IV mit wss.-alkohol. Barytsg. F. 60°; Ba-Salz, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>SBa, leicht lösl. in W., F. über 250°; Dichlorid, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S, Kp.<sub>12</sub> 135—137°. Das daraus mit NaN<sub>3</sub> in Bzl. erhaltene Diazid ergab beim Verkochen mit A. V. — 1std. Kochen von VII in Acetanhydrid liefert 2-Methylthiophan-3-4-dicarbonsäureanhydrid, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S, Kp.<sub>0,04</sub> 99—100°. (Helv. chim. Acta. 28. 510—16. 2/5. 1945. Basel, Hoffmann-La Roche u. Co.) 173.4000

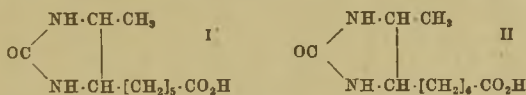
A. Grüssner, J.-P. Bourquin und O. Schnider, *Versuche zur Synthese des β-Biotins (Vitamin H)*. II. Mitt. *Synthese von dl-2-(ω-Carboxybutyl)-3-4-(2'-oxo-tetrahydroimidazol)-thiophanen (dl-Pseudo-β-biotin, dl-Iso-β-biotin und dl-β-Biotin)*. (I. vgl. vorst. Ref.) Unter der Annahme, daß 2-Fünfringe auch in trans-Verknüpfung existenzfähig sind, ist mit 4 Racematen des als 2-(ω-Carboxybutyl)-3-4-(2'-oxo-tetrahydroimidazol)-thiophan (I) erkannten β-Biotins (u. zwar eine der akt. Formen) zu rechnen. Bisher wurden von den Vff. bei der Synth. nur 3 Racemate isoliert und als dl-Pseudo-β-biotin (Ia), dl-Iso-β-biotin (Ib), dl-β-Biotin (Ic) bezeichnet; sie unterscheiden sich als freie Säuren u. als Methyl ester beim Mischschmelzpunkt scharf voneinander. Nur Ic zeigt β-Biotin-Wirksamkeit.



Da Ia bei der Entschwefelung nach MELVILLE, DITTMER, BROWN u. DU VIGNEAUD (C. 1944. II. 116) eine biol. inakt., als dl-Pseudo-desthiobiotin (IIa) bezeichnete Verb. liefert, die beim Mischschmelzpunkt mit synthet. biol. akt. dl-Desthiobiotin Depression gibt, liegt bestimmt in Ia u. Ic je ein Vertreter mit cis- u. trans-verknüpften Ringen vor; eine Zuordnung ist noch nicht möglich. — 2-(ω-Methoxybutyl)-3-oxothiophan-4-carbonsäureäthyl- bzw. -methyl ester u. KCN wurden in Ae. unter Kühlung in 8 Stdn. mit der berechneten Menge konz. HCl versetzt am nächsten Tag wurde der Nd. abgetrennt und das nicht umgesetzte Material aus der Ätherlsg. nochmals wie oben behandelt. Aus dem Nd. wurde mit Chlf. der 2-(ω-Methoxybutyl)-3-oxo-3-cyan-thiophan-4-carbonsäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>NS, Krystalle aus Bzl.-PAe. F. 88° korr. (alle Werte korr.) abgetrennt; analog wurde der Methyl ester, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>NS, F. 81,5—83,5° dargestellt. 48std. Verseifung mit sd. alkoh. HCl, Abdampfen mit A. u. Verestern ergab 2-(ω-Methoxybutyl)-3-oxothiophan-3-4-dicarbonsäurediäthylester, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>S (III), Kp.<sub>0,07</sub> 145—147°; Dimethylester, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>S, Kp.<sub>0,09</sub> 146—149°. Daneben entstand 2-(ω-Methoxybutyl)-3-oxothiophan-3-carbonsäureamid-4-carbonsäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>NS, Krystalle, F. 123—124°, u. 2-(ω-Methoxybutyl)-3-oxo-

*thiophan-3-carbonsäure-4-carbonsäureäthylester*, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>S, Krystalle, F. 113—114°. — Aus III wurde in Chlf. mit Pyridin u. SOCl<sub>2</sub> (erst 2 Stdn. bei 20°, dann 30 Min. bei 60° u. 10 Min. kochen) *2-(ω-Methoxybutyl)-3-chlorthiophan-3,4-dicarbonsäureäthylester*, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>ClS, Kp.<sub>0,03</sub> 138—143°, erhalten; analog *Dimethylester*, C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>ClS, Kp.<sub>0,03</sub> 134—137°. Red. in 80% ig. Eisessig mit Zinkstaub in Ggw. von KJ bei 20—25° (4 Stdn.) ergab *2-(ω-Methoxybutyl)-thiophan-3,4-dicarbonsäureäthylester*, C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>S, Kp.<sub>0,03</sub> 148—150°; *Dimethylester*, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>S, Kp.<sub>0,03</sub> 141—143°. Bei der weiteren Synth. traten nun verschied. Stereoisomerenpaare auf, die mit (a), (b) u. (c) bezeichnet werden und zu den entsprechenden Endprodd. Ia, Ib u. Ic führten. 72std. Kochen des Dimethyl- oder Diäthylesters in CH<sub>3</sub>OH mit Hydrazinhydrat ergab die *2-(ω-Methoxybutyl)-thiophan-3,4-dicarbonsäuredihydrazide*, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>S, (a) F. 204—205°, (b) u. (c) als Öl in der Mutterlauge. Gesonderte Umsetzung in 3nHCl unter Ae. mit NaNO<sub>2</sub> bei 0° führte nach Verkothen mit A. zu den *2-(ω-Methoxybutyl)-3,4-direthanothiophanen*, C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, (a) F. 157° und, mittels chromatograph. Trennung zu (b) F. 125—126°, u. (c), 6lig. Daraus durch Erhitzen mit viel konz. HBr auf 120° in 120 Min. die *2-(ω-Brombutyl)-3,4-diaminothiophandihydrobromide*, C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>S, (a) F. 217°; (b) u. (c) nicht isoliert. Umsetzung in 1nNaOH mit Toluol-Phosgenlsg. u. weiterer 1nNaOH bei 0° u. pH7—8 ergab die *2-(ω-Methoxybutyl)-3,4-(2-oxo-tetrahydroimidazol)-thiophane*, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>BrS, (a) F. 175,5°, (b) 163—164°, (c) Sirup. Beim 20std. Kochen mit KCN in A. entstanden die *2-(ω-Cyanbutyl)-3,4-(2-oxo-tetrahydroimidazol)-thiophane*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>S, (a) F. 210—212°, (b) u. (c) nicht isoliert. 1std. Verseifung mit 1nNaOH bei 70° ergab die Verb. I, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S; Ia, F. 221—222° aus W.; Ib, F. 182—183° aus W.; Ic, F. 234—235° aus W., nach chromatograph. Reinigung des Esters. Die *Methylester*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, wurden mit Diazomethan gewonnen. (a) F. 149° aus CH<sub>3</sub>OH; (b) F. 166—167° aus Aceton—Ae.; (c) F. 130—132° aus Essigester. — Aus Ia wurde durch 15 Min. Erhitzen mit sehr viel RANEY-Nickel auf 75° in 0,5% ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. Ila, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 148—149°, erhalten. (Helv. chim. Acta 28. 517—27. 2/5. 1945. Basel, Hoffmann-La Roche u. Co.) 173.4000

J.-P. Bourquin, O. Schnider und A. Grüssner, *Versuche zur Synthese des β-Biotins (Vitamin H)*. III. Mitt. *Synthese von 4-Methyl-5-(ω-carboxy-n-pentyl)-2-oxo-tetrahydroimidazol und 4-Methyl-5-ω-(carboxy-n-butyl)-2-oxotetrahydroimidazol (dl-Desthiobiotin und d,l-Nordesthiobiotin)*. (II. vgl. vorst. Ref.) Von den *Desthiobiotinen* sind 2 Racemate möglich. Nach der Synth. des für *Saccharomyces cerevisiae* unwirksamen *dl-Pseudo-desthiobiotins* (vorst. Ref.) wird nun die von *dl-Desthiobiotin* (I) beschrieben; es entspricht in seiner Wirksamkeit dem opt.-akt. aus β-Biotin gewonnenen *Desthiobiotin*. Das ebenfalls synthetisierte *dl-Nordesthiobiotin* (II) ist unwirksam. Durch Acet-



essigestersynth. wurde mit ω-Brom-capronsäureester der α-Acetyl-korksäureäthylester, Kp.<sub>12</sub> 185—187°, und mit δ-Bromvaleriansäureester der α-Acetyl-pimelinsäureäthylester, Kp.<sub>12</sub> 175—179°, erhalten. Daraus entstand nach Verseifung mit KOH bei 0° und Umsetzung mit Phenyldiazoniumchlorid in Ggw. von NaOCCCH<sub>3</sub> das 7-Phenylhydrazon der 7,8-Diketo-pelargonsäure, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 138—139°, bzw. das 6-Phenylhydrazon der 6,7-Diketo-caprylsäure, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 160—161°. Hydrierung mit Pd-Kohle in CH<sub>3</sub>OH u. verd. HCl führte zu den Hydrochloriden von 7-Amino-8-keto-pimelinsäure, bzw. 6-Amino-7-keto-caprylsäure, zu deren schwach kongosauer gehaltenen wss. Lsg. langsam KOCN gegeben wurde, wobei 4-Methyl-5-(ω-carboxy-n-pentyl)-2-oxo-dihydroimidazol, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle aus CH<sub>3</sub>OH, F. 167—169° bzw. 4-Methyl-5-(ω-carboxy-n-butyl)-2-oxo-dihydroimidazol, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 214—216°, ausfiel. Mit CH<sub>3</sub>OH + HCl entstanden bei 0° 4-Methyl-5-(ω-carbomethoxy-n-pentyl)-2-oxo-dihydroimidazol, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 193—195° bzw. 4-Methyl-5-(ω-carbomethoxy-n-butyl)-2-oxo-dihydroimidazol, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 194,5—197°. Hydrierung in CH<sub>3</sub>OH mit Kieselgur-Nickel 3 Stdn. bei 200° u. 210—230 at. ergab 4-Methyl-5-(ω-carbomethoxy-n-pentyl)-2-oxo-tetrahydroimidazol, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>0,03</sub> 194—197°, Krystalle aus Ae., F. 60—63°, bzw. 4-Methyl-5-(ω-carbomethoxy-n-butyl)-2-oxo-tetrahydroimidazol, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle aus Methanol, F. 66—67°. Daraus durch 30 Min. Verseifung mit Barytlsg. bei 120° dl-Desthiobiotin (4-Methyl-5-(ω-carboxy-n-pentyl)-2-oxo-tetrahydroimidazol), (I), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle aus W. oder Isopropylalkohol, F. 141—142° (Koflerblock), bzw. dl-Nordesthiobiotin (4-Methyl-5-(ω-carboxy-n-butyl)-2-oxo-tetrahydroimidazol) (II), C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 152—154°. Aus der Mutterlauge von I wurde eine Verb. gleicher Zus. u. dem F. 154 bis 155° isoliert. Die Druckhydrierung des Na-Salzes von 4-Methyl-5-(ω-carboxy-n-pentyl)-2-oxo-dihydroimidazol ergab I. (Helv. chim. Acta 28. 528—32. 2/5. 1945.) 173.4000

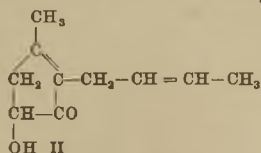
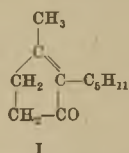


A. Grüssner, J.-P. Bourquin und O. Schnider, *Versuche zur Synthese des  $\beta$ -Biotins (Vitamin H)*. IV. Mitt. *Die stereoisomeren synthetischen dl-Biotine*. Nachtrag zur 2. Mitt. (III. Mitt. vgl. vorst. Ref.). Durch direkten Vgl. der eigenen Präpp. mit den von HARRIS, WOLF, MOZINGO, ANDERSON, ARTH, EASTON, HEYL, WILSON u. FOLKERS (J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 1756; 67. [1945.] 2096) synthetisierten Biotinen ergab sich Identität der *dl-Biotine*. Das synthet. *dl-Desthiobiotin* vom F. 141—142° (vorst. Ref.) ist ein Gemisch u. läßt sich mit Isopropanol in die beiden reinen Isomeren trennen, die mit dem von HARRIS u. Mitarbeitern (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 2101) durch Entschwefelung aus *dl-Biotin* bzw. *dl-Allo*, sowie *dl-Epibiotin* erhaltenen biol. wirksamen *dl-Desthiobiotin* (meso-Form) bzw. biol. unwirksamen *dl-Desthio-allobiotin* identisch sind. Durch Entschwefelung von *dl-Pseudo- $\beta$ -biotin* (I) entsteht ein von den beiden Desthiobiotinen verschied. Verb., somit kann I keine der Biotinstrukturen zukommen. Auch die Konstitution von *dl-Iso- $\beta$ -biotin* ist noch ungeklärt. (Helv. chim. Acta 29, 770. 15/6. 1946.) 173.4000

F. B. La Forge und W. F. Barthel, *Bestandteile von Pyrethrumblüten*. XVII. Mitt. *Die Isolierung von fünf Pyrethrolonsemicarbazonen*. (XII. vgl. J. org. Chemistry 9. [1944.] 242.) Durch Behandlung von Pyrethronextrakten mit Semicarbazidhydrochlorid in Ggw. von Pyridin u. A., Verseifung der Semicarbazone mit Essigsäure u. Fraktionierung der Acetylverbb. im Vakuum lassen sich 5 Acetylpyrethrolone gewinnen, die in Form ihrer Semicarbazone abgetrennt u. zu Semicarbazonen der entsprechenden Pyrethrolone verseift werden. Die letzteren werden mit A-1, A-2, B-1, B-2 u. C bezeichnet. — Auf Grund ihres Verh. bei der Hydrierung u. ihrer Absorptionsspektren müssen B-1, B-2 u. C je 2 konjugierte Doppelbindungen in der Seitenkette u. eine Doppelbindung im Kern aufweisen. Ferner besitzen sie je eine endständige Methylgruppe. Vermutlich sind B-1 u. B-2 stereoisomer. C, dem die untenstehende Formel zugeschrieben wird, ist vielleicht ein Gemisch von B-1 u. B-2. — A-1 u. A-2 sind um 1 C-Atom ärmer als die 3 andern. Sie besitzen je 2 Doppelbindungen u. 2 endständige Methylgruppen. Auch sie sind wahrscheinlich stereoisomer. (Bezeichnung als Cinerolon A-1 u. A-2 vgl. nachst. Ref.). — Die Acetylderiv. der Semicarbazone von A-1 u. A-2 einerseits sowie von B-1 u. B-2 andererseits lassen sich auf Grund ihrer verschied. Löslichkeit in Bzl. voneinander trennen.

Versuche: *Semicarbazone von Pyrethrolon A-1*,  $C_{11}H_{17}O_2N_3$ , F. 200—201° Zers.; *Acetylderiv.*,  $C_{13}H_{19}O_3N_3$ , F. 150—151°,  $[\alpha]_D^{25} = +50,0^{\circ}$  ( $c = 1,45$ ), lösl. in Benzol. — *Semicarbazone von Pyrethrolon A-2*,  $C_{11}H_{17}O_2N_3$ , F. 199—200° Zers.; *Acetylderiv.*,  $C_{13}H_{19}O_3N_3$ , F. 151—152°, unlösl. in Benzol. — *Semicarbazone von Pyrethrolon B-1*,  $C_{12}H_{17}O_2N_3$ , F. 214° nach vorherigem Sintern; *Acetylderiv.*,  $C_{14}H_{19}O_3N_3$ , F. 130—133°,  $[\alpha]_D^{25} = +49^{\circ}$  (Methanol,  $c = 2,5$ ), lösl. in Benzol. — *Semicarbazone von Pyrethrolon B-2*,  $C_{12}H_{17}O_2N_3$ , F. 207—208°; *Acetylderiv.*,  $C_{14}H_{19}O_3N_3$ , F. 173—175°, unlösl. in Benzol. — *Semicarbazone von Pyrethrolon C*,  $C_{10}H_{17}O_2N_3$ , F. 217—218°. (J. org. Chemistry 10. 106—13. März 1945. Beltsville, Md., United States Dep. of Agriculture.) 132.4050

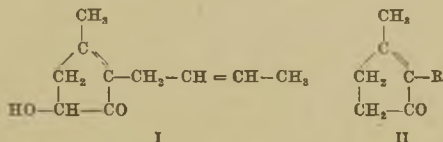
F. B. La Forge und W. F. Barthel, *Bestandteile von Pyrethrumblüten*. XVIII. Mitt. *Die Struktur und Isomerie von Pyrethrolon und Cinerolon*. (XVII. vgl. vorst. Ref.) Die Semicarbazone von *Pyrethrolon B-1* u. *B-2* (vgl. vorst. Ref.), aus denen durch Hydrolyse die freien Pyrethrolone erhältlich sind, werden zu den Tetrahydroderiv. hydriert u. verseift. Dann wird die OH-Gruppe der gebildeten Tetrahydropyretalone durch Cl u. letzteres durch H ersetzt. Es entsteht *Tetrahydropyretalon* (Dihydrojasmon) der Formel I.



Die Verb. der B-1-Reihe sind opt.-akt. (rechtsdrehend), solange sie noch ein asymm. C-Atom besitzen, während die Verb. der B-2-Reihe inakt. Racemate sind. Beim Tetrahydropyretalon ist kein asymm. C-Atom mehr vorhanden; hier ist B-1 ebenfalls inakt. u. mit B-2 identisch. — Die auf analoge Weise erhältlichen, im vorst. Ref. mit *Pyrethrolon A-1* u. *A-2* bezeichneten Prodd. finden sich auch im *Chrysanthemum cinerariaefolium*. Sie werden daher von den Vff. von jetzt ab *Cinerolon A-1* u. *A-2* genannt. Wahrscheinlich kommt ihnen die Formel II zu. Sie lassen sich über die Chlorderiv. in *Cineron* überführen. Auch in dieser Reihe sind die A-1-Verb. rechtsdrehend, während die A-2-Verb. Racemate darstellen u. *Cineron A-1* mit *A-2* ident. u. inakt. ist. — *Pyrethrolon C* wurde ebenfalls aus dem Semicarbazone gewonnen u. acetyliert. Das Semicarbazone des Acetylderiv. tritt in einer rechtsdrehenden u. in einer rac. Form auf.

Versuche: *Pyrethrolon B-1*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, durch Hydrolyse des Semicarbazon, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5424, [α]<sub>D</sub><sup>26</sup> = +11,70° (A.); *Semicarbazon*, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 219°; *Acetylderiv.*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, n<sub>D</sub><sup>26</sup> = 1,5145. — *Pyrethrolon B-2*, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5391; *Semicarbazon*, F. 208°; *Acetylderiv.*, n<sub>D</sub><sup>26</sup> = 1,5125. — *Tetrahydropyrethrolon B-1*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, durch katalyt. Hydrierung, n<sub>D</sub><sup>28</sup> = 1,4900, [α]<sub>D</sub><sup>26</sup> = +13,5° (A.); *Semicarbazon*, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 198°. — *Tetrahydropyrethrolon B-2*, n<sub>D</sub><sup>28</sup> = 1,4892; *Semicarbazon*, F. 172—173°. — *5-Chlortetrahydropyrethrolon B-1*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>OCl, n<sub>D</sub><sup>28</sup> = 1,4897. — *5-Chlortetrahydropyrethrolon B-2*, n<sub>D</sub><sup>28</sup> = 1,4885. — *Tetrahydropyrethron B-1* u. *B-2* (I). C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O, n<sub>D</sub><sup>28</sup> = 1,4767; *Semicarbazon*, F. 176—177°; *p-Nitrophenylhydrazon*, F. 116—117°. — *Cinerolon A-1* (II), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5210, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +9,9° (A.); *Semicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 201—203°; *Acetylderiv.*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, n<sub>D</sub><sup>28</sup> = 1,4965. — *Cinerolon A-2*, n<sub>D</sub><sup>26</sup> = 1,5240. — *5-Chlorcinerolon A-1*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>OCl, aus *Cinerolon A-1* u. SOCl<sub>2</sub>, n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,5105. — *5-Chlorcinerolon A-2*, n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,5148. — *Cineron A-1* u. *A-2*, n<sub>D</sub><sup>31</sup> = 1,4978; *Semicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>, F. 214 bis 215°; *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 148°. — *Pyrethrolon C*, n<sub>D</sub><sup>31</sup> = 1,5318; *Acetylderiv.*, n<sub>D</sub><sup>31</sup> = 1,5119 (*Semicarbazon*, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, rechtsdrehende Form, F. 132 bis 134°; rac. Form, F. 170°). (J. org. Chemistry 10, 114—20. März 1945.) 132.4050

F. B. La Forge und W. F. Barthel, Bestandteile von *Pyrethrumblüten*. XIX. Mitt. Die Struktur des *Cinerolons*. (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Die Konst. des aus *Pyrethrumblüten* erhältlichen *Cinerolons* der Formel I wurde folgendermaßen bewiesen: Das *Semicarbazon* von d- oder dl-I wird durch Hydrierung u. anschließende Verseifung in d- bzw. dl-Dihydrocinerolon übergeführt. Aus diesem Prod. wird durch Eliminierung der OH-Gruppe opt. inakt. *Dihydrocineron* der Formel II (R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) gewonnen. Es ist ident. mit synthet. hergestelltem *2-Butyl-3-methylcyclopentenon*, wie sich aus der Übereinstimmung der physikal. Konstanten u. der Derivv. (*Semicarbazon*, *p-Nitrophenylhydrazon* u. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*) ergibt. Bei der Oxydation entsteht in beiden Fällen *Lävulinsäure* u. eine Säure der Formel R·CO·C(OH)(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·COOH (III), in der R für C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> steht. — Das gleichfalls in *Pyrethrumblüten* vorkommende *Pyrethrolon*, das ein C-Atom u. eine Doppelbindung mehr als I enthält, läßt sich in *Tetrahydropyrethron* der Formel II (R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) umwandeln. Letzteres liefert bei der Oxydation *Lävulinsäure* u. eine Säure der Formel III, in der R C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> bedeutet.

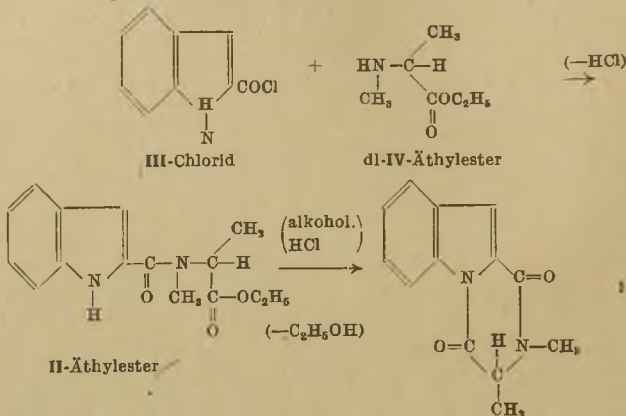


Versuche: *γ-Methyl-γ-pelargonäurelacton*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus *Lävulinsäure* u. Amyl-MgCl, Kp.<sub>2</sub> 98—100°, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4478. — *2-Butyl-3-methylcyclopentenon*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O, durch Behandlung des vorigen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Kp.<sub>17</sub> 107°, D.<sub>25</sub><sup>25</sup> = 0,9158, n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,4798 (*Semicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>, F. 191,5—192,5° korr.; *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 131—132° korr.); *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, F. 154—155° korr.); liefert bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> *Lävulinsäure* (*Semicarbazon*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, F. 184°) u. *γ-Oxy-γ-methyl-δ-oxopelargonäure* (*Semicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 160—161°). — *d-Dihydrocinerolon-semicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, durch Hydrierung von d-I-Semicarbazon (F. 203—204°) in Ggw. von Pd u. Methanol-Äthylacetat, F. 196—197° (Zers., korr.) — *Dihydrocinerolon*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, durch Hydrolyse des vorigen mit KHSO<sub>4</sub>, Kp.<sub>1</sub> 115—117°, n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4958. — *5-Chlordihydrocineron*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OCl, durch Behandlung des vorigen mit SOCl<sub>2</sub>, Kp.<sub>2</sub> 90°, n<sub>D</sub><sup>23</sup> = 1,4923. — *Dihydrocineron* der Formel II (R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O, durch Red. des vorigen mit Zn-Staub u. Essigsäure, angenehm riechende Fl., Kp.<sub>17</sub> 115—116°, D.<sub>25</sub><sup>24</sup> = 0,9177, n<sub>D</sub><sup>24</sup> = 1,4800 (*Semicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>, F. 191,5—192,5°; *p-Nitrophenylhydrazon*, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 128—131° korr.); *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, F. 149—151° korr.). Liefert bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> *Lävulinsäure* u. *γ-Oxy-γ-methyl-δ-oxopelargonäure*. — *dl-Dihydrocinerolonsemicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, durch katalyt. Hydrierung von dl-I-Semicarbazon (F. 199—200°), F. 185°. Läßt sich ebenso wie die d-Verb. in II (R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) überführen. — *Tetrahydropyrethron* der Formel II (R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>) liefert bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> *Lävulinsäure* u. *γ-Oxy-γ-methyl-δ-oxocaprinsäure* (*Semicarbazon*, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 147°). (J. org. Chemistry 10, 222—27. Mai 1945.) 132.4050

James D. Dutcher, John R. Johnson und William F. Bruce, *Glilotoxin*, der anti-biotische Stoff von *Gliocladium fimbriatum*. III. Mitt. Die Struktur von *Glilotoxin*: Abbau durch *Jodwasserstoffsäure*. (II. vgl. J. Amer. chem. Soc. 66, [1944.] 614.) Red. von *Glilotoxin* mit HJ + P in Eisessig führt unter Verlust von 2 Mol H<sub>2</sub>S u. 2 Mol H<sub>2</sub>O zu einem kryst. opt. inakt. Prod. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (I). Durch Hydrolyse mit methanol. KOH entsteht eine Säure C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>COOH (II), die mit wss. KOH hydrolysiert wird zu *Indol-2-carbon-*

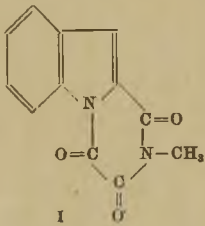


säure (III) u. dem nichtisolierten  $\alpha$ -N-Methylalanin (IV). Die Konst. von I wurde durch folgende Synth. sichergestellt:



Hierdurch ist das C—N-Skelett des Gliotoxins aufgeklärt. — 2,3-Dimethyl-1,4-diketotetrahydropiperazino-(1,2-a)-indol,  $C_{13}H_{12}O_2N_2$  (I), durch Kochen von Gliotoxin in Eisessig mit rotem P u. HJ (D. 1,7) bis zur Beendigung der  $H_2S$ -Entw. (96%  $H_2S$ -Ausbeute), aus A. Krystalle, F. 122°, leicht lösl. in heißem W., unlösl. in kaltem W., verd. Alkali oder verd. Säuren; Hydrolyse mit 0,5n methanol. KOH bei Zimmertemp. ergibt N-[Indolyl-2-formyl]-N-methylalanin,  $C_{13}H_{14}O_3N_2$  (II), Nadeln aus Eisessig, F. 187°; Äthylester,  $C_{15}H_{18}O_3N_2$ , F. 127, aus Bzl.-Petroläther. 4std. Erhitzen von II mit 20% ig. KOH unter  $N_2$  führt zu Indol-2-carbonsäure (III), F. 204°. Synth. von I: Aus III in Ae. wird mit  $SOCl_2$  das Indol-2-carbonsäurechlorid bereitet u. ohne zu isolieren in Ae. mit d l-N-Methylalaninäthylester leicht erwärmt. Der erhaltene Äthylester von II geht bei 48std. Stehen in alkoh. HCl Ringschluß ein zu I. (J. Amer. chem. Soc. 66. 617—19. April 1944. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) 107.4080

James D. Dutcher, John R. Johnson und William F. Bruce, Gliotoxin, der antibiotische Stoff von *Glodiadium fimbriatum*. IV. Mitt. Die Struktur von Gliotoxin: Die Einwirkung von Selen. (III. vgl. vorst. Ref.) Durch Erhitzen mit Se wird Gliotoxin bei 230—250° unter Abspaltung von  $H_2S$ ,  $H_2O$  u. einer 1 C-Verb. in ein krystallinisches Prod.,  $C_{12}H_8O_3N_2$  (I), übergeführt, das unter Abspaltung von wahrscheinlich Oxalsäure mittels methanol. KOH zu Indol-2-carbonsäuremethyramid (II) u. weiter zu Indol-2-carbonsäure (III) u. Methylamin hydrolysierbar ist. Konstitutionsbeweis von I (s. nebenst.) durch Synthese. — 2-Methyl-1,3,4-triketotetrahydropiperazino-(1,2-a)-indol,  $C_{12}H_8O_3N_2$  (I), aus Gliotoxin mit Se im Metallbad bei 230 u. 250°, aus Eisessig hellgelbe Platten, F. 253—255°; unlösl. in W., verd. Alkali u. verd. Säuren, leicht lösl. in Pyridin u. Dioxan, lösl. in konz.  $H_2SO_4$ . — Indol-(2)-carbonsäuremethyramid,  $C_{10}H_{10}ON_2$  (II), durch Hydrolyse von I mit n KOH in Methanol, aus Bzl. Nadeln, F. 220°; Pikrat,  $C_{16}H_{13}O_8N_5$ , tiefrote Nadeln, F. 168—170°; Jodderiv.,  $C_{10}H_9ON_2J$ , durch Einw. von J—KJ-Lsg. auf verd. alkal. Lsg. von II, Nadeln, F. 186°. — Hydrolyse von II durch Rückflußkochen mit 25% ig. KOH unter  $N_2$  ergibt III. — Synth. von I: Man erhält II aus III-Chlorid u.  $CH_3 \cdot NH_2$  in Bzl. oder aus III-Äthylester u.  $CH_3 \cdot NH_2$  in konz. Äthylalkohollösung. I entsteht aus II mit Äthylaldehydchlorid in Ae. u. Pyridin. (J. Amer. chem. Soc. 66. 619—21. April 1944.) 107.4080



## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

### E<sub>1</sub>. Allgemeine Biologie und Biochemie.

P. Ancel und P. Vintemberger, Über den Determinismus der Bilateralsymmetrie in Froscheiern. Änderungen der Symmetrieausbildung der Orientierungsrolation in Abhängigkeit vom Härtegrad des Wassers. Durch Verss. in wss. Lsgg. mit verschied. Härtegrad (8—44° frz. Härte) konnte festgestellt werden, daß die orientierende Achsendrehung sich beim Froschei, wie der Einfl. des Spermatozoids auf die Symmetrieeinstellung, durch Erhöhung des Härtegrades des W. verstärkt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 183—84. März 1943.) 203.4101

**J. André Thomas und Simon Chevais**, *Experimentelle Erzeugung von Mutationen durch die drei isomeren Aminophenylsulfamide bei Drosophila*. Wirkung auf die männlichen Zellen. Die sehr unterschiedlichen Ergebnisse früherer Arbeiten, auf chem. Wege Mutationen bei Tieren, bes. bei Drosophila-Rassen, zu erzeugen, werden für die 3 isomeren Aminophenylsulfamide überprüft. Bei ausgewachsenen Männchen ergab eine Behandlung mit o-, m- u. p-Sulfamiden (Injektion in RINGER-Lsg., p<sub>H</sub> 6,5—7,7) nach Kreuzung mit unbehandelten Weibchen bei der F<sub>2</sub>-Generation eine deutliche Mutation des X-Chromosoms, die sich bei der F<sub>3</sub>-Generation auswirkte. Die beobachteten Mutationen werden beschrieben u. in Verhältniszahlen zu den Wrkgg. der o-Sulfamide dargestellt. Das 4-Oxy-4'-aminodiphenylsulfon, das ebenfalls die Mitose der Blastomeren blockiert, ohne aber die Chromosomen zu verändern, zeigte keine Wirkung. Nach Annahme der Vff. sind die Auswrkgg. der Sulfamide anderer Natur als die des Colchicins, durch das bei Drosophila keine Mutationen verursacht wurden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 185—87. März 1943. Paris, Inst. Pasteur u. Inst. de biologie physico-chimique.) 203.4101

**Simon Chevais und J. André Thomas**, *Variationen in der Ausbildung von Mutationen bei Drosophila durch o-Aminophenylsulfamid in Abhängigkeit von der Frist zwischen Behandlung des Männchens und der Kreuzung*. Zur Klärung der Frage, ob die bei mit o-Aminophenylsulfamid behandelten Drosophila-Männchen in der F<sub>3</sub>-Generation beobachteten Mutationen auf eine Schädigung der Hodenzellen oder der Spermatozoen zurückzuführen sind, führten Vff. Kreuzungsverss. durch, wobei die Kreuzung in verschied. Zeitabständen nach der Behandlung, d. h. bei verschied. Entwicklungszustand der Samenzellen, erfolgte. Den größten %-Satz an Mutanten in der F<sub>3</sub>-Generation zeigten 4—8 Tage nach der Injektion gekreuzte Versuchstiere, während nach 1—3 Tagen kaum Mutanten auftraten, d. h. die Wrkg. der Sulfamide scheint sich mehr auf die Beeinflussung der sich in Entw. befindlichen Hodenzellen zu beschränken. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 187 bis 189. März 1943. Paris, Inst. de biologie physico-chimique u. Inst. Pasteur.) 203.4101

**Ch. Sannié, R. Truhaut, M. Guérin und P. Guérin**, *Erzeugung von Sarkomen bei der Maus durch Injektionen von Leberextrakten krebserkrankter Personen*. Mit Leberextrakten (I) von krebserkrankten sowie gesunden Personen wurden Mäuse behandelt. I wurden mit Bzl. hergestellt, das Verseifbare abgetrennt u. der unverseifbare Anteil in öligem Lsg. verwendet. Zur Kontrolle wurde reines Lösungsm. gegeben. Je 25 Tiere erhielten je Woche durch 2 Monate 0,3 ccm subcutan I. Bei Verwendung der von Krebskranken stammenden I trat bei 6 von 20 Tieren Sarkom auf. I gesunder Personen blieben ohne Wirkung. Die akt. Fraktion ist in dem Unverseifbaren enthalten. Die Tumorbldg. tritt mit großer Latenz ein (12—20 Monate). In 3 Fällen traten reticulo-sarkomatöse Tumoren der Leber nach Injektion von I gesunder Personen auf. (Bull. Assoc. franç. Etude Cancer 29. 106 bis 121. 1940/41. Inst. du Cancer.) 130.4160

**A. Bessemans und E. van Thielen**, *Experimentelle maligne Tumoren und „Splendothelan“*. An 22 Meerschweinchen wurden experimentell Sarkome erzeugt. Verfütterung von 50 mg Splendothelan (I) (Prod. aus Milz u. reticulo-endotheliale System) je Tag u. Tier hatte keinen prophylakt. oder heilenden Einfl. auf die Tumorentwicklung. Dergleichen entwickelten sich bei 20 weißen Mäusen die Carcinome (EHRlich u. SCHMIDT) in derselben Weise wie bei den Kontrolltieren. I wurde mit dem Futter zu 25 mg gereicht. Auch bei Ratten (20 Tiere) entwickelte sich das atyp. Epitheliom des Uterus trotz täglicher Verabreichung von 50 mg an 20 Tieren in der gleichen Weise wie bei den Kontrollen. (Bull. Assoc. franç. Etude Cancer 29. 182—87. 1940/41.) 130.4160

**H. Vassiliadis**, *Calcium und Metallotherapie des Krebses*. Bei 20 Kranken wurde der Einfl. von Ba auf die Ca-Bilanz untersucht, wobei vorher eine Ca-arme Kost gereicht wurde (0,15—0,2 g täglich). Dabei kam es unter Zufuhr von Ba zu einer Zunahme der Ausscheidung von Ca. Ba wurde als Saccharat 1 : 10000 10 Tropfen alle 2 Tage gereicht. (Bull. Assoc. franç. Etude Cancer 29. 192—96. 1940/41.) 130.4160

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

**Anton Schäffner und Marcel Truelle**, *Über das Kathepsin*. I. Mitt. über intracelluläre Proteinase tierischer und pflanzlicher Ursprungs. Vff. untersuchten ein hämoglobin-spaltendes (H. E.) u. ein gelatinespaltendes Enzym (G. E.) aus Rinderleber. Das H. E. wird frei vom G. E. u. von Peptidasen durch Alkalibehandlung (p<sub>H</sub> ~ 9) mit anschließender Umfällung bei p<sub>H</sub> 3,5, mittels Na-Wolframat u. Dialyse gewonnen. Das p<sub>H</sub>-Optimum des H. E. liegt bei 3,5. Seine Wirksamkeit wird nicht beeinflusst durch Cystein, HCN, Ascorbinsäure u. Jodessigsäure. Cu<sup>++</sup> u. Mn<sup>++</sup> aktivieren schwach, 1/200 mol. Phenylhydrazin hemmt vollständig. Außer Hämoglobin wird durch das H. E. Serumalbumin,



-globulin, Eialbumin u. Casein gespalten. Histon u. Clupein werden nicht angegriffen. Das H. E. ist mit keinem der 3 Kathepsintypen von BERGMANN identisch. Die Abtrennung des G. E. gelingt durch Stehen der Zellsuspension bei  $p_H$  3,1—3,5 u. 37° während mehrerer Stunden. Gereinigtes G. E. wird durch Cystein aktiviert, durch 1/1000 mol. Jodessigsäure inhibiert.  $p_H$ -Optimum 4,3. Außer Gelatine werden Casein, Histon u. Clupein gespalten. Das G. E. greift Serumalbumin u. -globulin nicht an. Es ist möglicherweise nicht einheitlich. (Biochem. Z. 315. 391—404. 1943. Brünn, Deutsche T H.) 154.4210

**Hermann E. Schultze**, *Über Peptidasen im Hühnereiklar und in aus ihm gewonnenen Präparaten*. In frischen keimfreien Eiklarlsgg., steril hergestellten Trockenpräpp., Acetonfällungen oder Glycerinauszügen der Acetonfällungen ließen sich durch Carboxylgruppenbest. nach der Titrationsmeth. von WILLSTÄTER u. WALDSCHMIDT-LEITZ oder auch mittels der VAN SLYKESchen Meth. Poly- u. Dipeptidasen nachweisen, die durch Mn (II)-Salz nicht weiter aktiviert werden konnten, wobei als Substrate Gelatine, Casein, Pepton—Polypeptid-Fractionen u. die Polypeptide Glycylglycin sowie d,l-Leucylglycin dienten. Da die Endwerte erst nach Tagen erreicht wurden, kamen die Fermente erst nach längerer Bebrütung zur Entfaltung. Gegenüber *d-Leucylglycin* war ein Spaltungsvermögen auch in Ggw. von Cystein u. Mn<sup>++</sup> nicht sicher zu erkennen. Ein rohes Avidinpräp. aus Hühnereiklar enthielt dieselben Enzyme wie das Ausgangsmaterial, jedoch mit dem Unterschied, daß die Dipeptidasen erst bei Ggw. von Mn<sup>++</sup> wirksam wurden. Ein *Lysozym* des Eiklars, das dichte Suspensionen des FLEMINGschen *Micrococcus Lysodeikticus* bis zur Verdünnung 1 : 170 000 in 3 Stdn. bei 45° auflöste, war ebenso proteasenfrei wie das keimfrei hergestellte *Eialbumin*. In Ovalbuminpräpp. des Handels konnten bes. wirksame Proteasen nachgewiesen werden, die aber eine abgewandelte Substratspezifität aufwiesen u. deren Entstehung auf eine Infizierung durch proteasenbildende Bakterien zurückzuführen war. Das aus frischem Eiklar durch (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Fraktionierung gewonnene Ovalbumin zeigte nämlich keinerlei proteolyt. oder peptidat. Wirksamkeit u. verhielt sich auch als Substrat, z. B. gegen konz. Tetanustoxin, völlig indifferent — Die Spaltansätze enthielten 1,25 ccm Veronal—Acetat-Puffer im Gesamtvolumen von 12,5 ccm. Je nach dem zu prüfenden Substrat wurden 3,6 ccm einer angewärmten 10%ig. Gelatinelsg., 7,2 ccm 5%ig. Casein oder 5 ccm gut ausgewaschenes 7,2%ig. Peptonultrakonzentrat verwandt, so daß zu jedem Ansatz 0,36 g dieser Substanzen kamen. Die Mengen an reinen Dipeptiden betragen 0,28 g *Leucylglycin* oder 0,2 g *Glycylglycin* je Ansatz. MnCl<sub>2</sub>: 0,001 Mol, *Cysteinchlorhydrat*: 0,004 mol. Von den verschied. Eiklarpräpp. gelangten im allg. je 0,36 g Trockengewicht, das Acetonfällungsprod. mit der Hälfte, das *Lysozym* mit  $\frac{1}{8}$  dieser Menge zur Prüfung. Alle Gefäße wurden bei 116° sterilisiert, die Präpp. wurden durch einige Tropfen Toluol u. 0,02%ig. Lsg. von 2-äthylquecksilbermercaptobenzoazazol-5-carbonsäure Na steril gehalten. Temp.: 40°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 279. 87—93. 10/8. 1943. Marburg/Lahn, Behringwerke.) 191.4210

**K. Yamafuji, M. Fujii und H. Imagawa**, *Über die Beschleunigung enzymatischer Dehydrierungsvorgänge durch Hämatin*. Die enzymat. Succinatdehydrierung wird durch Zusatz geringer Mengen Hämatin beschleunigt, auch wenn der Luft-O<sub>2</sub> sorgfältig ausgeschlossen wird. Die Aktivierung der *Succinodehydrase* erfolgt nur in saurer Lsg. Die enzymat. *Lactat-* u. *Glucosedehydrierung* wird ebenfalls in saurer Lsg. durch Hämatin aktiviert. (Biochem. Z. 316. 70—73. 1943. Fukuoka, Japan, Univ., Agrikulturchem. Inst.) 154.4210

**Kazuo Yamafuji und Fumi Yoshihara**, *Über die Bedeutung der Grenzflächen für die Gewebsatmung*. Bei 100° getrocknete Gewebepulver aus gewaschenen Muskeln verschied. Tiere haben sauerstoffaktivierende Kraft. Durch Belichtung wird die Aktivität gesteigert, ist aber vom Fe-Geh. fast unabhängig. Milzgewebe ist bes. aktiv. Aus Hefe oder Herz dargestellte Präpp. sind nur schwach wirksam. *Cytochrom* ist in festem Zustand nur wenig aktiv. Die Sauerstoffaktivierung nimmt mit der Schichtdicke des Gewebepulvers u. mit der Geschwindigkeit des Luftstromes zu. Sie wird durch HCN, *Thymol* u. *Urethan* gehemmt; die HCN-Konz. muß relativ sehr hoch sein. Das Sauerstoffaktivierungsvermögen von 0,7 g Muskepulver entspricht demjenigen einer aus ca. 200 g Herz isolierten Menge *Cytochromoxydase*. (Biochem. Z. 316. 74—83. 1943.) 154.4210

**Kazuo Yamafuji und Torajiro Fujiki**, *Über die Oxydationsvorgänge in tierischen Geweben*. Vff. stellen wirksamere Gewebekatalysatoren durch Trocknung der Gewebe unter O<sub>2</sub>-Ausschluß her. Nach Überleitung von O<sub>2</sub> über das Gewebepulver finden Vff. eine stark erhöhte Wirksamkeit ihres *Cytochrom* a u. b enthaltenden Enzympräp. (mit Hydrochinon gemessen). Sie finden weiterhin, daß das vorher durch feste Grenzfläche angeregte O<sub>2</sub>-Mol. als H-Acceptor der *Diaphorase* zu dienen vermag. Sie zeigen weiterhin, daß der durch die Oberflächenrk. angeregte O<sub>2</sub> Bernsteinsäure oxydieren kann, für deren

Dehydrierung man die Mitwrkg. der Cytochromoxydase bisher als notwendig erachtete. Die Wirksamkeit von *d*-Aminosäureoxydase (aus Ochsenleber) wird durch metastabilen O<sub>2</sub> beträchtlich gesteigert. Die O<sub>2</sub> „Aktivierungskraft“ der Grenzflächen im Muskel wird ca. 100 mal größer als die aus der gleichen Menge frischen Herzens erhaltliche Cytochromoxydase gefunden. Längere Aufbewahrung des Gewebepulvers schädigt seine Wirksamkeit. (Biochem. Z. 317. 99—106. 1944.) 154.4210

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

A. Damboviceanu, H. Roth und E. Angelescu, *Über die Geschwindigkeit des Zuckerverbrauches durch Streptokokken in frischen und regenerierten Nährböden*. An frischen Nährböden werden die Schwundkurven für *Glucose*, *Fructose*, *Lactose* u. *Saccharose* in Streptokokkenkulturen festgestellt. Veränderung des Entwicklungsrhythmus der Bakterien ist stets zu beobachten, wenn ein erschöpfter u. wieder regenerierter Nährboden wieder gebraucht wird. Die Anpassungsperiode ist verlängert. Vff. betrachten diese Verlängerung nicht als Wrkg. einer von den Bakterien gebildeten Substanz, sondern dadurch verursacht, daß ein Faktor, z. B. von Vitaminatur, dem Nährboden bei der ersten Züchtung entzogen worden ist. (Biochem. Z. 316. 215—30. 1944. Bukarest, Serolog. Inst. Dr. I. Cantacuzino; Univ., Labor. für organ. Chem.) 154.4310

Jacques Monod, *Einfluß von Nicotinsäureamid, Aneurin und Ascorbinsäure auf das Wachstum von Colikulturen*. Best. des Wachstums aus der Differenz der anfänglichen u. der maximalen opt. Dichte. Es konnte kein meßbarer Einfl. der Zugabe von Nicotinsäureamid ( $4 \cdot 10^{-8}$ ), Aneurin ( $2 \cdot 10^{-6}$ ) u. Ascorbinsäure ( $1 \cdot 10^{-5}$ ) festgestellt werden. *B. coli* gehört zu den Bakterienarten, die die 3 Wachstumsfaktoren zu synthetisieren vermögen u. durch exogene Zufuhr im Wachstum nicht beeinflußt werden. Ascorbinsäure ist trotz ihrer strukturellen Beziehung zu den Hexosen für *B. coli* als C-Quelle nicht verwertbar. (Ann. Inst. Pasteur 68. 435—38. Juli/Aug. 1942.) 130.4310

W. H. Schopfer, *Biotin, Aneurin und Mesoinosit als Wuchsstoffe für Eremothecium Ashbyii Guillermondii*. *Über die Biosynthese von Riboflavin*. *Eremothecium A.* kann in verschieden. Nährlsgg. mit Zusätzen von pflanzlichen oder tier. Extrakten kultiviert werden. Peptonlsgg. sind für das Wachstum nur mäßig günstig, jedoch sehr vorteilhaft bzgl. Flavinerzeugung. Mit Norit behandelte Peptonlsg. ist inaktiv. Aneurin, Biotin oder Mesoinosit sind für sich allein unwirksam. Biotin ist für *E.* ein wesentlicher Wuchsstoff. Aneurin u. Mesoinosit sind Ergänzungsstoffe. (Helv. chim. Acta 27. 1017—32. 1/8. 1944. Bern, Univ.) 154.4310

N. H. Horowitz, David Bonner und Mary B. Houlahan, *Die Verwertung von Cholinanalogen durch cholinfreie Mutanten von Neurospora*. Vff. prüfen den Einfl. einiger cholinähnlicher Verbb. auf das Wachstum zweier cholinbenötigender Mutanten von *Neurospora crassa*. Dabei finden sie als wirksam: *Cholin* (I), *Acetyl-I*, *Arsenocholinchlorid*, *Calciumphosphorylcholinchlorid*, *Dimethylaminoäthanol* (II), *Monomethylaminoäthanol* (III), *Dimethyläthyl- $\beta$ -oxyäthyl-ammoniumchlorid*, *Diäthylmethyl- $\beta$ -oxyäthyl-ammoniumchlorid*, *Triäthylcholinchlorid* u. *d,l*-Methionin. Unwirksam waren: Betain, Kreatin, Sarkosin, Äthanolamin, Neurin, Diäthylaminoäthanol, Dimethylamin, Trimethylamin u. Tetramethylammoniumchlorid. In ihrem Vermögen, II bzw. III zu verwerten, zeigen die beiden Mutanten beträchtliche Unterschiede, was im Original näher diskutiert wird. (J. biol. Chemistry 159. 145—51. Juni 1945. California, Stanford Univ.) 115.4330

Wilhelm Franke und Annelies Schillinger, *Zum Stoffwechsel der säurefesten Bakterien I. Mitt. Orientierende aerobe Reihenversuche*. Vff. prüfen in Atmungsverss. nach der WARBURG-Meth. das Verh. verschied. säurefester Bakterien gegenüber gesätt. u. ungesätt. Mono- u. Dicarbonsäuren, Oxy- u. Ketosäuren, Zuckern, Zuckeralkoholen u. a. Zuckerderivv., Aminosäuren u. Aminen. Eine Reihe nichtsäurefester Bakterien wurde zum Vgl. in gleicher Weise untersucht u. das Ergebnis in Form der Atmungsgrößen Q<sub>o</sub> graph. dargestellt. Die gefundenen Unterschiede waren erheblich. Vff. sprechen je nach der bevorzugten Veratmung einer Substratgruppe von Lipophilie, Glykophilie u. Proteophilie. Nach der üblichen Systematik nahe verwandte Gruppen haben zumeist auch ähnlichen Stoffwechsellyp. Die säurefesten Organismen, zumeist Mykobakterien, gehören zum lipophilen Typ. Die Atmung säurefester Bakterien wird durch bestimmte Konz. an mittleren gesätt. (C<sub>10</sub> bis C<sub>14</sub>) u. höheren ungesätt. Fettsäuren gehemmt. Niedere Fettsäuren u. Dicarbonsäuren werden relativ gut veratmet. Zellfreie Dehydraselsgg. sind bzgl. Aktivität u. Zus. bei säure- u. nicht säurefesten Bakterien nicht wesentlich verschieden, die Zellmembran muß also eine wichtige Rolle spielen. (Biochem. Z. 316. 313 bis 334. 29/1.1944. München, Univ.; Würzburg, Inst. für chem. Technol. u. Gärungsschem.) 154.4330



**Michel Macheboeuf, Max Viscontini und Marcel Raynaud, Untersuchungen über die Stabilität der Bindung zwischen Agglutininen und Bakterien. Ergebnislose Versuche über die Aufspaltung der Antigen-Antikörper-Bindung durch Aminosäurelösungen.** Die hauptsächlichsten Aminosäuren der Globuline des Serums sind nicht in der Lage, wenn sie aus dem Peptidverband gelöst sind, die durch Paratyphusbacillen fixierten Agglutinine abzulösen. Wenn diese, wie es den Anschein hat, Globuline sind u. in Bindung mit den Antigenen stehen, so müssen sie Funktionen haben, die nicht den Endgruppen der Aminosäuren entsprechen, unabhängig von der Peptidkette. Sie bleiben vollkommen intakt u. haben ihre eigene Reaktionsfähigkeit. (Ann. Inst. Pasteur 69. 376—78. Nov./Dez. 1943. Paris, Inst. Pasteur.) 160.4371

**Jean Gallut und Pierre Grabar, Immunochemische Untersuchungen über das Cholera-vibrium. I. Mitt. Quantitative Fällungsreaktion des Glucolipoidantigens durch das Immuneserum des Kaninchens.** Die Anwendung chem. Untersuchungsmethoden quantitativer Art beim Studium der Rkk. Antigen-Antikörper hat interessante Resultate über die verschied. immunolog. Systeme ergeben. Vff. wenden diese Technik beim Studium des Cholera-vibriions u. seines Toxins an. Das Vibrium enthält einen Glucolipoidkomplex, dessen Antigenwrkg. mehrfach beschrieben wurde. Hinsichtlich des Toxins konnten Vff. zeigen, daß es mehrere akt. Wirkelemente hat: eines von glucolipoidartiger Natur u. ein anderes mit Eigg. eines Eiweißkörpers. Vff. untersuchen die quantitativen Beziehungen dieser Elemente mittels Immuneserums von Kaninchen u. prüfen zunächst die Fällbarkeit des Glucolipoidantigens. Die Ergebnisse liefern eine typ. Fällungskurve, u. die äußersten Grenzen des Verhältnisses mg N der Antikörper/mg des Glucolipoids zeigen Werte von 0,19—0,27, die analog denen des Glucolipoidantigens bei Typhusbacillen sind. Das Äquivalentgewicht dieses Antigens, das sich mit 1 Mol. Antikörper verbinden kann, beträgt ca. 400000. (Ann. Inst. Pasteur 69. 250—53. Juli/Aug. 1943. Paris, Inst. Pasteur, Serv. de chim. microbienne.) 160.4371

**Jean Gallut und Pierre Grabar, Immunochemische Untersuchungen über das Cholera-vibrium. II. Mitt. Über die Bestandteile des Cholera-toxins. (I. vgl. vorst. Ref.)** Vff. untersuchen, ob das Toxin mehrere Antigene umfaßt, sowie die Frage, ob der Glucolipoidkomplex des Toxins sich von dem entsprechenden Extrakt des Vibriions unterscheidet. Zur 1. Frage stellen Vff. fest, daß ein Serumantitoxin ohne Glucolipoidgruppe nicht mehr durch das Toxin gefällt wird, u. es scheint, daß dieses kein anderes Antigen als das Glucolipoid besitzt. Es wird dies durch Verss. erhärtet. Zum zweiten Punkt muß man die Instabilität des Cholera-toxins berücksichtigen. (Ann. Inst. Pasteur 69. 307—09. Sept./Okt. 1943. Paris, Inst. Pasteur, Serv. de chim. microbienne.) 160.4371

**Karl Otto Hobohm, Zur Reaktion zwischen Formaldehyd und Glykokoll in einem Adsorbatimpfstoff.** Das Gleichgewicht zwischen freiem  $\text{CH}_2\text{O}$ , Glykokoll (zwei Komponenten eines von WALDMANN, PYL, HOB OHM u. MÖHLMANN (Zbl. Bakteriöl., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 148. [1941.] 1; C. 1942. II. 2157 beschriebenen, virus-haltiges Material an  $\text{Al}(\text{OH})_3$  adsorbiert enthaltenden Adsorbatimpfstoffes) u. Methylenglykokoll hängt stark von  $\text{pH}$  u. der Temp. ab. Mit steigendem  $\text{pH}$  u. sinkender Temp. wird die Aufspaltung des Methylenglykokolls verringert. Das für die Impfstoffwrkg. wichtige Al-Hydroxyd vermindert durch seinen geringen Geh. an  $\text{NH}_4$ -Salzen die Konz. des freien Formaldehyds im Impfstoff. Durch Erhöhung des Geh. an Glykokoll läßt sich die Konz. an freiem Formaldehyd beliebig vermindern. Diese Rk. kann durch  $\text{NH}_4^+$ -Zusatz verstärkt werden. (Biochem. Z. 316. 202—14. 1944. Insel Riems b. Greifswald, Reichsforschungsanst.) 154.4374

**Kazuo Yamafuji und Yoshihiro Kosa, Zum Chemismus der Virusentstehung.** Seiden-raupen wurden 10—15 Min. auf ca. 45° erhitzt (1. Gruppe) oder mit Maulbeerblättern, die mit einer 7%ig. Formaldehydlsg. angefeuchtet waren, gefüttert (2. Gruppe) oder mit Viruslsg. infiziert. Nach ca. 5—7 Tagen traten bei 96—99% aller Tiere der genannten 3 Gruppen die typ. Symptome der Polyederkrankheit auf, u. die meisten Tiere starben kurz danach. Die geeignete Zeit für die experimentelle Erzeugung der Viruskrankheit sind die ersten 3 Tage nach der zweiten oder dritten Häutung. Die  $\text{CO}_2$ -Abgabe der Raupen ist einige Std. nach der Behandlung ziemlich stark herabgesetzt, kehrt aber bald auf die ursprüngliche Norm zurück u. steigt später sogar etwas darüber. Die Katalaseaktivität der 3 Gruppen ist gegenüber den Kontrolltieren bedeutend schwächer. Nach Ansicht der Vff. wirkt  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Polymerisationskatalysator bei der Bldg. der Virusmoleküle. An jungen Tomatenpflanzen wurde festgestellt, daß die Viscosität der aus infizierten Blättern dargestellten Viruslsg. erhöht ist. (Biochem. Z. 317. 81—86. 1944. Fukuoka, Japan, Agrikuturchem. Inst.) 154.4374

**Kazuo Yamafuji und Fumi Yoshihara, Über die Bildung von Eiweißriesenmolekülen in lebenden Zellen.** (Vgl. vorst. Ref.) Zum Beweis für die Wirksamkeit von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei der

Bldg. von Virus, wobei es die Rolle eines Polymerisationskatalysators spielen soll, wurden Pflanzensamen (von *Brassica campestris* oder weißen Rüben) in einem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-haltigen Nährboden zum Keimen gebracht, aus den jungen Pflanzen das Eiweiß isoliert u. dessen Viskosität bestimmt. Vff. fanden eine stark vergrößerte Zähigkeit im Vgl. zu nicht mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandeltem Samen. Die Atmung der Pflanze wird durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ziemlich verstärkt. (Biochem. Z. 317. 87—93. 1944.) 154.4374

Kazuo Yamafuji und Yasuhiro Shirozu, *Die Abhängigkeit der Neubildung des Virusproteins von der Erniedrigung der Katalase*. Durch Erhitzen, Abkühlen, NH<sub>2</sub>OH-Zusatz wird die Katalaseaktivität pflanzlicher Keimlinge stark gehemmt, die Atmungsintensität aber beinahe nicht beeinflusst. Bei *Brassica campestris* konnte jedoch durch Mittel, die eine solche relative Hemmung der katalat. Wirksamkeit hervorrufen, eine spontane Viruskrankheit nicht erzeugt werden. Wurden NH<sub>2</sub>OH-haltige Maulbeerblätter wiederholt an Seidenraupen verfüttert, so beobachteten Vff. sowohl Verminderung der Katalaseaktivität als auch das Auftreten der Polyederviruskrankheit. Vff. sehen darin eine weitere Bestätigung für die Auffassung, daß die Viruskrankheit durch Einw. des in der Zelle unter diesen Umständen angehäuft H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf das Protoplasmaeiweiß hervorgerufen wird. (Biochem. Z. 317. 94—98. 1944.) 154.4374

C. Levaditi und R. Pérault, *Die Wirkung der α-Strahlen von Radon auf die Virulenz und die antigene Wirksamkeit des Kuhpockenvirus*. Nach den Unterss. der Vff. hebt die α-Bestrahlung mit Radon zwischen 190 u. 120 μcd. pro cem vollständig die pathogene Wirksamkeit u. die immunolog. Fähigkeit des Vaccinalvirus auf. Bei einer Strahlendichte von 92 u. 57 μcd. pro cem bewirkt Radon keine vollständige Sterilisierung. Bei dieser Strahlenbreite tritt eine gewisse Dissoziation zwischen den beiden wesentlichen Egg. der PASCHEN-BORRELSchen Körper auf, in der Weise, daß die immunolog. Fähigkeit weiter besteht, während die pathogene Wirksamkeit vollständig verschwindet. (Ann. Inst. Pasteur 69. 139—45. Mai/Juni 1943. Inst. Alfred Fournier.) 160.4374

### E<sub>5</sub>. Tierchemie und -physiologie.

Alfred Stock, *Der Quecksilbergehalt des menschlichen Organismus. II. XXXIII. Mitt, über Wirkung und Verbreitung des Quecksilbers*. (I. bzw. XXX. vgl. C. 1940. I. 1857.) Die neue Versuchsreihe betrifft 63 Leichen mit 419 Einzelanalysen. An Einzelorganen wurden untersucht: Niere, Hypophyse, Riechklappen (Bulbus olfactorius), Gehirn (Basis, Rinde, Kleinhirn), Muskel (Oberschenkel, Lende, Bauch) u. in einigen Fällen Leber, Schilddrüse u. Blut. (Biochem. Z. 316. 108—22. 1943. Berlin-Dahlem.) 154.4510

Michael Deffner, *Sterine niederer Meerestiere*. I. Mitt. Vf. konnte im Leberfett von *Sepia officinalis* durch Chromatographieren u. Überführen der erhaltenen Sterine in Sterinacetat, -dibromid u. -acetatdibromid Cholesterin nachweisen. In *Phallusia mamillata* waren weder Sterine noch Gallensäuren mit Sicherheit festzustellen. Aus *Anemonia sulcata* erhielt Vf. in Übereinstimmung mit KLENK u. DIEBOLD (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 236. [1935.] 141; C. 1936. I. 785) durch Chromatographieren ein Prod. von der Zus. C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>O u. dem F. 145,5°. Es war jedoch nicht einheitlich; denn es wurden durch katalyt. Hydrierung u. Brom-Chlf.-Titration der Acetate nur 1,5 Doppelbindungen erfaßt. Demnach mußte neben dem „Actiniasterin“ mit 2 hydrierbaren Doppelbindungen mindestens noch ein zweites Sterin mit einer hydrierbaren Doppelbindung vorhanden sein. Vers., durch fraktionierte Krystallisation der Acetatbromide die Sterine zu trennen, scheiterten infolge Materialmangels. Einige Zonen der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule schienen ein dem Clonasterin ähnliches Prod. von der Zus. C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>O zu enthalten. Cholesterin konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, obwohl die Seeanemonen Fleischfresser sind. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 278. 165—68. 1943. Piräus, Inst. für Chem. u. Landwirtsch.) 191.4520

Karl Schuwirth, *Die Lipide des menschlichen Rückenmarks*. Vf. hat menschliches Rückenmark nach den Methoden von KLENK (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 262. [1939.] 128; C. 1940. I. 896) u. SCHUHWIRTH (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 263. [1940.] 25; C. 1940. I. 2172) untersucht u. gegenüber dem menschlichen Gehirn 2 wichtige Unterschiede gefunden: 1. Der Sphingomyelinh. übertrifft den des Gehirns um ein Mehrfaches. 2. Der Gangliosidgh. ist sehr gering, oft gleich Null. Der Geh. an den übrigen Lipiden ist bei Gehirn u. Rückenmark gleich; jedoch enthält letzteres weniger W. u. wasserlös. Extraktivstoffe. In ihrer Zus. entsprechen die einzelnen Lipide im allg. den Gehirnlipiden. Lediglich die Glycerinphosphatide des Rückenmarks zeigen gegenüber den entsprechenden des Gehirns einen auffallend geringen Geh. an hoch ungesätt. Säuren. Aus den Cerebrosiden lassen sich die gleichen Fettsäuren wie aus denen des Gehirns, nämlich *Lignocerin-, Cerebron-, Nervon- u. Oxyneronsäue.* isolieren. Es handelt sich um



Cerebrogalaktoside, während Cerebroglucoside wie im Gehirn fehlen. Als Spaltprodd. des *Sphingomyelins* lassen sich *Lignocerin*- u. *Stearinsäure* nachweisen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 278. 1—6. 1943. Köln, Univ.) 191.4520

**Arnold L. Soderwall**, *Herbeiführung sexueller Empfänglichkeit an mit Östrogen vorbehandelten kastrierten Meerschweinchen durch orale Zufuhr von Progesteron und Pregneninolon*. Unter Verwendung der sexuellen Empfänglichkeit des kastrierten Meerschweinchens als Kriterium der Wirksamkeit wurde die Wrkg. von *Progesteron* (*ProLuton* Schering) (I) in Kapseln u. *Pregneninolon* (II) in Tabletten bei oraler Zufuhr verglichen. Zur Best. der Latenz bis zum Auftreten der Brunst wurden die Tiere halb- bzw. einstäündlich beobachtet. 1 mg I führte in einem hohen %-Satz der entsprechend vorbehandelten Tiere (subcutane Injektion von Östrogen) zu n. Kopulationsverhalten. Bei niedrigeren Dosen war der %-Satz kleiner. Die Rk. bei Mengen von 0,2 mg ist auf das injizierte Östrogen zurückzuführen: II war mit 2 mg bei 8 von 8 Tieren u. mit 1 mg bei 10 von 16 Tieren wirksam. Da bei subcutaner Verabreichung 0,05 mg I zur Herbeiführung der Brunst bei einem hohen %-Satz der Tiere genügen, scheint das Verhältnis von oraler zu subcutaner Dosis 20 : 1 zu sein; es liegt beträchtlich niedriger als das von 50 : 1, das **POSTMAN** (vgl. *Acta pathol. microbiol. scand.* 25. [1935.] 9) bei der Verwendung der Veränderungen an der Schleimhaut des Kaninchenuterus als Kriterium fand. (*Endocrinology* 27. 840—41. Nov. 1940. New Haven, Conn., Yale Univ., School of Med., Labor. of Primate Biology.) 130.4559

**Joseph Schiller und Gregory Pincus**, *Das Schicksal des einem Manne injizierten  $\alpha$ -Östriadiols und Östriols*. Nach Injektion von *Östrioldiacetat* beim Manne wurden 56,6% der Aktivität in der Östriolfraction des 6-Tage-Harnes wiedergefunden. Nach Injektion von  $\alpha$ -Östriadiol stieg die Aktivität in der Östriolfraction um 1,0%, in der Östronfraction um 2,7% u. in der Östriolfraction um 5,4%. Kurze Diskussion der Befunde bzgl. des Stoffwechsels der Östrogene in vivo. (*Arch. Biochemistry* 2. 317—21. 1943. Worcester, Mass., Clark Univ.) 107.4559

**G. W. Parade**, *Therapie der Ulcuskrankheit mit besonderer Berücksichtigung der Hormontherapie*. Nach kurzer Besprechung der Theorien der Ulcusentstehung u. der Gedankengänge, die die verschied. Behandlungsformen begründen, werden letztere eingehend krit. gewertet. Vorteile u. Nachteile der strengen Diätbehandlung u. der Follikulinbehandlung werden gegenübergestellt, wobei zugunsten der Hormonbehandlung das Wegfallen einer Berufsstörung sowie der Fortfall der Notwendigkeit einer strengeren Diät u. die geringere Selbstbeobachtung des Kranken sprechen. Als Nachteil wird empfunden, daß auch diese Behandlungsweise keine 100%ig. Erfolge verbürgt u. daß auch bei ihr die Gefahr von Rezidiven besteht. (*Fortschr. Therap.* 20. 81—88. März/April 1944. Innsbruck, Univ., Med. Klinik.) 120.4559

**Heinz Fraenkel-Conrat, Miriam E. Simpson und Herbert M. Evans**, *Das interstitielle Zellen stimulierende Hormon*. III. Mitt. *Methoden zur Bestimmung des Hormongehalts von Hypophysen*. (II. vgl. C. 1943. II. 134.) Vff. war der Nachw. eines *Gonadotropins* in Hypophysenextrakten gelungen, welches die Fähigkeit besitzt, bei hypophysenlosen Ratten das interstitielle Gewebe des Ovars wiederherzustellen. Dieses Hormon (ICSH) gleicht dem LH von **FEVOLD** (vgl. C. 1939. II. 1507) darin, daß es, wenn auch im geringeren Ausmaß, das Gewicht der accessor. Genitaldrüsen beim Männchen steigert u. die Wrkg. des Hormons FSH auf das Ovar vermehrt. Da die Implantation von frischem Drüsen-gewebe oft als Standardmeth. für die Best. des Hormongeh. von Hypophysen u. a. endokrinen Organen benützt wird, wurde auch für dieses Hormon diese Technik studiert. Dabei ergab sich eine ausgesprochene Differenz hinsichtlich bestimmter Wrkgg. der täglichen Implantation von frischen, klein gehackten Drüsen (I) (Schaf) gegenüber gefrorenen u. gelagerten (II) oder völlig zermahlenden Hypophysen (III) bei n. Ratten vor der Geschlechtsreife u. hypophysenlosen Ratten. Hinsichtlich ihrer gonadotropen Wrkgg. führten kleine Mengen von I zu einer beträchtlichen Gewichtszunahme der accessor. Drüsen bei n. u. hypophysenlosen Männchen (Samenblase, Prostata) u. zu einer ähnlichen ausgesprochenen Gewichtszunahme der Ovarien. II waren viel weniger wirksam. Trotzdem war die eben wirksame Dosis für FSH u. ICSH (an weiblichen hypophysenlosen Ratten ermittelt) in beiden Gruppen ähnlich. Hinsichtlich adrenocorticotroper Wrkgg. wurden I wesentlich wirksamer befunden als II. III sind viel weniger wirksam als I u. etwas weniger wirksam als II. Hinsichtlich Wachstumsanregung u. thyreotroper Wrkg. fand sich kein Unterschied. Die Annahme, daß I imstande ist, mehr Hormon zu „sezernieren“, als aus totem Gewebe extrahiert werden kann, scheint die beste Erklärung für das unterschiedliche Verh. zu sein. (*Endocrinology* 27. 809—17. Nov. 1940. Berkeley, Calif., Univ., Inst. of exp. Biology u. Dep. of Anatomy.) 130.4560

**F. A. Hartman, K. A. Brownell, R. Walther und A. Edelmann, Die glykotropen (anti-Insulin-) Wirkung des Na-Faktors und der Cortinfraktionen der Nebenniere.** JENSEN u. GRATTAN (vgl. C. 1940. II. 1459) haben gezeigt, daß Nebennierenextrakte eine glykotropen (anti-Insulin-) Wrkg. haben. Es lag nahe, die Eigg. des Na-Faktors mit denen der Cortinfraktionen hinsichtlich des Verhütens von Insulinkrämpfen sowie des Verh. von Blutzucker u. Leberglykogen zu vergleichen. — Die Resistenz der n. hungernden Maus gegenüber Insulin nimmt nach Cortin u. nach Anwendung des Na-Faktors zu. Letzterer ist wirksamer. Die gesteigerte Resistenz scheint auf eine Glykoneogenese zurückzuführen zu sein, da Blutzucker u. Leberglykogen ansteigen. Die Insulinestmeth. ist geeignet zur Best. glykotroper Substanzen. (Endocrinology 27. 642—46. Okt. 1940. Columbus, O., Univ., Dep. of Physiol.) 130.4561

**Carl Goetsch, Die Wirkung von Adrenalin in Erdnußölsuspensionen und von Adrenalin-implantaten auf die Schilddrüse von Meerschweinchen und Kaninchen.** Beim Studium der Beziehungen des autonomen Nervensyst. zur Schilddrüsenfunktion zeigt die Anwendung von Lsgg. von Adrenalin (I) bei verschied. Tierarten verschied. Ergebnisse, u. es schien von Interesse, Suspensionen von I in Erdnußöl (2 mg/ccm) als „langsames“ I zu verwenden (vgl. KEENEY, PIERCE u. GAY, C. 1939. II. 1709). Das gleiche gilt für die Anwendung von I-Implantaten. — 23 Meerschweinchen erhielten zweimal täglich durch 58 Tage 0,3 mg I in Erdnußöl subcutan injiziert. 4 Tiere erhielten Erdnußöl als Kontrolle, 2 Tiere blieben unbehandelt. Es ließen sich keine histolog. Unterschiede nachweisen. 6 Kaninchen wurden zweimal täglich bis zu 71 Tagen mit I in Erdnußöl behandelt, u. zwar mit 1 mg bis zu 31 Tagen u. dann mit 1,5 mg. Die histolog. Unters. der Schilddrüsen ergab eine deutliche Differenz bei den Mitochondrien der Schilddrüsenzellen zwischen behandelten u. Kontrolltieren. I-Implantate (gepreßte Tabletten von 100 mg) wurden bei 2 Kaninchen unter die Haut gebracht, wobei es zu keinerlei Unterschieden in der Schilddrüse der behandelten gegenüber den Kontrolltieren kam. — Während die Schilddrüse des Meerschweinchens durch die protrahierte Zufuhr von I in Erdnußöl nicht beeinflußt wird, zeigt die Schilddrüse von Kaninchen Veränderungen der Mitochondrien, die als eine Reizung aufgefaßt werden. (Endocrinology 27. 617—20. Okt. 1940. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester, School of Med. and Dentistry, Dep. of Anatomy.) 130.4562

**I. Ruždić und W. Hurka, Die Relationen einwertiger Ionen im Harn und Blut.** III. Mitt. Die Bestimmung von Ammoniak im Harn, Blut und Gewebe. (II. vgl. Biochem. Z. 313. [1943.] 416; C. 1944. II. 566). Vff. beschreiben ein Verf., das im Harn, Blut u. Gewebe die Best. von K u. NH<sub>3</sub> in einem Arbeitsgang gestattet. Das K wird manganometr., das NH<sub>3</sub> photometr. bestimmt. Die manganometr. Titration wird genau beschrieben u. auf die möglichen Fehlerquellen hingewiesen. (Biochem. Z. 316. 38—43. 8/12. 1943. Graz, Univ., Medizin.-chem. Inst.) 154.4572

**W. Hurka und I. Ruždić, Die Relationen einwertiger Ionen im Harn und Blut.** IV. Mitt. Die Relation zwischen Natrium, Kalium, Chlorid, Ammoniak und Harnstoff bei Säure- und Harnstoffbelastung am gesunden Menschen. (III. vgl. vorst. Ref.) Bei HCl-Belastung fällt in der Regel der Na-Wert im Harn, während er bei Harnstoffbelastung ansteigt. Bei kombinierter Zufuhr von HCl u. Harnstoff beobachtet man überwiegend Ansteigen des Na-Wertes. Die Verschiebung der Blut-Na-Werte ist deutlicher als die Veränderungen im Harn. Man gewinnt daraus den Eindruck, als ob ein Einströmen von Na-haltiger Fl. ins Blut erfolge. HCl- u. Harnstoffbelastung verursachen keine eindeutigen Veränderungen im Cl-Geh. des Harnes. Bei kombinierter Belastung zeigt sich ein deutliches Abfallen des Cl-Gehaltes. Die Chloride im Blute sind auffällig konstant. Bei Harnstoffbelastung wird im Blut u. Harn ein Anstieg der Harnstoffkonz. beobachtet. (Biochem. Z. 316. 44—51. 8/12. 1943.) 154.4572

**Frank H. Babers, Die Pufferwirkung des Blutes des südlichen Heerwurmes (Prodenia eridania).** Der Pufferwert bei pH 6,65 wurde zu 0,022 festgestellt. Der Gesamt-CO<sub>2</sub>-Geh. des frischen Blutes war 10,03 Vol.-% = 4,51 mMol/l, hiervon 3,52 gebunden als Bicarbonat, 0,99 freies CO<sub>2</sub>. Durch Aufbewahren in nicotingesätt. Luft wird pH nicht geändert, obwohl das Blut merklich Nicotin absorbiert. Die Pufferwrkg. wird zurückgeführt auf die Ggw. von Bicarbonaten, Phosphaten, Uraten u. Proteinsalzen. Auch kommen hierfür P-haltige organ. Verb. u. Aminosäuren in Frage. (J. agric. Res. 63. 183—90. 1/8. 1941. U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Entomology and Plant Quarantine.) 182.4572

**K. Yamafuji, M. Fujii und T. Tomita, Über die sauerstoffaktivierende Wirkung des Hämoglobins.** Das O<sub>2</sub>-Anregungsvermögen der verwendeten Gewebepulver wird bei Berührung mit Luft oder O<sub>2</sub> allmählich schwächer. Es wird durch Behandlung mit H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> nicht reaktiviert. Red. von Hämoglobinpulver mit Ammonsulfid oder H<sub>2</sub>-Pd führt



zu inakt. Präpp., wenn sie in wss. Lsg. vorgenommen wird; inakt. Hämoglobin in festem Zustand mit H<sub>2</sub>-Pd red., gibt stark akt. Produkte. Methämoglobinpräpp. weisen ziemlich starke O<sub>2</sub>-anregende Wrkg. auf. Aufbewahrung von inakt. Pulvern im Vakuum führt zur Reaktivierung. (Biochem. Z. 315. 419—28. 1943. Fukuoka, Japan, Univ., Agrikulturchem. Inst.) 154.4572

S. C. Madden, L. J. Zeldis, A. D. Hengerer, L. L. Miller und G. H. Whipple, *Intravenös angewandte Caseinverdauungspräparate zur Bildung von Blutplasmaeweiß*. Ein enzymat. gewonnenes Abbauprod. aus Casein, parenteral verabreicht, ist zum Ersatz des Blutplasmas bei Hypoproteinämie geeignet. Das trockene goldgelbe Granulat hat einen N-Wert von 12,5% u. wird in 5%ig. Lsg. intravenös oder subcutan verabreicht. Die Hydrolysate sind wirksamer in speziellen Fällen als die orale Eiweißnahrung. (Science [New York] 93. 330—31. 4/4. 1941. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Pathol.) 160.4572

Andreas Hock und Hermann Fink, *Über den biologischen Ergänzungswert verschiedener Nahrungsmittelproteine*. IV. Mitt. *Über die Bedeutung des Cystins für den Stoffwechsel, zugleich ein Beitrag zur Verbesserung des Hefeeiweißes*. Schon früher (vgl. III. Mitt. C. 1943. II. 242) hatten Vf. über ernährungsphysiol. Verss. an jungen weißen Ratten kurz berichtet. Jetzt beschreiben sie die Verss. ausführlich u. kommen zu folgenden Ergebnissen: 1. Eine Diät, deren Eiweißgeh. zu 80% aus Hefeprotein (Holzzucker- u. Brauereihefe) besteht, bewirkt Wachstums- u. Stoffwechselstörungen, die den vorzeitigen Tod der Tiere unter schweren Leber- u. a. (Nieren-) Schädigungen herbeiführen. 2. Der niedrige biol. Wert der genannten Proteine kann durch Cystinzulagen von 2% des Nahrungseiweißes wesentlich verbessert werden. Die Wachstumswerte der Holzzuckergruppe werden durch die Zulage fast, die der Brauereihefegruppe vollkommen auf die gleiche Höhe wie die einer gleichwertigen Milcheiweißgruppe gebracht. 3. Die unter 1. erwähnten Ernährungsstörungen werden durch die Cystinzulagen verhindert. 4. Auch andere S-arme Proteine, wie Casein u. Pilzeiweiß, führen unter gleichen Bedingungen dieselben Stoffwechselstörungen herbei. 5. Ascorbinsäure kann das Cystin in seiner Schutzwrgk. gegen die Organschädigungen nicht ersetzen. 6. Die Zus. der Holzzuckerhefearsche entspricht durchaus dem Aschengeh. einer n. Hefe; Schwermetallsalze sind außer Cu-Spuren nicht nachzuweisen u. können deshalb auch nicht Ursache der Schädigungen sein. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 279. 187—206. 1943. Berlin, Univ., Inst. für Gärungsgewerbe u. Stärkefabrikat.) 191.4586

Merle Lawrence, *Vitamin-A-Mangel und seine Beziehung zum Gehör*. Eine Gruppe von Kaninchen wurde mit einer Vitamin-A-Mangelnahrung gefüttert, um den Vitaminmangel mit dem Einfl. auf das Gehör in Verb. zu bringen. Als Test wurden elektr. Messungen an der Ohrschnecke u. den Gehörnerven vorgenommen. Diesen Messungen folgte eine histolog. Prüfung, um das Ausmaß der anatom. Veränderung kennenzulernen. Die Verss. zeigten, daß keinerlei Beeinflussung durch den Vitamin-A-Mangel eingetreten war. Ebenso konnten keine anatom. Veränderungen an der Ohrschnecke außer geringfügigen Gleichgewichtsstörungen festgestellt werden. (J. exp. Psychol. 29. 37—48. Juli 1941. Princeton, Univ., Psychol. Labor.) 160.4587

Virginia R. Williams, *Wachstumsfaktoren bei der Prüfung auf Biotin mit Lactobacillus arabinosus*. Ähnlich wie für die biol. Prüfung auf Biotin mit Lactobacillus casei kürzlich berichtet wurde (WILLIAMS u. FIEGER, Cereal Chem. 21. [1944.] 540; Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. [1945.] 127), fand Vf. jetzt bei der gleichen Prüfung auch für Lactobac. arabinosus lipide Wachstumsfaktoren in Reispolitur („rice polish extract“), an deren Konstitutionsaufklärung gearbeitet wird. (J. biol. Chemistry 195. 237—38. Juni 1945. Baton Rouge, Louisiana State Univ.) 115.4587

F. Lauenstein und W. Orth, *Vitamin C in Trockengemüse*. I. Mitt. *Der Reduktionswert von Trockengemüsen und seine Beeinflussung durch hochreduzierende Fremdstoffe*. Bei Trockengemüsen mit langer Lagerzeit zwischen ca. 9 u. 22 Monaten beträgt der Verlust an Ascorbinsäure (I) annähernd 100%. Die Verluste sind nicht allein auf die Trocknung als solche, sondern auch auf die vorausgehenden Maßnahmen zurückzuführen. Die Lagerung für sich führt zwar auch zu einer Verringerung des Vitamin C-Geh., ist jedoch von geringerem Einfl. als die Vorbehandlung. Bei der Trocknung entstehen reduzierende Verb., die nicht mit Ascorbinsäure ident. sind (Melanidine?). Die dadurch verursachte Störung der Ascorbinsäurebest. wird an Hand von Modellverss. mit I—Melanoidin u. I—Caramel-Gemischen gezeigt. (Biochem. Z. 316. 123—37. 1943. München.) 154.4587

M. Geiger-Huber und H. Galli, *Über den Nachweis der l-Ascorbinsäure als Stoffwechselprodukt von Aspergillus niger*. Aspergillus niger bildet sowohl mit Zucker wie mit Glycerin als C-Quelle nach 6—10 Tagen bei p<sub>H</sub> = 2,2 u. 28—32° l-Ascorbinsäure (I). 40—60%

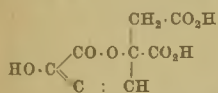
der mit TILLMANN'S Reagens titrierbaren Substanzen sind ident. mit I, das sind 1—5 mg pro 100 cem Kulturlösung. Identifizierung von I als Osazon u. auf biol. Wege. (Helv. chim. Acta 28, 248—50. 1/2. 1945. Basel, Univ.) 107.4587

**W. Hurka**, *Die chemische Bestimmung des Tocopherols*. Nach krit. Vgl. der verschied. Bestimmungsmethoden für das *dl-α-Tocopherol* (I) wurde das Verf. von FURTER u. MEYER (C. 1939, I. 4077) dadurch vereinfacht, daß eine Mischung von 3 Teilen Isobutanol u. 1 Teil absol. A. als Reaktionsmittel genommen wurde, in dem sich die Öle auflösen, in denen sich das I gelöst heute vorwiegend im Handel befindet, u. das auch nach Zugabe der konz. HNO<sub>3</sub> (zwecks Entw. der roten Farbkr. bei Siedetemp. innerhalb von 3 Min.) einphasig bleibt, so daß die Lsgg. unmittelbar mit in gleicher Weise bereiteten Standard-Lsgg. verglichen werden können. Beim Vgl. mit reinem I erkennt man einen stark farbdämpfenden Einfl. der Öle, der sich bei den bisher geprüften zwar als gleich erwiesen hat, bei neu zur Unters. kommenden Ölen aber Kontrollbestimmungen erfordern würde. Da I heute meist als Acetat im Handel ist u. mit den verschied. Verff. erst nach Verseifung bestimmt werden kann, mußte auch hierfür eine Meth. ausgearbeitet werden. Zwar wird das I-Acetat bei längerer Behandlung mit HNO<sub>3</sub> auch verseift, dabei aber auch der Farbstoff angegriffen. Deshalb wurde das I-Acetat im N<sub>2</sub>-Strom mit 1n-Äthanol-isobutanol. (1:3) KOH in 30 Min. verseift, mit HNO<sub>3</sub> versetzt u. dann nach 3 Min. Siededauer die Farbtintensität gemessen. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 32, 210—23. 1944. Graz, Univ.) 129.4587

**C. F. Wendt**, *Über die Senkung des Grundumsatzes durch das braune Fettgewebe winterschlafender Igel und durch Prolan*. Vf. hat das beim Igel zu Beginn seines Winterschlafes reichlich vorhandene braune Fett zwischen Nacken u. Schultern mit 80%<sub>ig</sub>. Aceton im Soxhlet extrahiert, den hellgelben Extrakt eingeengt u. den bei 0° sich absetzenden dunkleren Anteil nach Entfernung des Lösungsm. weißen Ratten in die Bauchhöhle injiziert (0,5—0,8 cem). Nach kurzfristiger Senkung erfolgte erst Erhöhung u. dann die eigentliche Senkung des Grundumsatzes. Mit *Thyroxin* vorbehandelte Tiere waren sehr empfindlich u. konnten Dosierungen von 0,8 cem nicht mehr vertragen. Sowohl Verss. mit *Thyroxin* als auch mit *thyreotropem Hormon* zeigten deutliche Dämpfungseffekte; die respirator. Quotienten boten jedoch nichts Besonderes. Das Vork. des braunen Fettgew. bei Nagern u. beim menschlichen Foetus bis zum 6. Monat des Embryonallebens, der geringe O<sub>2</sub>-Verbrauch u. die herabgesetzte Wärmeproduktion des menschlichen Embryos lassen vermuten, daß hier dasselbe Prinzip wie beim Winterschläfer wirksam ist. Dosen von 1—1,5 cem Extrakt an 150—190 g schweren Ratten führten zu Vergiftungserscheinungen, zu Krämpfen u. zum Tode, ohne daß die Ca-Best. im Serum Anhaltspunkte für eine Tetanie gab. Der Blutzucker- u. Mg-Geh. waren nach Injizieren des Extraktes erhöht; MgCl<sub>2</sub>-Injektionen führten jedoch weder bei n. noch bei mit *Thyroxin* vorbehandelten Tieren zu befriedigenden Ergebnissen. *Prolan*injektionen scheinen aber die *Thyroxin*-wirkg. eindeutig herabzusetzen u. das Vorhandensein eines stoffwechseldämpfenden Faktors in den gonadotropen Wirkstoffen des Hypophysenvorderlappens unter gleichzeitiger mittelbarer Beteiligung des körpereigenen Serum-Mg an der Grundumsatzsenkung zu bestätigen. Das braune Fett des Igels spielt dabei vermutlich die Rolle eines der Hypophyse untergeordneten Vermittlers. Tabellen u. graph. Darst. geben die Versuchsdaten wieder. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 279, 153—68. 1943. Kaiser-Wilhelm-Inst. für med. Forsch., Inst. für Pathologie.) 191.4596

**Carl Martius**, *Der Mechanismus der Citronensäurebildung im Tierkörper im Zusammenhang mit dem Abbau der Brenztraubensäure*. Vf. alkalisierte ein Gemisch aus *Oxalessigsäure* u. *Brenztraubensäure* mit Soda bis pH 9, säuerte noch längere Zeit mit Phosphorsäure bis pH 4 an, extrahierte ca. 40 Stdn. mit Ae., verdampfte diesen dann im Vakuum u. erhielt aus Essigester—PAe. Krystalle der *Oxalcitramalsäure*, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> (I), die sich bei 178° zers., leicht in *Dinitrophenylhydr-azon* umgesetzt u. mittels Brucin in die opt. Antipoden gespalten wurden. Das saure Salz der *l-Form* erwies sich als schwer löslich. [α]<sub>D</sub> der reinen Säure = —166°. — Um die Rolle von I

bei der Citronensäuresynth. in vivo zu prüfen, wurde ihre Einw. auf tier. Gewebe untersucht u. mit der eines Gemisches aus *Oxalessigsäure* u. *Brenztraubensäure* verglichen. Während aus dem Gemisch *Citronensäure* synthetisiert werden konnte, wurde I vom Gewebe überhaupt nicht oxydiert. Wurde zu dem *Oxalessigsäure*—*Brenztraubensäure*-Gemisch eine äquimol. Menge *α-Ketobuttersäure* gefügt, so wurde nur die Hälfte der *Citronensäure* gebildet; unter dem Einfl. der *Ketosäuredehydrase* wurde die *Brenztraubensäure*menge nur zur Hälfte oxydiert; sie stellte also die erste Stufe der zur *Citronensäure*-synth. führenden Reaktionsfolge dar. Zusatz von *Acetaldehyd* zum Syst. Gewebeprei-*Oxalessigsäure*—*Brenztraubensäure* hemmte die *Citronensäure*bdg.; dafür wurden, ab-





hängig von der Aldehydkonz., Acetoinmengen gebildet, die genau der weniger gebildeten Citronensäure entsprachen. Brenztraubensäure u. Acetoin schienen demnach aus gemeinsamer Vorstufe hervorgegangen zu sein. — Acetessigsäure gab, mit Oxalessigsäure oder l-Äpfelsäure kombiniert, ziemlich regelmäßig höhere Ausbeuten an Citronensäure als die Komponenten allein. — Bedenken gegen die Annahme einer direkten Citronensäurebdg. aus Oxal- u. Acetessigsäure zog Vf. in einer Nachschrift zurück. Er nahm die Existenz zweier citronensäurebildender Enzyme an. Das eine, Brenztraubensäure umsetzende Desmoenzym wurde in seiner Wrkg. am besten am Herzmuskel studiert; das andere, Acetessigsäure verwertende kam bes. in frischen Nieren vor; beide schienen aber auch in fast allen anderen Organen in verschied. Stärke nebeneinander aufzutreten. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 279. 96—104. 10/8. 1943. Tübingen, Univ.) 191.4596

E. Anna, A. Eperjessy und Zs. L. Zathureczky, *Die biologische Oxydation der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit der Kohlenstoffzahl von 16 und 18*. Es wurden die Respirationsquotienten (R.Q.) atmender Rattenlebern im WARBURG-Vers. allein u. in Ggw. der Fettsäuren bestimmt. Dabei ergab sich, daß *Palmitin-* u. *Ölsäure* den R.Q. senkten. *Linolsäure* allein erniedrigte ihn ebenfalls; zusammen mit Ölsäure stieg er jedoch ca. auf den Wert der Kontrollvers.;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  allein erniedrigte den R.Q. ebenfalls, erhöhte ihn aber wiederum bei gleichzeitiger Ggw. von Linolsäure. Auch *Linolensäure* allein erhöhte den R.Q., sogar über die Einheit hinaus. War daneben noch Ölsäure im Übermaß (4 : 1 bzw. 10 : 1) vorhanden, so wurde er gesenkt, während mäßige Mengen (1 : 1, 2 : 1) keinen Einfl. hatten. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 279. 66—72. 1943. Kolozsvár, Univ.) 191.4596

Ng. Ph. Buu-Hoï, M. Berger, P. Daudel, R. Daudel, S. May und Cl. Miguet, *Untersuchung des Stoffwechsels bestimmter höherer Fettsäuren mit Hilfe radioaktiven Broms*. Die Bedeutung der  $\alpha$ - $\alpha$ -verzweigten Fettsäuren veranlaßte die Unters. des Weges solcher Säuren im tier. Organismus im Vgl. mit n. Fettsäuren. Zu diesem Zweck wurde *Ölsäure* (I) mit radioakt. Brom ( $\text{Br}^*$ ) zur *9.10-Dibrom\*stearinsäure* (II) bromiert, diese Meerschweinchen in 5-mg-Dosen subcutan appliziert u. nach 2, 10, 20, 30, 40 . . . Stdn. der Geh. der einzelnen Organe an  $\text{Br}^*$  mittels des GEIGER-MÜLLER-Zählrohres bestimmt.  $\text{Br}^*$ -Zeitkurven der Organe vgl. Original. Desgl. wurde  $\alpha$ -*Dimethyl- $\omega$ -tridecylensäure* (III) zur *12.13-Dibrom\*-2.2-dimethyltridecylsäure* (IV) bromiert u. das Verh. der Säure IV im Körper verfolgt. Die Verteilung von IV ist fast die gleiche wie die von II, dagegen sind die Verteilungsgeschwindigkeit u. der Durchgang durch die Organe von IV trotz niedrigerem Mol.-Gew. geringer als die von II. Andere mehr u. minder verzweigte Säuren zeigen dasselbe Bild einer beträchtlichen Stoffwechselverzögerung. Entsprechende Arbeiten mit dem Isotop  $^{13}\text{C}$  sind im Gange. (Helv. chim. Acta 29. 1334—37. Aug. 1946. Paris, Polytechnikum, Organ.-Chem. Labor. u. Radium-Inst.) 197.4596

Anna Effsing, *Die Einwirkung von Na-Jodid und Na-Rhodanid auf den Phosphatwechsel des Muskels*. Die von EMBDEN u. LEHNARTZ (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 134. [1924.] 248) durchgeführten Verss. über die Einw. von Na-Jodid u. -Rhodanid auf den Phosphatwechsel des Muskels wurden nachgeprüft u. dabei durch Best. der Hydrolysewerte u. Darst. ihrer Kurven festgestellt, daß Na-Jodid von den organ. Phosphatverb. prakt. nur die Pyrophosphatfraktion aufspaltete, während das Na-Rhodanid eine Zunahme, ein Gleichbleiben u. in Übereinstimmung mit den Verss. von SELTER (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 165. [1927.] 18) sogar ein Absinken der direkt bestimm. Phosphorsäure bewirkte. Dieser unter Rhodanidwrkg. erfolgte Reaktionsverlauf schien von der gleichzeitig auftretenden Milchsäurebdg. abhängig zu sein. Sie bewirkte offenbar Umesterungen der Phosphorsäure u. Bldg. schwer hydrolysierbarer P-Verbindungen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 279. 169—74. 1943. Münster i. W., Univ.) 191.4596

## F. Pharmazie. Desinfektion.

K. W. Merz, *Welche Wurmmittel stehen heute noch zur Verfügung?* Als Ersatz für z. Zt. nicht verfügbare Wurmmittel müssen jetzt solche verwendet werden, die wegen unangenehmer Nebenwrkkg. u. höherer Toxizität früher nur gelegentlich verordnet wurden: Gegen Spulwürmer *Thymol*,  $\beta$ -*Naphthol* u. *Naphthalin* bzw. *Herba, Flores* oder *Folia Tanacetii* u. *Herba Absinthii*. Die Wrkg. der letzteren beruht auf ihrem Geh. an *Tanacetol* (*Thujon*), sie sind ersetzbar durch *Oleum Tanacetii aethereum* oder *Oleum absinthii aethereum*. Auch *Oleum Cajuputi*, *Oleum Caryophyllorum*, *Oleum Eucalypti aethereum*, *Cortex Granati* u. *Kamala* sind verwendbar. Gegen Madenwürmer sind alle *bas. Al-Salze* verwendbar. Außerdem wirkt auch *Schwefel* auf Oxyuren. Bei Klysmen: Statt *essigsaurer Tonerde* abgekochter *Essig*, 0,05%ig. *Thymolwasser* u. 0,5%ig. Lsg.

von *Na-Salicylat*. In Analsalben kann an Stelle des fehlenden *Hg Pantocain, Larocain* u. *Anaesthesin* treten. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 86. 77—78. Juli 1946.) 121.4806

**W. Awe und F. Demelius**, *Kritische Betrachtungen und Verbesserungsvorschläge zu den jodometrischen Eisenbestimmungen des DAB. 6 und des Ergänzungsbuches 6 zum DAB. 6 (Oxydation von Eisen(II)-Salzen, insbesondere Eisen(II)-chlorid mit Chloramin)*. Die im Ergänzungsbuch (5. Ausg.) des D. A.-B. VI für die jodometr. Fe-Best. vorgeschriebene Oxydation des  $Fe^{++}$  zu  $Fe^{+++}$  mit  $KMnO_4$  ist sehr unprakt., da die Entfärbung des  $KMnO_4$ -Überschusses mit Weinsäure nur sehr langsam vor sich geht u. außerdem niemals zu klaren Lsgg. führt. Bei der Best. von Fe im *Liquor Ferri chlorati*, der mit  $KMnO_4 + HCl$  oxydiert werden soll, ist sie außerdem noch fehlerhaft, da hierbei freies Cl entsteht (Geruch!). Beim Zusatz von KJ wird dann durch dieses Cl etwas J frei, was einen zu hohen Fe-Geh. vortäuscht. Für die Fe-Best. ist deshalb eine andere Meth., z. B. die manganometr. (Schweiz. Pharmacopöe) oder ein anderes Oxydationsmittel für das jodometr. Verf. notwendig. Da  $H_2O_2$  u.  $HNO_3$  nur für reine  $FeCl_2$ -Lsgg. anwendbar sind, wird *Chloramin* vorgeschlagen. Das überschüssige Cl wird durch KBr beseitigt u. das dabei entstehende Br durch  $HCOOH$ . Man arbeitet dabei in essigsaurer Lsg. u. prüft die restlose Umsetzung von Br zu HBr mit Methylrot, dessen Farbe bestehen bleiben muß. Das entstandene  $FeCl_3$  wird dann mit KJ umgesetzt, u. das J wird mit  $n/10 Na_2S_2O_3$  titriert. Das Verf. ist für die Fe-Best. in *Liquor Ferri chlorati* mit 10% Fe, in der *Tinctura Ferri chlorati* mit 3% u. im *Sirupus Ferri chlorati* mit 1% Fe anwendbar. Es werden genaue Arbeitsvorschriften gegeben. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 86. 35—36. Mai 1946. Braunschweig, TH. Pharmazeut.-Chem. Inst.) 121.4880

**W. Awe und F. Demelius**, *Die manganometrische Bestimmung der Eisen(II)-chlorid enthaltenden Präparate des Ergänzungsbuches 6 zum DAB. 6*. Die von MERZ u. BOLDT (vgl. Dtsch. Apotheker-Ztg. 55. [1940.] 706; C. 1941. I. 406) ausgearbeitete Meth. der Best. von  $Fe^{++}$ ,  $Fe^{++} + Fe^{+++}$ -Gemischen u.  $Fe^{+++}$  mit  $KMnO_4$  wird ausführlich beschrieben, u. ihre theoret. Grundlagen nach ZIMMERMANN u. MANCHOT (Ber. dtsh. chem. Ges. 14. [1881.] 779 u. Liebigs Ann. Chem. 325. [1902.] 105) werden eingehend erörtert. Ihre Anwendung an Stelle der jodometr. Fe-Best. wird nicht nur aus Gründen der Ersparnis von J empfohlen, sondern auch deshalb, weil diese Meth. in manchen Fällen fehlerhaft ist (vgl. vorst. Ref.) (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 86. 129—31. Sept. 1946. Braunschweig, TH. Pharmazeut.-Chem. Inst.) 121.4880

**F. J. Bandelin und C. R. Kemp**, *Colorimetrische Bestimmung einiger Lokalanästhetica*. Die colorimetr. Best. von lokalanästhet. wirksamen Verb. vom Typ des Novocains erfolgt — bei Abwesenheit von Sulfonamiden — derart, daß man 1, 2, 3, 4 u. 5 ccm einer Stamm-lsg. in 50 ccm-Meßkolben, die je 5 ccm 4 n  $H_2SO_4$  enthalten, einpipettiert, zu jedem Kolben 1 ccm einer 0,1%ig.  $NaNO_2$ -Lsg. hinzugibt, 3 Min. stehenläßt u. darauf 5 ccm 95%ig. Äthanol zusetzt; nach weiteren 2 Min. gibt man 1 ccm einer 0,1%ig. Lsg. von *N-(1-Naphthyl)-äthylendiamin* hinzu, schüttelt u. füllt mit W. zur Marke auf. Die Färbung tritt bald auf u. kann nach wenigen Min. mittels eines photoelektr. Colorimeters gemessen werden. Für die Best. in Ampullen, Salben, Tabletten sowie Blut u. Spinalfl. werden entsprechende Vorschriften angegeben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 470—71. 16/8. 1946. Dekatur, Ill., Flint Eaton & Co.) 116.4880

**I. R. Geigy A.-G.**, Schweiz, *Herstellung von am Kern mono- oder dialkylierten Acylsulfonamiden*. Amide von aromat., am Kern mono- oder dialkylierten Carbonsäuren werden mit p-Nitrobenzolsulfensäurehalogeniden umgesetzt, die entstehenden 4-Nitrobenzol-N-(mono- oder dialkylaroyl)-sulfenamide oxydiert u. schließlich die acylierten p-Nitrobenzolsulfonamide reduziert. An aromat., alkylierten Carbonsäuren sind 3,4-Dimethyl-, 4-Methyl-, 4-Äthyl-, 4-Propyl-, 3-Methyl-4-äthyl-, 3-Methyl-, 3,5-Dimethylbenzoesäure genannt. — Z. B. löst man bei 30—40° 1 (Teil) 3,4-Dimethylbenzamid in 10 absol. Pyridin, gibt langsam 1 4-Nitrobenzolsulfensäurechlorid zu, erwärmt kurz, gießt in verd., kalte HCl, filtriert u. trocknet. 1 des gewonnenen 4-Nitrobenzol-N-(3,4-dimethylbenzoyl)-sulfenamids, F. 158°, wird in 50 Aceton gelöst, mit 3%ig.  $KMnO_4$ -Lsg. bei n. Temp. versetzt, bis die rote Farbe bleibt; dann filtriert man schnell u. engt die Lsg. ein. 4-Nitrobenzol-N-(3,4-dimethylbenzoyl)-sulfonamid, F. 192°. Hieraus durch Red. p-Aminobenzolsulfonyl-3,4-dimethylbenzamid. — Heilmittel. (F. P. 903 270 vom 7/4. 1944, ausg. 28/9. 1945. Schwz. Prior. 9/4. 1943.) 832.4806

**Aktieselskabet Ferrosan**, *Gewinnung von 7-Dehydrocholesterin*. *Miesmuscheln* werden von den Schalen befreit u. mit alkohol Alkalilsg. hydrolysiert. Die Lsg. wird dann bis zu einem Alkaligeh. von 25% eingedampft, mit Ae. extrahiert, die äther. Lsg. mit W. ge-



waschen, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet u. zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in Pae. gelöst u. daraus 7-*Dehydrocholesterin* kristallisiert. (Dän. P. 61 557, ausg. 15/11. 1945.) 805.4809

**Knoll A. G. Chemische Fabriken**, Deutschland, *Gewinnung von Konzentraten von Vitamin E-Estern*. Man läßt in der Wärme Essigsäureanhydrid (I) auf natürliche, vitamin E-haltige Stoffe einwirken u. trennt von der nach Abkühlung sich bildenden I-haltigen Schicht den Überschuß von I durch Dest. ab. — Z. B. werden gleiche Teile an Weizenkeimlingsöl u. I 1 Stde. auf dem sd. Wasserbad erhitzt, die ölige Schicht nach Abkühlung abgeschieden u. noch mehrmals dieser Behandlung unterworfen. Beim Eindampfen im Vakuum fällt ein gelbes, öliges Konzentrat an *Vitamin E-Acetat* an. (F. P. 893 895 vom 11/6. 1941, ausg. 8/11. 1944. D. Prior. 17/8. 1940.) 832.4809

**Distillation Products Inc.**, V. St. A., *Herstellung gereinigter Konzentrate von Tocopherol (I)*. Man gibt zu dem I-haltigen Rohgemisch einen niedrigen aliphat. Alkohol, wie Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butylalkohol, u. einen Katalysator (Mineralsäuren, wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Cl-SO}_3\text{H}$ ; auch p-Toluolsulfonsäure), gegebenenfalls auch ein Reduktionsmittel, z. B. Zn-Staub, Na-Hydrosulfit oder  $\text{SnCl}_2$ , u. erhitzt das Gemisch, vorzugsweise am Rückfluß bis in die Nähe des Kp. des Alkohols, bis die vorliegenden freien Fettsäuren oder die Fettsäuren liefernden Begleitstoffe verestert sind. Die Anwesenheit eines inerten Gases ist vorteilhaft; das Reduktionsmittel hat die Aufgabe, I in der Hydrochinonform zu halten u. vor Oxydation zu schützen. Nach beendeter Rk. werden der überschüssige Alkohol u. die flüchtigen Ester im Vakuum abdestilliert. Die unter Verwendung von Methylalkohol entstehenden Veresterungsprodd. gehen, z. B. bei einem Druck von 0,5—0,015 mm Hg u. 90—140° über, während das I-Destillat anschließend bei 0,003 bis 0,007 mm Hg u. 120—200° gesammelt wird. — Als Ausgangsstoffe eignen sich die schaumigen oder schlammigen Rückstände, die bei der Desodorisierung von pflanzlichen Ölen mit Wasserdampf anfallen u. z. B. einer Vorbehandlung mit Säuren, Alkalien, Lösungsmitteln unterworfen bzw. im Hochvakuum dest. wurden; ferner natürl. pflanzl. u. tier. Öle, z. B. in der Mühle sich sammelndes Getreideöl. — 320 kg eines schaumigen Rückstandes der Desodorisierung von Pflanzöl werden mit 10 kg  $\text{HCl}$  (D. 1,13) u. 2 kg Zn-Staub 15 Min. zum Sieden erhitzt, die untere Schicht abgezogen, mit W. gekocht, von W. befreit, säurefrei gewaschen u. filtriert. Das Prod. (SZ. 100, I-Geh. 6,4%) wird in dünner Schicht bei 0,01 mm Hg u. 100° entgast u. in einer Mehrfach-Hochvakuumapp. dest., deren erstes Element auf 170° erhitzt wird. Die erste Fraktion von hoher SZ. wird verworfen, der Rest in dem zweiten Element bei 180° dest. (Druck in beiden Fällen ca. 1  $\mu$  Hg). Die im zweiten Element sich sammelnde Fraktion wird mit dem aus dem ersten Element abfließenden Material vereinigt, der im zweiten Element nicht dest. Rückstand in einem dritten bei 200° u. 1  $\mu$  Hg behandelt. Hierbei gewinnt man eine Fraktion von der SZ. 20, die 15% I u. ölige Verunreinigungen enthält. 700 g eines solchen Konzentrats werden 1 Stde. mit 2 Volumteilen Methylalkohol u. 1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 65—80° erwärmt. Beim Abkühlen auf 2° über Nacht fallen 105 g Sterine aus. Diese werden abfiltriert, der Methylalkohol verjagt, das Restöl mit W. gewaschen u. im Hochvakuum in zwei Fraktionen zerlegt, deren erste (395 g) bei 110—130° übergeht u. 2,2% I enthält, während die zweite (142 g) bei 140—190° sd. u. 44% I enthält. SZ. der zweiten Fraktion 0,9. 99,3% der im Ausgangsmaterial vorhandenen Öle u. freien Fettsäuren sind entfernt worden. Das Konzentrat hat rötliche Farbe u. kann durch Redest. weiter gereinigt oder auf *I-Acetat* bzw. *-Palmitat* verarbeitet werden. — Weitere Beispiele. (F. P. 907 631 vom 9/6. 1942, ausg. 18/3. 1946. A. Prior. 31/8. 1940.) 832.4809

\* **Allen & Hanburys Ltd.**, übert. von Cyril J. Eastland und David O. Evans, *Insulin- und Adrenalinpräparate* mit verlängerter therapeut. Wrkg. werden durch Behandlung von Insulin (I) oder Adrenalin (II) mit einer acy l. Carbonsäure oder der entsprechenden Oxy-carbonsäure erhalten, die mindestens 5—13 C-Atome u. mindestens 2  $\text{COOH}$ -Gruppen enthält, oder mit einem Ester dieser Säuren, der noch eine freie  $\text{COOH}$ -Gruppe besitzt. Die gleichen Verbb. kann man gewinnen, wenn man Salze von I u. II, bes. die Hydrochloride, mit Alkali-, Erdalkali- oder Mg-Salzen der obengenannten Säuren behandelt. Als Säure verwendet man vorzugsweise *Muconsäure*. An Stelle von II können auch *Phenethylamin*, *Tyramin*, 2-(*Dimethoxyphenyl*)-2-methoxyäthylamin, 2-*Phenylisopropylamin*, *Ephedrin*, *Pholedrin* u. 2-(3,4-*Dimethoxyphenyl*)-isopropylamin verwendet werden. (E. P. 576 312, ausg. 28/3. 1946.) 805.4809

\* **Nipa-Laboratorium**, übert. von: **Erich Boehm**, *Desinfektionsmittel*. Die eigentlichen keimtötenden Mittel werden in *Äthylenglykoläthern* gelöst oder suspendiert, in denen eine OH-Gruppe durch ein aromat. Radikal, z. B. Phenyl- oder Naphthyl veräthert ist. Die Gemische sind sowohl als Zusatz zu Nahrungsmitteln als auch für pharmazeut. u. techn. Zwecke verwendbar. (E. P. 566 139, ausg. 15/12. 1945.) 805.4835

## G. Analyse. Laboratorium.

**Leonard Shapiro**, *Nomogramme für die verschiedensten Laboratoriumsberechnungen und Gerätschaften*. Es wird eine Anzahl von Nomogrammen wiedergegeben, die Umrechnungen u. Berechnungen verschiedenster Art gestatten, z. B. die Berechnung zylindr. Gefäße, die Umrechnung von Yards/lb. in oz./sq. yard die Umrechnung einer Garnnummer in eine andere u. a. m. (Amer. Dyestuff Reporter 29. 14—18. 8/1. 1940.) 104.5002

**Warren De Sorbo, Robert M. Milton und Donald H. Andrews**, *Neue kryogene Verfahren der Verwendung von flüssigem Wasserstoff*. In der Tieftemperaturtechnik u. in der Spektroskopie besteht bes. für *Bolometer* ein Bedarf für einen einfachen tragbaren App. zur Erzeugung u. Beibehaltung von Temp. unter 20° K. — Es ist ein tragbarer App. beschrieben, der fl. H<sub>2</sub> in Mengen von 3—5 Liter zu erzeugen gestattet, dessen Verflüssiger eine Weiterentw. des von AHLBERG, ESTERMANN u. LUNDBERG (C. 1938. II. 3575) gebauten Typs darstellt. — Ein 14 in. langer u. 6 in. im Durchmesser ausmachender *Kryostat* gestattet es, Temp. von 14—20° K während 20 Stdn. beizubehalten. (Chem. Reviews 39. 403—17. Dez. 1946. Baltimore 18, Md., Johns Hopkins Univ.) 101.5028

**Robert M. Milton**, *Ein Bolometer von Überleitfähigkeit für Infrarotmessungen*. Es wurde ein bei ca. 16° K arbeitendes *Bolometer* konstruiert, das erkennbare Signale gibt von einem Impuls von  $1,2 \times 10^{-4}$  sec langer Strahlung, die  $2 \times 10^{-6}$  erg Energie enthält. Der empfindliche Bestandteil ist ein Band von Niobnitrid, 0,125 in.  $\times$  0,010 in. u. 0,001 in. dick, das bei 15,8° K einen 0,07° breiten Überleitfähigkeitsübergang hat. Das *Bolometer* findet in einem Brückenkreis von 10 mAmp Strom Verwendung. Als Energiequelle dient eine bei 100° gehaltene oxydierte Eisenplatte. (Chem. Reviews 39. 419—33. Dez. 1946. Baltimore 18, Md., Johns Hopkins Univ.) 101.5028

**Jesse L. Riley und George W. Seymour**, *Eine Viscosimeterversuchsanordnung mit photographischer Registrierung*. Die Meniscusdurchgänge bei einem OSTWALD-Viscosimeter sowie eine die Zeit anzeigende Uhr werden mit einer Schmalfilmkamera aufgenommen. Durch Interpolation der Meniscusdurchgangszeit aus den Bildern ist die Durchflußzeit auf 0,001 Sek. bestimmbar. Die kor. Durchflußzeiten mehrerer Celluloseacetatslg. in Dioxan im Konzentrationsbereich von 0,01—0,3% waren auf 0,005% reproduzierbar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 387—90. Juni 1946. Cumberland, Md., Celanese Corp. of America.) 205.5040

**W. R. Ruby und R. P. Loveland**, *Bestimmung der Dichte eines feinen Pulvers*. Es wird eine Präzisionspyknometermeth. zur Best. der D. feiner Pulver angegeben. Das Pyknometer besitzt zur genauen Definition des Meßvol. einen besonderen Verschuß. (J. physic. colloid. Chem. 50. 345—63. Juli 1946. Rochester, N. Y., Kodak Res. Laborr.) 211.5042

**Max D. Reeves**, *Eine Einrichtung für p<sub>H</sub>-Reihenbestimmungen*. Es wurde ein Arbeitstisch konstruiert, auf dem ein p<sub>H</sub>-Meßinstrument mit Kalomel- u. Glaselektrode so aufgebaut ist, daß Entfernung einer gemessenen Probe u. Auswaschen mit je einer Hebelbewegung ausgeführt werden. Ein ungelernter Beobachter kann so 100—150 Bestimmungen je Stde. ausführen. Eichung gegen Pufferlsgg. ergab Linearität, Prüfung nach 6 Monate langem Gebrauch Unveränderlichkeit des Systems. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 336—37. Mai 1946.) 129.5067

**J. Loiseleur**, *Praktische Anwendung der Glaselektrode für p<sub>H</sub>-Messungen*. Es wird das Prinzip der Glaselektrode erläutert u. eine Ausführung (mit Abb.) beschrieben, die durch Anwendung der Metallisierung an Elektroden kleinen Durchmessers (10 mm) eine sehr leichte Handhabung ermöglicht. Durch die Verwendung von bes. dünnem Glas beträgt der innere Widerstand 5—50 MΩ. Eine rotierende Ablesevorr. erleichtert das Arbeiten. (Ann. Inst. Pasteur 68. 373—80. Juli/Aug. 1942. Paris, Inst. Pasteur, Service de Chimie physique.) 130.5066

**Leonard K. Nash**, *Präzisionshalbmikroverfahren für die Gasanalyse*. Für die Analyse kleiner Gasvoll. (ca. 1 cm unter Normalbedingungen), die aus Gemischen von CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> bestehen, mit einer Genauigkeit von einigen zehntel % beschreibt Vf. eine geeignete Vakuumapparatur. Bei dieser wird die zu analysierende Gasprobe mittels einer TÖPLER-Pumpe, ähnlich wie bei einem MACLEOD-Manometer, in einer Mikrobürette unter definiertem Druck gesammelt u. dann nach dem Prinzip des ORSAT-App. nach Absorption von CO<sub>2</sub> durch Ascarite an einem Pt-Katalysator fraktioniert verbrannt. Die Verbrennung von CO u. H<sub>2</sub> erfolgt bei 450°, diejenige des CH<sub>4</sub> bei 950°. Es werden die einzelnen Stufen des Analysenganges, die Berechnung sowie die Darst. reiner Gase für die Kontrollanalysen beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 505—08. 16/8. 1946. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) 116.5088



**Archie N. Bolstad und Ralph E. Dunbar**, *Abgeänderter Gasabsorptionsapparat*. Der von den gleichen Vff. angegebene Absorptionsapp. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. [1943.] 498) wird dadurch verbessert, daß mittels einer Flüssigkeitsdichtung Absorptionsrohr u. Gefäß für Absorptionsfl. gegeneinander verschiebbar sind, um der Niveauänderung der Fl. Rechnung zu tragen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 337. Mai 1946. Fargo, N. D., North Dakota Agricultural Coll.) 129.5086

**Clyde L. Blohm und Fred C. Riesenfeld**, *Gleichzeitige Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd in einem kontinuierlichen Gasstrom*. Der Gasstrom wird durch zwei zylindr. Gefäße sowie eine Gasuhr geschickt. Das erste Gefäß enthält eine mit Stärke versetzte Jod-Jodkalium-Lsg., das zweite eine mit Phenolphthalein versetzte Barytlösung. Zur Vermeidung von Störungen durch  $H_2S$  muß die Barytlsg. zuerst umschlagen. Versuchsanordnung zur kontinuierlichen Durchführung der Titrations im Original. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den sonst in der Gasindustrie üblichen Analysemethoden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 373—76. Juni 1946. Los Angeles, Fluor Corp., Ltd.) 205.5086

**Moyer D. Thomas, James O. Ivie und T. Cleon Fitt**, *Automatisches Gerät zur Bestimmung kleiner Konzentrationen von Schwefeldioxyd in Luft*. Ein neuer Gegenstromabsorber zur schnellen Feststellung niedriger und hoher Konzentrationen. Der neue Absorber besteht aus einem Glasrohr, in dem eine aus zwei Drähten lose verdrehte Drahtspirale an der Wandung anliegt. Dadurch wird die Bldg. eines Flüssigkeitsfilms ermöglicht, an dem der Gasstrom vorbeistreicht. Der Gasdurchsatz beträgt das 10—5000fache des Flüssigkeitsdurchsatzes. In einer Leitfähigkeitszelle wird die Konz. bestimmt, die Anzeigeverzögerung beträgt ca. 1—2 Minuten. In einem zweiten Typ des Absorptionsapp. sind zwei Pt-Drähte in ca. 1 mm Abstand ausgespannt, zwischen denen sich der Flüssigkeitsfilm abwärts bewegt. Die Drähte bilden gleichzeitig die Elektroden der Meßzelle, die Anzeigeverzögerung beträgt hier 10—15 Sekunden. Mit der Vorr. können z. B.  $SO_2$ ,  $NH_3$  u.  $HCl$  bestimmt werden. Einige Anwendungsbeispiele aus der Industrie sowie  $SO_2$ -Bestimmungen in Luft sowie Rauchgasen in Ggw. von  $CO_2$  werden gebracht. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 383—87. Juni 1946. Salt Lake City, Utah.) 205.5088

### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**D. Monnier, Y. Rusconi und P. Wenger**, *Eine colorimetrische Bestimmung der Fluoride*. In einer vorläufigen Mitt. wird eine Best. des F-Ions vorgeschlagen, die darauf beruht, daß der bei der colorimetr. Fe-Best. (Z. anorg. allg. Chem. 215. [1933.] 81; Helv. chim. Acta 22. [1939.] 12) gebildete Fe(III)—Thiosalicylat-Komplex schwächer ist als der  $FeF_3$ -Komplex, so daß mit zunehmender F'-Konz. die Stärke der violetten Färbung einer bestimmten Lsg. von  $FeCl_3$  + Thiosalicylsäure regelmäßig, wenn auch nicht dem BEERSchen Gesetze folgend, abnimmt. Deshalb wurden Eichkurven von drei verschied. solchen Lsgg. aufgenommen, aus denen sich ergibt, daß die größte Genauigkeit erreicht wird, wenn die zu untersuchende Lsg. in solcher Menge zugegeben wird, daß die Farbschwächung deutlich, aber nicht zu groß ist. Diese geht mit der Zeit zurück außer bei Lsgg. der maximalen Farbtintensität, die dem mol. Verhältnis 1  $Fe^{III}$ : 1 Thiosalicylsäure zu entsprechen scheinen, im Gegensatz zu dem entsprechenden Verhältnis 1:2 bei der Salicylsäure. Weitere Einfl., die noch untersucht werden müssen, werden aufgezählt. (Helv. chim. Acta 29. 521—25. 30/4. 1946. Genf, Univ., Labor. für analyt. Chemie u. Mikrochemie.) 129.5100

**G. L. Barthauer und D. W. Pearce**, *Analytische Chemie der seltenen Erden. Bestimmung des aktiven Sauerstoffs*. Ein apparativ modifiziertes Verf. nach BUNSEN (Kochen der Oxyde mit Salzsäure u. jodometr. Titration des entstandenen  $Cl_2$ ) wurde erfolgreich bei der Best. der geglühten Oxyde von Ce (auch in Ggw. von La) u. Pr, die in höherer Oxydationsstufe als  $Me_2O_3$  vorliegen, angewandt. Das durch Glühen von Praseodymoxalat bei Temp. zwischen 670 u. 955° erhaltene Oxyd besitzt die Zus.  $Pr_6O_{11}$ . (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 479—80. 16/8. 1946.) 116.5100

**G. Beck**, *Neues Prinzip der Fraktionierung der seltenen Erden mit Nitrilotriacetat*. Die Abtrennung von Lanthan und Cer. Die Oxalate u. Fluoride der dreiwertigen seltenen Erden lösen sich bei schwach alkal. Rk. in Nitrilotriacetat (I) zu Komplexverbb. (II) auf u. können aus der  $NH_4$ -Oxalat-haltigen Lsg. durch Ansäuern fraktioniert gefällt werden, indem bei bestimmten, vom I-Überschuß abhängigen  $pH$ -Werten die Oxalate in der Reihenfolge La, Pr + Nd, Sm, Gd, Er ausfallen. Bes. ist das Verf. zur Abtrennung reinsten La durch wenige Fraktionierungen geeignet. Bei Zusatz von starker Lauge ( $pH$  9—10) werden die komplexen I gespalten unter Fällung der Hydroxyde oder von bas. Salzen, u. zwar auch hier das La zuerst. Ce kann mit einer einzigen Fällung rein

abgetrennt werden, indem man aus schwach alkal. I-Lsg. von  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  orange-farbiges Ce-Peroxyhydrat ausfällt. Die Empfindlichkeit dieser Rk. beträgt  $8\gamma$  Ce/ccm (Gelbfärbung); sie ist spezif., da unter gleichen Bedingungen Pb (IV)-Hydroxyd sich in überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  wieder auflöst,  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  in alkal. Lsg. keine Gelbfärbung gibt u.  $\text{NaMn-I}$  überhaupt nicht von  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert wird; nur  $\text{Ti (I)-I}$  läßt unter bestimmten Bedingungen braunes  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ausfallen, nicht jedoch aus stark alkal. Lösung. Im Gegensatz zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert wenig Permanganat das Mn (III)-I unter Ausfällung von Mn (IV)-Oxyhydrat. Die vierwertigen Elemente Ce, Ti, Zr u. Th lösen sich nicht in neutraler oder alkal. I-Lsg., vielmehr bei schwach saurer Rk. von bestimmtem  $\text{pH}$  für die einzelnen Elemente zu II. Die Maskierung der Zr-Phosphat-Fällung wird durch geringe Überschreitung des  $\text{pH}$  nach der stärker sauren Seite wieder aufgehoben, die der Th-Oxalat-Fällung erst durch HCl vom  $\text{pH}$  3,8. Die Na-Salze der II der dreiwertigen seltenen Erden geben mit Co (III)-Hexaminnitrat schwerlös. Ndd. der Zus.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Me}\{\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{COO}\}_2]$ ; desgleichen entstehen Ndd. mit den entsprechenden II des  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ , Be u.  $\text{Ti}$ , nicht dagegen mit denen des Th, Zr, Al, Fe u. Bi. (Helv. chim. Acta 29. 357—60. 15/3. 1946. Bern, Univ., Medizin.-chem. Inst.) 129.5100

**G. Beck**, *Nachweis des Ytterbiums in Gemischen seltener Erden*. Während  $\text{Eu}^{\text{III}}$  schon durch Zn zu  $\text{Eu}^{\text{II}}$  red. wird, gelingt die Red. des  $\text{Yb}^{\text{III}}$  erst mit Mg oder besser mit Na-Amalgam. Dafür gestattet das hohe Reduktionspotential von  $\text{Yb}^{\text{II}}$  im Gegensatz zu den unter gleichen Bedingungen entstehenden Ionen von  $\text{Eu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{III}}$ , Zr u. Ta die Red. der Oxalsäure zu Glyoxylsäure oder des Phthalsäureanhydrids zur Phthalaldehydsäure. Beide Aldehydsäuren geben beim Erwärmen mit Naphthoresorcin u. konz. HCl Farbstoffe, die mit Ae. extrahiert werden. Die gleiche Rk. wird jedoch auch verursacht durch die Ionen von  $\text{V}^{\text{II}}$ ,  $\text{U}^{\text{III}}$ ,  $\text{Nb}^{\text{III}}$  u.  $\text{Re}^{\text{III}}$ , undeutlich durch Mo u. Wolfram. Oxydierende Säuren wie  $\text{HNO}_3$  stören die Reaktion. (Helv. chim. Acta 29. 506—07. 30/4. 1946. Bern, Univ., Medizin.-chem. Inst.) 129.5100

**J. F. Corwin** und **H. V. Moyer**, *Leitfähigkeitstitrationen mit organischen Reagenzien*. *Bestimmung von Kupfer mit Cupferron und von Eisen mit Thioosalicylsäure*. Dadurch daß beim Zusatz von Cupferron (Ammoniumnitrosophenylhydroxylamin) zu einer sauren Cu-Salz-Lsg. das unlös. Cu-Cupferron ausfällt u. die Cu-Ionen durch die schneller beweglichen  $\text{NH}_4$ -Ionen ersetzt werden, findet ein Anstieg der Leitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt statt, von dem ab werden die H-Ionen durch das überschüssige Cupferron gebunden, so daß die Leitfähigkeit wieder sinkt. Der Säuregeh. der Lsg. darf nicht zu hoch, muß aber derart sein, daß dieser Abfall deutlich eintritt, u. ist im übrigen ohne Einfl. auf die Reaktion. Bei der Analyse von Messing oder Bronze stören Pb, Zn, Ni, Co u. Sn, soweit sie in Lsg. bleiben, die Best. nicht, wohl aber Fe infolge Fällung des Fe-Cupferrons.  $\text{SnO}_2$ , das sich bei größerem Sn-Geh. abscheidet, wird abfiltriert. Die Genauigkeit der Cu-Best. beträgt 0,2—0,8%. Auch der plötzliche Anstieg des  $\text{pH}$ -Wertes beim Äquivalenzpunkt könnte zur Verfolgung der Rk. dienen. Eisen kann nach Oxydation mit  $\text{Br}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  infolge Bldg. der gelöst bleibenden Komplexverb. von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  sowohl mit Thioosalicylsäure als auch mit ihrem  $\text{NH}_4$ -Salz konduktometr. bestimmt werden mit einer Genauigkeit zwischen 0,1 u. 1,5%. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 302—04. Mai 1946. Columbus, O., Ohio State Univ., Chem. Dep.) 129.5100

**Gerald F. Grillo** und **Jerry B. Kelley**, *Abtrennung und Nachweis von Kupfer- und Cadmiumionen in der Kupferuntergruppe der Gruppe II*. Die Meth. von EVANS, GARRETT u. QULL („Semimicro Qualitative Analysis“ 1942. 54), die unzuverlässige Werte ergab, wird folgendermaßen abgeändert: Die dekantierte Fl. des Wismuthydroxynd. kann  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$  u.  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{++}$  enthalten. Ist Cu anwesend, ist die Fl. tiefblau bis purpurrot. Bestehen Zweifel über das Vorhandensein von Cu, wird ein kleines Muster der Fl. mit verd. Essigsäure angesäuert u. mit 2 Tropfen K-Ferrocyanid versetzt. Roter Nd. zeigt die Ggw. von Cu an. Bei Abwesenheit von Cu wird mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gerade sauer gemacht u. kalt mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt. Der gelbe Nd. von CdS zeigt Cd an. Bei Ggw. von Cu wird die Fl. in einer Schale mit konz.  $\text{HNO}_3$  angesäuert u. dann noch mit 5 Tropfen im Überschuß versetzt u. die Lsg. zur Trockne eingedampft. Man erhitzt bis zur Zers. der Ammoniumsalze, kühlt ab, fügt 1—2 Tropfen 6-n  $\text{HNO}_3$  u. 1 ccm W. u. dann 10 Tropfen 6-n NaOH u. 1 ccm 0,5-mol. Kaliumatriumtartratlg. hinzu u. zentrifugiert. Ein weißer gelatinöser Nd. von Cd-Hydroxyd zeigt das Vorhandensein von Cd an. Erscheint der Cd-Hydroxynd. blau, so muß nach dem Zentrifugieren, Dekantieren u. zweimaligen Waschen mit W. der Nd. weiß werden. Ein weiterer Nachw. des Cd kann durch Lösen des weißen Nd. in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Sättigen der kalten Lsg. mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas erfolgen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 458. 20/7. 1945. Lexington, Univ. of Kentucky.) 140.5100



**Philip W. West und Edward S. Amis**, *Nachweis von Palladium mit p-Fuchsin. Ein Tüpfelverfahren*. Auf opt. Wege wird nachgewiesen, daß Palladiumchlorid mit p-Fuchsin im Molverhältnis 3 : 2 reagiert, anscheinend unter Bldg. eines Doppelsalzes. Es wird ein Tüpfelverf. vorgeschlagen mit einer Empfindlichkeit von 0,01  $\gamma$  Pd bei einer Grenzkonz. von 1 : 750 000. Störend wirken Au, Hg u. viel Pt-Salz, ferner unterdrückt eine Reihe von Ionen die Reaktion. Das Nachweisverf. kann als sehr spezif. angesprochen werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 400—02. Juni 1946. Baton Rouge, Louisiana State Univ.) 205.5100

### b) Organische Verbindungen.

**E. S. Corner und R. N. Pease**, *Analyse von Cyclopropan-Propylen-Gemischen durch selektive Hydrierung*. Man leitet die Cyclopropan-Propylen-Gemische (I) mit H<sub>2</sub>, über einen Ni-Kieselgur-Katalysator, der partiell mit Hg vergiftet ist, um das Olefin zu hydrieren, u. dann über einen nichtvergifteten gleichen Katalysator, um das Cyclopropan zu hydrieren. Die Ggw. inerter Verb., wie gasförmige Paraffine, beeinflusst die Analyse nicht, die dadurch anderen in der Literatur beschriebenen Methoden überlegen ist. Das Verhältnis H<sub>2</sub> : I beträgt ca. 2 : 1. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 564—66. 1945. Princeton, N. J., Princeton Univ.) 140.5382

**Paul W. Morgan**, *Bestimmung von Äthern und Estern des Äthylenglykols*. Der Geh. an Äthylenglykol bei seinen Äthern u. Estern wird durch Einw. heißer HJ (D. 1,70; Kp. 126—27°) in einem dafür bes. geeigneten, näher beschriebenen Aufschlußapp. unter Durchleiten von CO<sub>2</sub> ermittelt. HJ spaltet den Äthylenglykolrest unter diesen Bedingungen quantitativ in Äthyljodid u. Äthylen, die gesondert volumet. nach Absorption in alkohol. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. bzw. einer Lsg. von Br<sub>2</sub> in Eisessig oder Methanol bestimmt werden. Das Verf. ist auch anwendbar auf Lösungsm. u. Weichmacher sowie Oxycelluloseabkömmlinge u. schließlich auf solche Verb., die im Äthylenglykolanteil an Stelle von O Schwefel- oder Halogensubstituenten enthalten. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 500—04. 16/8. 1946. Buffalo, N. Y.) 116.5391

**Bartlett T. Dewey und Elmer M. Plein**, *Identifizierung organischer Basen auf Grund der optischen Eigenschaften ihrer Diliturate (Nitrobarbiturate)*. In gleicher Weise wie für aliph. Amine stellen Vf. die gut kristallisierenden Salze der Nitrobarbitursäure von 43 prim. aromat. Aminen dar u. beschreiben die kristallograph. Eigg., wie Tracht, Kristallisationssyst., Lage u. Vorzeichen der Auslöschung, Brechungsindices, Elongation u. Dispersion. Hiernach ist es möglich, die Bestandteile eines Gemisches isomerer Amine zu unterscheiden. Die Diliturate von *m*-Aminophenol, Anilin, *p*-Bromanilin, 2,4-Diaminophenol u.  $\alpha$ -Naphthylamin zeigen Polymorphie. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 515—20. 16/8. 1946. Portales, Neu-Mexico u. Seattle, Wash.) 116.5400

### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

**Torben K. With**, *Bestimmung von Bilirubin in kleinen Blutmengen. (Cutanblut)*. Vf. hat die Meth. von JENDRASSIK u. GRÖF (C. 1938. II. 1454) zu einer Mikrometh. umgearbeitet, indem er sämtliche Substanzmengen durch 10 dividierte, so daß nur 0,1 ml Serum, bei nicht ganz hämolysenfreien Seren 0,2 ml erforderlich waren. Für ikter. Sera konnte man mit noch kleineren Mengen (0,05—0,02 ml) auskommen. Die Messungen wurden in besonderen Kleinküvetten von  $\frac{1}{2}$ —1 cm Schichtdicke im PULFRICH-Photometer durchgeführt; auch Mikroküvetten konnten verwendet werden. Die Genauigkeit der Meth. war ebenso groß wie die der Makromethode. Vgl. mit der Meth. nach MEULENGRACHT (Diss. 1918, Kopenhagen; Dtsch. Arch. klin. Med. 132. [1920.] 285) zeigten, daß die Ikerusindexbest. nur einen sehr angeneherten Begriff von den Serumbilirubinwerten geben konnte; Vergleichsbestimmungen nach der Meth. von MALLOY u. EVELYN (J. biol. Chemistry 119. [1937.] 481; C. 1938. I. 2599) ergaben Werte, die um ca.  $\frac{1}{3}$  kleiner als die nach JENDRASSIK u. GRÖF waren. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 278. 120—29. 1943. Kopenhagen, Univ.) 191.5727

**Torben K. With**, *Über die sogenannte direkte Diazoreaktion des Serumbilirubins (v. d. Bergh) und ihre quantitative Messung*. Vf. hat die Meth. von JENDRASSIK u. CLEGHORN (Biochem. Z. 289. [1937.] 1; C. 1937. I. 2641) zur quantitativen Messung der direkten Serumbilirubinrk. wie folgt modifiziert: 1 (0,1) ml Serum werden mit 2 (0,2) ml  $\frac{3}{4}$ -gesätt. Na-Acetat-Lsg. u. mit 0,5 (0,05) ml Diazoreagens gemischt. Mittels Stopuhr unterbricht man die Rk. zu beliebigen Zeitpunkten durch Zugabe von 1,5 (0,15) ml FEHLING'scher Lsg. II u. liest die Stärke der direkten Rk. im PULFRICH-Photometer ab. Als Kontrollsg. wird eine Mischung von 1 Serum + 2 Acetat + 0,5 0,9%ig. NaCl-Lsg. + 1,5 Fehling II benutzt. Wenn möglich, führt man mehrere Rkk. in  $\frac{1}{2}$ , 1, 2, 5 u. 10 Min.

durch. Wenn man die Rk. als Mikrometh. durchführt, braucht man nur kleine Serum-mengen, z. B. bei verschied. Ikterusformen. — Es war schwer, hierbei charakterist. Verhältnisse aufzufinden; selbst graph. Darst. würde keine spezif. Kurven ergeben. Ikterus neonatorum mit mehr als 5 mg % Serumbilirubin lieferte meist 75—90% des Gesamtbilirubins, während bei geringeren Bilirubinwerten oft nur Werte von 30—50% gefunden wurden. — Die von HARROP u. BARRON (Trans. Assoc. Amer. Physicians 44, [1929.] 143) beobachtete augenblickliche direkte Rk. reiner neutralisierter Lsgg. von Bilirubinalkali war keine echte Diazoreaktion. Andererseits zeigten reine Lsgg. beim Stehenbleiben mit dem Reagens eine gewisse direkte Reaktion. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 278. 130—35. 1943.) 191.5727

J. Chouteau, *Untersuchungen über die Reaktionskinetik der Bordet-Wassermann-Reaktion; die Reaktionsgeschwindigkeit*. Vf. konnte zeigen, daß die Fixierung des Komplements eine fortschreitende Rk., wie sie hinsichtlich der Geschwindigkeit einer chem. Umsetzung entspricht, darstellt. Diese Geschwindigkeit wird durch die Schnelligkeit der Fixierung von Alexin auf dem Antigenkomplex festgelegt. Die Bldg. dieses Komplexes erfolgt augenblicklich. Die Rk. ist eine solche 3. Ordnung, was einer trimol. Rk. entspricht. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 696—98. Nov. 1943. Inst. Alfred Fournier, Serv. de M. C. Levaditi.) 160.5729

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

Ss. Ja. Weiler, P. A. Reh binder und N. L. Goldenberg, *Untersuchung der Kondensation von Wasserdampf auf hydrophobierten Kühlflächen*. Um die Ausbildg. einer wärmeisolierenden Kondensatschicht auf Kühlrohren zu verhindern u. Tropfenkondensation zu erzielen, wenden Vff. wasserabstoßende Mittel an, deren Wirksamkeit durch Messung der Randwinkel der Benetzungstropfen u. durch Best. der Beständigkeit der Adsorptionshaut geprüft wird. Die beste Wrkg. zeigen *Emulsol* (aus Spindelöl u. Naphthenseife) sowie *Mercaptobenzothiazol*, weniger wirksam sind *K-Xanthat* u. *Erdöl*, am wenigsten *Turbinenöl*. *K-Isobutylxanthat* ist am wirksamsten in 0,1%ig. Konzentration. Mit *Emulsol* läßt sich Tropfenkondensation von 100 Stdn. Dauer erzielen. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1946. 1491 bis 1495. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 185.5872

M. A. Glinkow und W. Ss. Kotscho, *Zur Frage der Wärmeübertragung in einem durch Gasbläschen aufgeführten Flüssigkeitsbad*. Vff. besprechen das Kriterium für den Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung beim Durchperlen von Gas durch eine Fl. u. den Zusammenhang mit dem virtuellen Wärmeübergangskoeff.  $\lambda'$ . Experimentell wird dessen Abhängigkeit von der durchperlenden Gasmenge u. der Viscosität der Fl. untersucht. Bei der Schlacke von SIEMENS-MARTIN-Öfen liegt  $\lambda'$  zwischen 25 u. 92 cal/kg/grad. Durch entsprechende Schlackenführung läßt sich der Schmelzverlauf verbessern. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1946. 1463—72. Ural. Ind.-Kirow-Inst.) 185.5826

Ercole Piccaluga, Italien, *Trommelfilter zur Abtrennung von Fl. aus pastenförmigen MM.*, welche aus Gemischen von kristallinen u. koll. Substanzen bestehen. Der Filterkuchen wird durch feste Schaber entfernt, während von der Flüssigkeitsseite her durch einen schwachen Saugzug das Filtrieren unterstützt wird. Die filtrierte Fl. fließt in das Innere des Zellfilters u. von da zu dem Sammler u. dem Evakuierungsbehälter. (F. P. 904 838 vom 2/6. 1944, ausg. 16/11. 1945. It. Prior. 23/3. 1943.) 808.5831

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler, Deutschland, *Filterkörper* in Form von Steinen, Platten u. Filterkerzen, bestehend aus hochschm. Oxyden des Al, Th, Be, Zr oder Gemischen davon, welche bei Temp. oberhalb 1700° gefrittet worden sind. Gegebenenfalls werden noch hilfsweise Bindemittel zugegeben. Z. B. wird  $Al_2O_3$  mit einer Lsg. von Al-Salzen angerührt u. danach erhitzt. (F. P. 903 913 vom 3/5. 1944, ausg. 22/10. 1945. D. Prior. 22/1. 1943.) 808.5831

Julien Bellay, Belgien, *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von Gasen*, bes. zur Entfernung von Staub u. Schwebeteilchen aus Luft u. a. Gasen. Das zu reinigende Gas wird mit einer fein zerstäubten Fl. innig gemischt u. dann in eine Kombinationsapp. von einem oder mehreren Diffuseuren mit Cycloren geleitet. Durch Querschnittsänderung in der Zuleitung erhält das Gas eine große Geschwindigkeit, welche bei der Richtungsänderung des Gasstromes die festen u. fl. Teilchen abscheidet. — Dazu mehrere Zeichnungen. (F. P. 903 942 vom 4/5. 1944, ausg. 22/10. 1945. Belg. Prior. 16/9. 1943.) 808.5847



Jacques Emile Jules Languépin, Frankreich, *Reinigen von Gasen und Entfernung von dispergierten und suspendierten Stoffen aus leicht zu verflüssigenden Gasen* durch Verflüssigung oder durch teilweise Verfestigung der Gase u. durch Abscheidung der zu trennenden Stoffe mit bekannten Mitteln. (F. P. 904 032 vom 7/12. 1943, ausg. 24/10. 1945.)

808.5847

Wilhelm Schüler G. m. b. H., Filtersteinfabrik, Deutschland, *Filterkerzen für die Gasreinigung*, bes. Druckluft, zur Entfernung von W. u. Ölnebeln, bestehend aus zwei verschied. Schichten. Die eine davon wird aus einer hydrophoben, porösen thermoplast. Kunstmasse u. die andere aus einer W. oder Fil. absorbierenden keram. M. gebildet. (F. P. 904 230 vom 12/5. 1944, ausg. 30/10. 1945. D. Prior. 2/2. 1943.)

808.5847

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Entfernung von organischen Schwefelverbindungen aus Gasen*, bes. aus den Synthesegasen der Herst. von  $\text{NH}_3$ , Methan u. a. KW-stoffen. Die Gase werden zunächst bei niedriger Temp., z. B. bei  $-20$  bis  $-80^\circ$ , mit einem in diesem Temperaturbereich fl. Lösungsm., z. B. mit Methyl- oder Äthylalkohol, KW-stoffen oder wss. Lsgg. von mehrwertigen Alkoholen gewaschen. Dadurch werden die harzbildenden Substanzen entfernt. Anschließend werden die Schwefelverbb. in bekannter Weise, z. B. durch Überleiten des Gases bei  $380-400^\circ$  über  $\text{ZnO}$ , entfernt. Schließlich wird das Gas bei  $700-800^\circ$  mit Wasserdampf über einen Ni-Katalysator geleitet, wobei das im Gas enthaltene Methan beseitigt u. in  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2$  übergeführt wird. (F. P. 896 273 vom 9/7. 1943, ausg. 16/2. 1945. D. Prior. 7/2. 1941.)

808.5847

Paul Couillaud und Roger Lemoine, Frankreich, *Destillation von Flüssigkeiten* unter Verwendung der Abwärme von der Verflüssigung von Gasen in Kältemaschinen als Energiequelle. Z. B. wird zum Verdampfen von W. bei Atmosphärendruck eine Kühlfl. benutzt, deren krit. Temp. oberhalb  $100^\circ$  liegt. Solche Kühlmedien sind z. B. Methylchlorid,  $\text{SO}_2$  oder  $\text{NH}_3$ . — Zeichnung. (F. PP. 895 957 u. 895 958, beide vom 25/2. 1943, ausg. 8/2. 1945.)

808.5865

### III. Elektrotechnik.

H. H. Race, *Kathodenoscillographische Messungen von Vordurchschlagsströmen in flüssigen und festen Dielektrika*. Die für Beanspruchung der Prüfproben mit 200 Milli-sec-Stoßspannungswellen sowie stetig ansteigender Gleichspannung durchgeführten kathodenoscillograph. Strommessungen mit Empfindlichkeiten von  $10^{-8}$  Amp an aufwärts lassen folgende Schlussfolgerungen zu: In Fil. steigt der Enddurchschlagsstrom von einem prakt. konstanten Wert zum Durchschlagwert in weniger als 1 Milli-sec an. Dies weist auf den elektron. Charakter des Enddurchschlagsmechanismus hin. Auch scheint bei Fil. der Vordurchschlagsstrom ohne Beziehung zum Durchschlagsstromstrom zu sein, da der Durchschlaggradient mehr durch die Oberflächenverhältnisse der Elektrode als durch die Ionenleitfähigkeit der Fl. beeinflusst zu sein scheint. Bei *Polystyrol* u. *Polyvinylformal* wurde nur eine Aufnahme erhalten, die innerhalb bis zu 2 Milli-sec vor dem Durchschlag bei Durchschlaggradienten in der Größenordnung von  $2,5 \cdot 10^8$  V/cm einen Vordurchschlagsstrom über  $10^{-8}$  Amp zeigte. (Electr. Engng. 60. 23. Jan. 1941.)

122.5962

R. F. Field, *Ein Fall von Zwischenflächenpolarisation mit einer einzigen Relaxationszeit*. Die an den Trennflächen zwischen Dielektrika mit unterschiedlicher DE. u. spezif. Widerstand entstehende Zwischenflächenpolarisation ist je nach der Zahl der Trennflächen durch ein oder mehrere Relaxationszeiten gekennzeichnet. Dies konnte an einem Mehrmantel-Porzellanisolator für 66 kV festgestellt werden. 1938 völlig durchfeuchtet aus dem Betrieb genommen, zeigte er nur bei 900 Hz ein Maximum des Verlustfaktors. Dieses wird auf eine Einfach-Zwischenflächenpolarisation allein an der Trennfläche zwischen Porzellan- u. Verbindungszement zurückgeführt. Nach ungleichmäßiger Austrocknung des Isolators bis April 1940 hingegen zeigte sich ein breiter Kurvenverlauf mit zwei Maxima bei 20 u. 230 Hz. Dies wird auf Mehrfach-Zwischenflächenpolarisation im Porzellan zurückgeführt, das als Compoundisolation zahlreiche innere Trennflächen zwischen den Molekülhaufen der fein unterteilt miteinander vermischten Isolationskomponenten hat. Anschließend  $5\frac{1}{2}$  Stdn. lang umgestülpt mit W. gefüllt, zeigte der Isolator wieder sein altes Verh. von 1938. (Electr. Engng. 60. 25. Jan. 1941.)

122.5976

J. B. Whitehead, *Weitere Mitteilungen über den Durchschlag von imprägnierter Papierisolation*. Bei früheren Verss. an einer mit Öl aus ölgefüllten Kabeln imprägnierten Papierisolation wurde Abnahme der elektr. Festigkeit u. der versuchsmäßig ermittelten Lebensdauer mit zunehmender Papierdicke u. -dicke festgestellt. Neue Unterss. mit einem Öl

von höherer Viscosität ergaben mit zunehmender Papierdichte ebenfalls Abnahme der elektr. Festigkeit. Dabei lagen deren Werte für alle Papierdichten bei dem schwereren Öl wesentlich niedriger als bei dem dünneren, während bei 100° im wesentlichen die gleichen Werte dafür wie auch für die Lebensdauer gefunden wurden. Diese Versuchsergebnisse werden theoret. mit einer Zunahme der DE. des Papiers bei zunehmender D. sowie einer erhöhten Leitfähigkeit des Öles zufolge stärkerer Raumladungstrennung bei der größeren Kontaktfläche zwischen Öl u. Faser in dem dichteren Papier begründet. (Electr. Engng. 60. 26. Jan. 1941.) 122.5976

**Patelhold Patentverwertungs- & Elektro-Holding Akt.-Ges.** (Erfinder: Brown, Bo-veri & Cie.), Schweiz, *Verfahren und Vorrichtung zur Ausführung von chemischen Reaktionen* in einem in Bewegung befindlichen gasförmigen Medium unter der Einw. von elektr. Hochfrequenzentladungen in einem Reaktionsraum, welcher von den Elektroden gebildet wird. Die Gestaltung des Reaktionsraumes ist so getroffen, daß allseitig eine gleichmäßige Entladungseinw. auf die Gase stattfindet. Die Entladung kann ein- oder mehrphasig sein. Zur Vermeidung einer stärkeren Erwärmung wird das Gas unter mäßigem Druck mit schwachen Entladungsströmen behandelt. Die Elektroden können eine vielgestaltige Form haben. Z. B. arbeitet man mit einer zentralen u. mit einer um diese herum befindlichen ringförmigen Elektrode. Durch das zwischen den Elektroden befindliche Entladungsfeld wird das zu behandelnde Gas geleitet. — 12 Figuren. Zeichnung. (F. P. 911 273 vom 7/6. 1945, ausg. 3/7. 1946. Schwz. Prior. 19/8. 1941.) 808.5963

**Vereinigte Korkindustrie A.-G.**, Deutschland, *Herstellung eines Isolierkörpers*, welches im Kern aus einer Kunstharz-Schaummasse besteht. Der Kern ist mit einem Bindemittel oder Überzugsmaterial versehen, welches unter allseitigem Druck aufgepreßt wird. Danach wird das Kunstharzprod. in einer Form gehärtet. — Zeichnung. (F. P. 896 196 vom 6/7. 1943, ausg. 14/2. 1945. D. Prior. 7/7. 1942.) 808.5977

#### IV. Wasser. Abwasser.

**Rud. Döring**, *Kühlwasserbehandlung mit Natriumhexametaphosphat unter besonders schwierigen Betriebsbedingungen*. In einem Braunkohlenkraftwerk mit einem Kühlwasserverbrauch von täglich 10 000 m<sup>3</sup>/h (Carbonathärte 15—16° d. H.; Nichtcarbonathärte 45° d. H.: Sinkstoffgeh. bis zu 2000 mg/l) erwies sich für die Reinhaltung der Kondensatoren u. Kühltürme die Behandlung des W. mit *Na-Hexametaphosphat* als die wirksamste Methode. Als optimale Menge wurden nach mehrmonatigen Verss. 60 mg/l gefunden. Hierdurch wurden auch bei einer Erhöhung der Carbonathärte auf 16—17° die Kondensatoren, Kühltürme u. sämtliche Armaturen u. Rohre vollständig stein- u. schlammfrei gehalten. Bes. wichtig waren die Art u. Weise der Auflösung u. der Zugabe des Phosphats, worüber Angaben gemacht werden. (Wärme 67. 91—95. April/Mai 1944. Berlin.) 121.6020

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Weichmachen von Rohwasser* zwecks Gewinnung von Kesselspeisewasser unter Verwendung von Na- u. NH<sub>4</sub>-Ionenaustauschern, gegebenenfalls nach einem vorangegangenen gewöhnlichen Enthärtungsverfahren. Es werden die Carbonathärtebildner, wie Kalk, in NH<sub>4</sub>-Salze u. die übrigen Härtebildner, wie Gips u. MgCl<sub>2</sub>, in die Na-Salze übergeführt. Die Ionenaustauscher werden mit einem Gemisch von Na- u. NH<sub>4</sub>-Salzen regeneriert. (F. P. 893 071 vom 2/4. 1943, ausg. 30/5. 1944. D. Prior. 4/4. 1942.) 808.6021

**Henkel & Cie. G. m. b. H.**, Deutschland, *Herstellung von Wasserenthärtungsmitteln* mit stets gleichbleibender Wrkg. aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. CaCO<sub>3</sub> oder anderen Zuss., gekennzeichnet durch die Verwendung von Trona (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·NaHCO<sub>3</sub>·2 H<sub>2</sub>O) oder dem Calcinierungsprod. von techn. Soda u. techn. Bicarbonat bei 150—300° an Stelle von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. (F. P. 898 696 vom 11/10. 1943, ausg. 3/5. 1945. D. Prior. 24/10. 1942.) 823.6025

**Établissements Phillips & Pain**, Frankreich, *Wasserenthärtungsmittel aus Lignit*. Zur Erhöhung der basenaustauschenden Eigg. werden z. B. 600 g gesiebter Lignit mit 150 cem einer 15%ig. Sodalslg. verrührt. Die Temp. erhöht sich dadurch auf 42°, u. nach kurzer Zeit ist die M. trocken. Nach ca. 24 Stdn. wird die M. mit 85,2 cem einer 25%ig. HCl-Lsg. behandelt u. ca. 15 Stdn. sich selbst überlassen. Hierauf wird mit W. gewaschen, u. das Präp. ist als Filtermasse fertig. (F. P. 898 446 vom 31/12. 1942, ausg. 23/4. 1945. D. Prior. 24/2. 1942.) 823.6025



## V. Anorganische Industrie.

**B. P. Sutherland, Elektrolytischer Wasserstoff und Sauerstoff. Charakteristische Merkmale der neuen Canadianischen Zelle.** Es wurde eine Zelle für die elektrolyt. Herst. von  $H_2$  u.  $O_2$  entwickelt, die einfacher herzustellen ist u. weniger Wartung verlangt als die bisher üblichen Zellen. Der Obertheil der Zelle besteht aus einem Betongußkörper mit eingegossener Stromzuführung, Gasableitung usw. Als Diaphragmen werden Asbesttücher verwendet. Die Kathoden bestehen aus Stahl, die Anode aus nickelplattiertem Stahl. Die Zellen werden mit 28% ig. KOH bei 75° u. bei 2,25 V mit 10000 Amp betrieben (Elektrodenabstand 33 mm). Die Zellen liefern 99,9% ig.  $H_2$  u. 99,6% ig.  $O_2$ . Sie sind 6 Jahre in Betrieb. Der Zustand von Zellen, Elektroden, Diaphragmen u. Betonköpfen läßt eine Lebensdauer von über 10 Jahren erwarten. (Chem. Trade J. chem. Engr. **115**. 113—15. 4/8. 1944. Trail, Brit.-Columbien, Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada.) 212.6110

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Chloriten. Chlordioxyd** wird in eine Lsg. von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden oder -carbonaten in W. eingeleitet, in der feinverteiltes Zink oder Aluminium suspendiert ist oder ein anderes Metall, das in Ggw. von Alkalien  $H_2$  entwickelt. Hierbei bilden sich ein Alkali- oder Erdalkalichlorit u. ein Nd. von  $Zn(OH)_2$  oder  $Al(OH)_3$ . Die optimalen Reaktionszeiten u. Temp. sind je nach den angewandten Komponenten verschieden u. müssen von Fall zu Fall ermittelt werden. Man leitet z. B. im Verlaufe von 1 Stde. in 400 ccm W. ein Gemisch aus 87 g  $ClO_2 + 10$  g  $Cl_2$  ein, das mit der 4fachen Menge seines Vol. an Luft verd. ist. Im gleichen Zeitraum gibt man in kleinen Portionen ein trockenes Gemenge von 53 g feinpulverigem NaOH u. 58 g 80% ig. Zn-Staub unter dauerndem Rühren u. Abkühlen auf 20—25° zu. Dann wird der  $Zn(OH)_2$ -Nd. abfiltriert, wobei man eine Lsg. erhält, die 15%  $NaClO_2$  enthält, beim Eindampfen ergibt sich ein Gemisch von 72%  $NaClO$  u. 28% NaCl. (F. P. 896 239 vom 8/7. 1943, ausg. 15/2. 1945. D. Prior. 25/7. 1940.) 805.6095

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Flußsäure aus Fluoriden.** Zur Verhinderung von Verkrustungen im Innern der Drehrohröfen, in denen HF aus  $CaF_2$  u.  $H_2SO_4$  gewonnen wird, läßt man die Wände während der ganzen Dauer der Rk. ununterbrochen durch eine Serie von eingebauten Vorr. (2 Abb.) bearbeiten, die sie abklopfen u. abkratzen. Dadurch wird gleichzeitig eine bessere Durchmischung des durch  $H_2SO_4$  schwer benetzbaren  $CaF_2$  mit der Säure erzielt. (F. P. 897 512 vom 25/8. 1943. ausg. 23/3. 1945. D. Prior. 30/11. 1940.) 805.6095

**Krebs & Co., Schweiz, Elektrolytische Gewinnung von Alkalisulfiden.** Alkalichloride werden elektrolysiert u. der entweichende Wasserstoff mit Schwefel bei 350—400° zu  $H_2S$  umgesetzt. Der letztere wird in die bei der Elektrolyse entstehende Alkalihydroxyd-lsg. eingeleitet. Es wird dann so viel W. zugegeben, wie der Formel  $Na_2S \cdot 9 H_2O$  entspricht, worauf diese Verb. auskristallisiert. Bei der Elektrolyse kann das Amalgam- oder Diaphragmaverf. angewandt werden. Das Endprod. ist frei von Alkali, Polysulfiden, Mercurisulfid u. Quecksilber. Man benutzt z. B. 3 der üblichen Zellen für die Alkalichloridelektrolyse, die bei einem Stromverbrauch von 10000 Amp täglich 1025 kg NaOH u. 25 kg  $H_2$  erzeugen. Der letztere wird in der obengenannten Weise in  $H_2S$  verwandelt u. dieses Gas in die Elektrolysenfl. eingeleitet, wobei 1000 kg  $Na_2S$  entstehen; auf Zugabe der genau berechneten Wassermenge kryst.  $Na_2S \cdot 9 H_2O$  aus. (F. P. 896 114 vom 2/7. 1943, ausg. 13/2. 1945. Schw. Prior. 7/5. 1942.) 805.6117

**Louis Fassina, Frankreich, Herstellung von „Magnesia-Soda“.** In eine wss. Suspension von  $Mg(OH)_2$  wird  $CO_2$  so lange eingeleitet, bis eine bei 15° gesätt. Lsg. von  $Mg(HCO_3)_2$  entstanden ist. Diese leitet man mit einer berechneten Geschwindigkeit über Na-Zeolith, so daß eine vollständige Umsetzung in  $NaHCO_3 + Mg$ -Zeolith eintritt. Aus der  $NaHCO_3$ -Lsg. wird in bekannter Weise  $Na_2CO_3$  gewonnen u. die dabei freierwerdende  $CO_2$  zur Umsetzung von  $Mg(OH)_2$  in  $Mg(HCO_3)_2$  verwendet. Der Mg-Zeolith wird mit NaCl-Lsg. wieder in Na-Zeolith zurückverwandelt u. die entstehende  $MgCl_2$ -Lsg. elektrolyt. in  $Mg(OH)_2$ . Aus der letzteren kann auch mit Kalkmilch  $Mg(OH)_2$  ausgefällt werden. Auf diese Weise wird das Mg im Kreislauf immer wieder verwendet u. das NaCl restlos in  $Na_2CO_3$  verwandelt, was beim SOLVAY-Verf. nicht der Fall ist. (F. P. 903 094 vom 30/3. 1944, ausg. 24/9. 1945.) 805.6125

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Aluminiumfluorid aus Ammoniumfluorid.** Um bei Behandlung von  $NH_4F$  mit einer wss. Lsg. von Al-Salzen statt des Doppelsalzes  $NH_4AlF_6$  möglichst reines  $AlF_3$  zu erhalten, nimmt man die Umsetzung in Ggw. von 1—2% Säure (berechnet auf das Gewicht der Ausgangsmaterialien)

bei n. oder etwas erniedrigter Temp. vor. Das entstehende  $AlF_3$  enthält dann weniger als 5%  $NH_3$  u. ist bes. zur Kryolithherst. mit Hilfe von NaF geeignet. Führt man die Rk. bei höheren Temp. aus, so ist der Geh. des Reaktionsprod. an  $NH_3$  höher. Man mischt z. B. in Ggw. von 25 Liter 69% ig.  $HNO_3$  bei  $110^\circ$  222 kg einer 50% ig. wss. Lsg. von  $NH_4F$  mit 400 kg 53,5% ig.  $Al(NO_3)_3$ -Lsg., kühlt ab, filtriert u. trocknet bei  $72^\circ$ . Man erhält 72 kg  $AlF_3$  mit 3,6%  $NH_3$  u. 12,3% Krystallwasser. (F. P. 905 158 vom 20/6. 1944, ausg. 27/11. 1945. D. Prior. 2/9. 1942.) 805.6135

**Kalichemie A.-G., Deutschland, Herstellung von eisenfreiem Aluminiumsulfat.** Das Rohmaterial, z. B. Ton oder Bauxit, wird in feinverteiletem Zustande in der üblichen Weise mit  $H_2SO_4$  behandelt, um eine Lsg. von Al-Sulfat (I) zu gewinnen. Aus dieser wird I mit  $H_2SO_4$  ausgefällt u. abfiltriert. Die Mutterlauge wird wieder zum Auslaugen von Rohmaterial verwendet. Nachdem sie mehrere Male benutzt worden ist u. sich an Fe angereichert hat, wird sie mit einer großen Menge Ton mehrere Stdn. unter Erwärmung durchgerührt. Dadurch wird der Fe-Geh. der Lsg. stark herabgesetzt. Das ausgefällte I wird von der anhaftenden, schwach Fe-haltigen Mutterlauge durch Waschen mit einer konz. Lsg. von reinem Al-Sulfat bei n. Temp. befreit. Man verwendet z. B. als Ausgangsprod. 10 kg Ton von folgender Zus.: 37,4 (%)  $Al_2O_3$ , 2,9  $Fe_2O_3$ , 54,4  $SiO_2$ , 1,9 Glühverlust. Der Ton wird in der Wärme mit 28,8 kg 30% ig.  $H_2SO_4$  durchgerührt u. der unlösl. Rückstand abfiltriert, wobei sich 25,9 Liter Filtrat mit 110 g/l  $Al_2O_3$  u. 4 g/l  $Fe_2O_3$  ergeben, dazu etwa 10 Liter Waschfl. mit etwa 15 g/l  $Al_2O_3$ . Hierzu gibt man bei  $70^\circ$  7,35 kg  $H_2SO_4$  von  $60^\circ$  Bë, worauf I auskrystallisiert. Die Krystalle werden abfiltriert u. mit 4,2 Liter einer gesätt. Lsg. von reinem I gewaschen; Ausbeute: 14 kg mit 14,3%  $Al_2O_3$ , 0,04% Fe u. 0,2% freier  $H_2SO_4$ . Die Mutterlaugen der I-Krystallisation werden mit dem Filtrat vom unzers. Rohmaterial vereinigt u. 8—9 Mol von neuem zur Behandlung von Rohmaterial verwendet. Dann ist ihr Fe-Geh. auf etwa 23—25 g/l gestiegen, u. man rührt sie 15—20 Stdn. bei  $80$ — $90^\circ$  mit Ton, wobei das gesamte Fe<sup>++</sup> in Fe<sup>+++</sup> übergeht. Nach Entfernung des Rückstandes enthält die Lsg. im Liter 109—110 g  $Al_2O_3$  u. 7,8 g  $Fe_2O_3$ . Daraus läßt sich I mit einem Geh. von 14,4%  $Al_2O_3$  u. 0,06% Fe ausfällen. (F. P. 904 204 vom 11/5. 1944, ausg. 30/10. 1945. D. Prior. 9/2. 1943.) 805.6135

**Aktieselkapet Norsk Aluminium Co. (Erfinder: Erling Brodal und Henning Guldhav), Norwegen, Herstellung von Kryolith.** Man läßt was. Lsgg. von Alkalifluoriden mit Na-Aluminatlsgg. reagieren u. fällt den entstehenden Kryolith mit  $CO_2$  oder durch ein anderes Neutralisationsmittel aus. Die benötigten Alkalifluoride stellt man aus Flußspat durch Erhitzen mit  $SiO_2$  her, wobei sich  $SiF_4$  bildet, das man mit Alkali- oder gleich mit Aluminatlsgg. in Alkalifluorid umwandelt. Die Ausfällung des Kryoliths mit  $CO_2$  erfolgt deshalb zweckmäßigerweise so, daß in der Lsg. noch freie NaOH übrigbleibt, so daß die Lsg. wieder verwendet werden kann. Man mahlt z. B. rohen Flußspat mit 60%  $CaF_2$ , 30%  $SiO_2$  u. 10% Fe mit 75 kg Soda, bis das Gemisch durch ein Sieb Nr. 100 hindurchgeht u. erhitzt 1—2 Stdn. auf  $750^\circ$ . Dann wird die gesinterte M. gemahlen, bis sie durch ein Sieb von 50 Maschen geht u. mit konz. Na-Aluminatlsg. bei  $40$ — $50^\circ$  extrahiert. In die filtrierte Lsg. leitet man zur Ausfällung von Kryolith 10 Vol.-%  $CO_2$  ein. (F. P. 914 132 vom 13/10. 1943, ausg. 30/9. 1946.) 805.6135

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**G. T. O. Martin, Die Eigenschaften von Emailtrübungsmitteln.** Es wird darauf hingewiesen, daß die Farbe u. die Verteilung der verschied. Teile in den Trübungsmitteln, z. B. von  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$  u.  $TiO_2$ , einen großen Einfl. auf die Beschaffenheit der Emails hat. Eine Meth. für die Best. der Teilchengröße in Trübungsmitteln wird beschrieben. (Foundry Trade J. 66. 154. 156. 5/3. 1942.) 118.6174

**I. C. P. Smith, Gesintertes Glas.** Überblick über die Verwendung von Sinterglas für Gooch-Tiegel, Büchnerfilter u. a. Geräte unter Angabe der Porosität der Sinterglasscheiben. (J. Inst. Petrol. 30. 385—87. Dez. 1944.) 156.6210

**M. A. Besborodow, Bereich der Sinterungstemperatur für Tone als eine Funktion des Verhältnisses  $Al_2O_3$  zu  $SiO_2$ .** Der Beginn des Sinterungsprozesses einer keram. M. wird gewöhnlich bei der Temp. angenommen, bei der die Wasseradsorption 2% erreicht. Der Sinterungsbereich  $\Delta t$  einer gegebenen keram. M. sei definiert als die Temperaturdifferenz zwischen ihrer Zählfl. ( $t_1$ ) u. ihrer Sinterungstemp. ( $t_s$ ) u. der Schmelzbereich  $\Delta T$  als Differenz zwischen der Temp. der vollständigen Schmelze ( $t_m$ ) u.  $t_s$ . Die Abhängigkeit der Sinterungsbereiche u. der Schmelzbereiche von der chem. Zus. wird zunächst für den einfachen Fall des bin. Syst.  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  untersucht.  $\Delta t = 456^\circ - 420^\circ/1 + \alpha$ ;  $\Delta T = 200^\circ \lg \alpha/1 + \alpha + 315^\circ$ .  $\alpha = Al_2O_3 : SiO_2$ . Beim Übergang vom Ton wird das



Problem komplizierter.  $\Delta t_c = 550^\circ \alpha / 1 + \alpha - [2,49^\circ \text{F} + 0,60^\circ \text{MO}] 1 + \alpha / \alpha - 11^\circ + \text{C}^\circ$ . Dabei sei F der %-Geh. von Eisenoxyden u. MO der %-Geh. der Summe der Oxyde  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  u.  $\text{TiO}_2$ . Der Parameter  $\text{C}^\circ$  ist eine Funktion der Verunreinigungen ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) im Ton u. übt einen wesentlichen Einfl. auf  $\Delta t_c$  aus. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52. 605—07. 1946. Aschhabad, Turkmenische Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 143.6220

\* Canadian Industries Ltd., übert. von: Alden J. Deyrup und Campbell Robertson, *Emaillieren von Aluminiumlegierungen*. Das Email wird auf die Legierung aufgetragen u. dann das Metall erhitzt, um das Email zu schmelzen. Zum Schluß wird mit W. oder Luft gekühlt. (Can. P. 430 254, ausg. 25/9. 1945.) 808.6175

\* Marconi's Wireless Telegraph Co. Ltd., übert. von: Henry J. Miller und John M. Spooner, *Luftdichtes Verschmelzen von Glas mit Metall*, welches leicht oxydierbar ist, durch Überziehen des Metalls mit einem nichtporösen, festhaftenden Überzug von Silber u. durch Erhitzen des Metalles u. des Glases auf eine Temp., bei welcher ein Verschmelzen stattfindet. (E. P. 560 717, ausg. 18/4. 1944.) 808.6195

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Erzeugung von reflexionsvermindernden Schichten auf Glas* oder anderen Gegenständen durch Aufdampfen von festen Stoffen, z. B.  $\text{CaF}_2$  in gleichmäßiger Schichtdicke unter Verwendung von Vakuum u. eines elektr. Widerstandserhitzers, z. B. in Form einer Metalladhtspirale. Der zu verdampfende feste Stoff wird in Form eines aus gleichmäßig kleinen Formkörnchen bestehenden Prod. angewandt, von einer Teilchengröße von 0,5—1 mg. Die Formteilchen werden aus einer mit W. angerührten Paste hergestellt u. an der Luft getrocknet. (F. P. 899 101 vom 25/10. 1943, ausg. 22/5. 1945. D. Prior. 13/11. 1942.) 808.6211

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Porenfüllung bei Bauelementen aus Graphit und Kohle*. Zur Herst. flüssigkeitsdichter Bausteine u. Platten für die Konstruktion von säurefesten Behältern werden die natürlichen Poren bei Graphit u. Kohlenstoff in der Weise mit einem synthet. Harz gefüllt, daß man die Stücke zuerst in ein Härtemittel, z. B. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , eintaucht u. vollsaugen läßt. Dann erhitzt man sie auf Temp. über 100°, vorzugsweise auf 150—200°, damit in den Poren nur eine dünne Schicht  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zurückbleibt. Anschließend werden die Stücke in eine Lsg. von z. B. Phenol-Formaldehyd-Harz 1 Stde. eingetaucht u. der Überschuß von der Oberfläche entfernt. Nach einigen Stdn. ist die Härtung eingetreten; sie kann durch Erhitzen auf 50° etwas beschleunigt werden. Zum Schluß wird 2 Stdn. auf 140° erhitzt. (F. P. 903 818 vom 27/4. 1944, ausg. 18/10. 1945. D. Prior. 15/8. 1942.) 805.6237

## VII. Agrikulturrechemie. Schädlingsbekämpfung.

Y. Coïc, *Düngerwert von Holzasche*. Holzaschen sind vor allem reich an  $\text{K}_2\text{O}$ , enthalten jedoch auch merkbare  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Mengen. Zahlreiche Analysen ergaben an Pflanzennährstoffen in verschied. Holzaschen (Reihenfolge: Eiche, Buche, Ulme, Pappel, Kiefer) in %:  $\text{K}_2\text{O}$  (8—16; 8—12; 20—25; 10—15; 10—15),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (6—8; 5—7; 8—10; 12—13; 3—4),  $\text{CaO}$  (30—50; —; 20—40; 30—40; —),  $\text{MgO}$  (3—6; 3—6; 8—10; 8—10; 3—5),  $\text{SO}_4$  (1—2; 1—2; 4—6; 1—2; 1—2). N wurde nicht gefunden. Man verwendet sie als Dünger in Gaben von 500—1500 kg/ha. (Rev. Agriculteurs France 74. 212. Nov. 1942.) 182.6290

Robert Régnier, *Betrachtungen über die Maikäferverwertung*. Angaben über die Verarbeitung von Maikäfern auf Kompost. Die Verwendung als Futter für Geflügel u. Schlachtvieh erscheint nicht ratsam. (C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France 29. 138 bis 140. Febr. 1943. Rouen, Stat. Zoolog.) 182.6294

Vincent, *Phosphatdüngung von Buchweizen*. Für die sauren u. kalkarmen Böden empfiehlt Vf. eine Düngung mit Sommephosphat (mit ca. 16%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) in Mengen von 70 kg/ha  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Eine N-Düngung ist nicht so nötig, jedoch wird eine Zwischenkultur mit Inkarnatklees oder Raps in Stalldung für angebracht gehalten. (C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France 29. 226—27. 1943.) 182.6298

A. Paschinski, *Die Verwendung von Düngemitteln bei Gemüse und Kartoffeln im südlichen Küstengebiet von Ostsibirien*. Düngungsverss. (N, PN, NPK) beim Anbau von Kartoffeln, Kohl u. Tomaten in Ostsibirien. (Вестник Дальневосточного Филиала Академии Наук СССР. [Bull. Far Eastern Branch Acad. Sci. USSR] 33. 125—39. 1939.) 195.6298

Wm. A. Albrecht, *Kalksättigung und anaerobe Bakterien als mögliche Faktoren der Bodenverklebung*. Die Agenzien u. chem. Umwandlungen des Bodens, welche zur Ab-

lagerung von blauem Ton in den tieferen Bodenschichten führen, werden gewöhnlich mit dem Sammelnamen „Verkleiung“ bezeichnet. Dieser Vorgang ist in der Regel begleitet von Standwasser u. nachfolgender Fe-Reduktion. Dabei treten die aeroben Bakterien weitest hinter den anaeroben zurück. Durch frühere Unterss. von WILDE wurde bestätigt, daß die Bodenverkleiung mit einer Übersättigung der Tonböden mit CaO zusammenhängt, während andere Austauschbasen (Al, K, H) die Umwandlung nicht beeinflussen. (Soil Sci. 51. 213—15. März 1941. Columbia, Mo., Agric. Exp. Stat.) 182.6300

**L. E. Allison**, *Der Verlauf der Phosphatadsorption durch anorganische Kolloide von Indianaböden*. Die Verss. wurden ausgeführt mit 3 Podsolböden (Miami-, Cincinnati- u. Frederickschlammehm), die Koll. wurden durch Sedimentation isoliert u. durch Elektrolyse von beweglichen Ionen befreit. Die P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Adsorption erfolgte nach der Meth. von SCARSETH (C. 1936. I. 4352). Die Kurven der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Adsorption bei p<sub>H</sub> 3,0—8,0 zeigten charakterist. Spitzen u. Abfälle. Die erste Spitze zeigt sich bei p<sub>H</sub> 3,0—3,5 u. ist ausgelöst durch hydrat. Fe-Verbb., die zweite liegt bei p<sub>H</sub> 5,5—6,5, hervorgerufen durch Aluminosilicate durch Anionenaustausch. Bei Ansteigen des p<sub>H</sub> von 5,0 auf 7,0 ist somit die P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Festlegung vor allem auf Anionenaustausch zurückzuführen. Außerdem spielt der Geh. an austauschbarem Ca eine große Rolle bei der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Festlegung. (Soil Sci. 55. 333—42. April 1943. Illinois, Univ., Agric. Exp. Stat.) 182.6300

**G. Coupan**, *Rationelle Verwendung von Zerstäubern und Stäuben*. Die Brennstoffknappheit gebietet die Verwendung von Zerstäubern, welche mit geringen Drucken arbeiten. Sie sollen sowohl für Naß- wie Trockenzerstäubung verwendet werden. Hauptverwendung bei der Schädlingsbekämpfung. (Rev. Agriculteurs France 73. 163—65. Juni 1941.) 182.6312

**R. C. Roark**, *Augenblicklicher Stand von Rotenon und Rotenoiden*. Sammelbericht über die Kultur u. Ernte von rotenonhaltigen Pflanzen, ihren Geh. an Rotenon u. rotenonähnlichen Bestandteilen, die Pharmakologie der Wirkstoffe, Verwendung als Insekticide in reiner Substanz, als Stäube- u. Spritzmittel, Einfl. der Feinheit auf die Wirksamkeit u. die Beigabe von Wirkungssteigerern. (J. econ. Entomol. 34. 684—92. Okt. 1941. U. S. Dep. of Agriculture.) 182.6312

—, *Der Weinbau und der Kampf gegen den Mellau*. Ein Sammelbericht über die Verwendung von Cu-Brühen im Weinbau. (Rev. Agriculteurs France 74. 96. April 1942.) 182.6312

**Pierre Larue**, *Kupferersparnis im Weinbau*. Als Ersatz des Cu bei der Schädlingsbekämpfung kommt in bezug auf die Toxizität nur Ag in Frage, alle anderen Metalle sind erheblich weniger wirksam. Ohne Einfl. auf die Verwendung als Insektid u. Fungicid kann die Cu-Konz. in den bewährten Präpp. erheblich herabgesetzt werden. (Rev. Agriculteurs France 74. 120—21. Mai 1942.) 182.6312

**R. C. Roark**, *Untersuchungen über Insekticide. Natriumsilicofluorid* kann als Insektid das *Pyrethrum* (I) voll ersetzen. Die meisten organ. Insektide können nur zusammen mit I-Extrakt verwendet werden, da sie nur die Pyrethrin I-Komponente von I ersetzen können. Bei diesen Gemischen ist auch die synergist. Wrkg. zu berücksichtigen. Am stärksten tritt diese bei I + Sesamöl auf, dessen wirksamer Bestandteil das *Sesamin* ist. *Sesamin* u. das wirkungsgleiche *Isoesamin* können auch synthet. hergestellt werden. An Naturprodd. sind zusammen mit I noch bes. wirksam *Rotenon* u. *Asarinin*, ferner die synthet. Verbb. *Methylphenylnitrosamin* u. *2,4-Diamylcyclohexanol*. Die Verbb. *Phenthiazin*, *Xanthon*, *Phenoxanthin*, *Pentaerythrylbromid*, *Styryldibromid*, *p-Jodazobenzol*, *p-Jodnitrobenzol*, *Phenazin*, *4,6-Dinitro-o-kresol*, *2-Chlorfluoren*, *Phthalonitrol*, *2-Furanacrylnitril*, *p-Jodacetanilid*, *p-Aminoacetanilid*, *2-Furfuralsemicarbazon* wurden als Ersatzmittel für *Bleiarzenat* mit besonderem Erfolge gegen Moskitos u. Pflanzenschädlinge angewandt. Vf. empfiehlt ihre Erprobung gegen Hausinsekten. (Soap, Parfum, Cosmet. 17. 123. 126. Febr. 1944.) 121.6312

**H. R. Johnston**, *Bekämpfung der Texasblattschneiderameise mit Methylbromid*. Methylbromid ist bei der Bekämpfung der Blattschneiderameise (*Atta texana*), welche bes. in Coniferenpflanzgärten großen Schaden anrichtet, bedeutend überlegen gegenüber CS<sub>2</sub>. Es kann selbst in warmen Jahreszeiten (27—31°) angewendet werden u. ist bedeutend weniger entzündlich u. explosiv. (Rev. appl. Entomol., Ser. A 32. 295—96. Sept. 1944. Washington D. C.) 182.6312

**R. F. Batt, H. Martin und R. L. Wain**, *Die Verwendung giftiger Polynitroverbindungen zur Schädlingsbekämpfung*. II. Mitt. *Die Bestimmung von Dinitro-o-kresol in Winterspritzmitteln*. Die Extraktion von 3,5-Dinitro-o-kresol aus Petroleumspritzbrühen kann bei dessen Best. in Winterspritzmitteln sowohl sauer wie alkal. erfolgen. Bei Ggw. von Sulfitablauge als Emulgator muß man zur sauren Extraktion greifen, da der vorhandene



reduzierende Zucker sonst störend wirkt. (Rev. appl. Entomol., Ser. A 32. 308. Sept. 1944. London.) 182.6328

I. R. Downing, W. V. Freed, I. F. Walker und G. D. Patterson, *Anwendung der Ultrarotspektroskopie auf DDT*. Zum Nachw. der verschied. im techn. DDT vorhandenen Isomeren u. der zu erwartenden verunreinigenden Nebenprodd. hat sich die Unters. mit Hilfe der Ultrarotspektren im langwelligen Gebiet von ca. 7—15  $\mu$  als wertvolles u. rasche Orientierung lieferndes Hilfsmittel erwiesen. Auch für den Nachw. dieses Insekticids in Spritzrückständen ist das Spektroskop. Verf. geeignet. Als Grundlage für ein auszuarbeitendes Untersuchungsverf. im laufenden Betrieb werden die Durchlässigkeitskurven neben dem techn. DDT (mit einer charakterist. Absorptionsbande bei 9,8  $\mu$ ) für folgende reine Isomeren mitgeteilt: *p-p'*, *o-p'* u. *m-p'*; ferner für *1.1-Dichlor-2.2-bis-(p-chlorphenyl)-äthylen*, *Bis-(p-chlorphenyl)-sulfon*, *2.2.2-Trichlor-o-chlorphenyläthyl-p-chlorbenzolsulfonat*, *1.1-Dichlor-2.2-bis-(p-chlorphenyl)-äthan* sowie für *p-* u. *o-Chlortoluol*. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 461—67. 16/8. 1946. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours.) 116.6328

Alexandre Vaugan und Jane Le Michel, Frankreich, *Verfahren und Verrichtung zur Herstellung von Düngemitteln und von brennbaren Gasen durch Gärung aus organischen Abfällen* aller Art, z. B. aus Küchenabfällen, pflanzlichen Resten, Maisstroh, Traubenresten, Ölpreßrückständen, Fischabfällen. Die zu vergärenden Stoffe werden in gewissen Abständen in einen Zellsilo eingefüllt u. dort der Behandlung unterworfen. Dabei ist eine Arbeit in gewissen Zeitabständen möglich, welche jeweils nur wenig mechan., therm. u. elektr. Energie erfordert. Dabei findet eine ununterbrochene Umsetzung bei unterbrochener Arbeit, welche nur in gewissen Zeitabständen stattfindet, statt. Außerdem können verschiedene Ausgangsstoffe jeweils für sich in den einzelnen Zellen des Silos bei einem Maximum an Leistung in bester Ausbeute verarbeitet werden. Die bei der Gärung entstehenden brennbaren Gase werden zur Erzeugung von Wasserdampf u. Wärme verwendet, z. B. werden damit die nicht vergorenen Reste getrocknet u. zu Düngemitteln verarbeitet. (F. P. 911 622 vom 15/2. 1945, ausg. 16/7. 1946.) 808.6297

L. Nossin, Papierier & Cie, Belgien, *Gewinnung eines Bodenverbesserungs- und Düngemittels aus Kupferschlacken*, welche gewöhnlich 1—2% Cu u. daneben noch andere Metalle, wie Mn, in geringer Menge enthalten, die als Spurenelemente für das Pflanzenwachstum u. zur Anreicherung von mineralstoffarmen Böden wertvoll sind. Um die Schlacken anzureichern u. für den Transport lohnender zu machen, werden den Schlacken im Zuge der metallurg. Gewinnung Cu oder Cu-Verbb. in irgendeiner geeigneten Form zugesetzt. Dabei ist Bedacht darauf gelegt, daß der zulässige Geh. an schädlichen Metallen, wie Pb u. Zn, nicht überschritten wird. (F. P. 895 470 vom 11/6. 1943, ausg. 25/1. 1945. Belg. Prior. 19/5. 1943.) 808.6297

— (Erfinder: Herbert Schotte, Otto Wurm, Karl Görnitz, Fritz Wolff und Willy Harneck, Berlin), *Stabilisiertes Trockenbeizmittel für Saatgut*, welches Äther von Äthanolquecksilberverb. mit einem Trägerstoff enthält, dad. gek., daß man CaCO<sub>3</sub> in der Art von gefälltem CaCO<sub>3</sub> oder Schlämmerkide verwendet. (D. R. P. 750 846 Kl. 451 vom 21/7. 1940, ausg. 30/1. 1945.) 808.6309

— (Erfinder: Ralf Gerneck und Hugo Salascheck, Bad Harzburg), *Schädlingsebekämpfungsmittel* nach D.R.P. 744 721, dad. gek., daß es Azobenzol in Form einer Emulsion enthält. Das Azobenzol wird zunächst in einem oder mehreren organ. Lösungsmitteln gelöst u. die Lsg. nach Zusatz eines Emulgierungsmittels mit W. verdünnt. (D. R. P. 750 845 Kl. 451 vom 2/8. 1942, ausg. 30/1. 1945. Zusatz zu D.R.P. 744 721; C. 1944. I. 1218.) 808.6313

Alfred Debons und Jean Farges, Frankreich (Aude), *Sulfosalicylsäures Natrium zur Bekämpfung von Meltau und Oidium des Weines und anderer von diesen Pilzen befallener Pflanzen*. Auch die Salze der Salicylsäure dienen zur Bekämpfung von Meltau u. Oidium des Weines u. a. von diesen Pilzen befallener Pflanzen. (F. P. 52 412 vom 12/5. 1941, ausg. 13/4. 1944. Zusatz zu F. P. 858 770; C. 1941. I. 3433.) 813.6313

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

G. P. Wolarowitsch, *Die Bedeutung des Erzfeldes Olga-Tetjuche und die nächsten Aufgaben seiner Erforschung*. Überblick über die Unters.- u. Aufschlußarbeiten, die in neuerer Zeit in dem Lagerstättenbezirk von Tetjuche/Ostsibirien durchgeführt worden sind. Gewonnen werden Fe, Zn, Pb u. Ag. Hinweis auf zukünftige Entwicklungsaufgaben. (Вестник Дальневосточного Филиала Академии Наук СССР. [Bull. Far Eastern Branch Acad. Sci. USSR] 33. 11—26. 1939.) 195.6354

N. W. Baryschew, *Über die Bestimmung der Verluste und der Verarmung an Erzen bei der Ausbeutung der Vorkommen der seltenen Buntmetalle und des Goldes.* Die Unters. richtet sich in der Hauptsache auf die Probenahme u. die Bewertung der Proben von Erzen hinsichtlich ihrer Verarbeitbarkeit. (Советская Геология [Sowjet-Geol.] 9, Nr. 5. 67—82. Mai 1941. Moskau, Staatl. Inst. für Erze.) 185.6356

—, *Anreicherung von Eisenerzen.* Kurzer Hinweis auf einige in den V. St. A. angewendete Verfahren. (Engineer 178. 251. 29/9. 1944.) 156.6360

Herbert Wittenberg und Kurt Meyer, *Versuche zur Leistungssteigerung bei der Saugzug-sinterung von Eisenerzen.* II. Mitt. (I. vgl. C. 1944. II. 259.) Verss. zur Leistungssteigerung durch Erhöhung des Saugzuges u. Anwendung der Zweischichtensinterung führten bei sauren Erzen nicht zum Erfolg. Erst ein Zuschlag von Kalk in Form von gemahlenem Brantkalk oder Kalkhydrat oder von Brantkalk u. Kalksteinmehl bringt eine wesentliche Erhöhung der Sinterleistung. (Stahl u. Eisen 63. 840—46. 18/11. 1943.) 112.6360

I. P. Bardin, *Die Aussichten der Verwendung von Sauerstoff in der Hochofenindustrie.* Vf. schildert die Entw. des Verf. u. betont die steigende Notwendigkeit der Verhüttung armer Erze, bei der an O<sub>2</sub> angereicherter Wind erforderlich ist. Damit kann dann auch Koks von geringerer mechan. Festigkeit verwendet werden. Ein Versuchsbetrieb wird beschrieben. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1946. 1385—99. Baikow-Inst. für Metallurgie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 185.6400

J. J. Alexander, *Einfluß der Feuchtigkeit des Hochofenwindes.* Durch Erhöhen der Windfeuchtigkeit durch Einführen von Dampf in die Kaltwindleitung wird der Si-Geh. des erschmolzenen Roheisens ständig erniedrigt; durch einen zu hohen Feuchtigkeitsgeh. wird jedoch das Ausbringen des Ofens vermindert. Ein Einfl. steigender Feuchtigkeit auf den S-Geh. konnte nicht festgestellt werden. (Metallurgia [Manchester] 30. 337. Okt. 1944.) 156.6400

James S. Vaniek, *Herstellung von Grauguß während des Krieges.* Überblick über die Entw. u. die Erfolge bei der Umstellung auf den Kriegsbedarf. (Foundry 73. Nr. 11. 96—101. 226. 228. 230. 232. 234. 236. Nov. 1946. New York, International Nickel Co. Inc.) 112.6402

N. L. Evans, *Verwendung von basisch ausgekleideten Pfannen bei der Sodaentschwefelung von Gußeisen.* Bei Ausgangseisen mit 0,1—0,2 (%) S kann durch Zusatz von 1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> der S-Geh. um die Hälfte entfernt werden. Bei Ausgangsgeh. von nur bis zu 0,04 S ist die Entschwefelung schwieriger. Um hier eine verstärkte Wrkg. der Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu erhalten, wird ein gestampftes Pfannenfutter aus Teer-Dolomit oder Dolomit verwendet. Verss. wurden durchgeführt mit einem Hämatitroheisen mit 0,019 S. Die S-Abnahme betrug bei gebranntem Teer-Dolomit 58%, bei Dolomit mit 15 SiO<sub>2</sub> nur 36,8%, bei Ton 21% u. bei Sand 5,3%. Die bas. zugestellten Pfannen sind haltbarer gegen chem. Angriffe. Der S-Geh. kann auf unter 0,01 vermindert werden. (Vgl. C. 1945. I. 1056; II. 1244.) (Metallurgia [Manchester] 29. Nr. 169. 17—19. 1943; Stahl u. Eisen 64. 445—46. 6/6. 1944.) 112.6402

W. J. Reagan, *Fortschritte im Siemens Martin-Verfahren.* Eingehender Überblick. Bes. werden die in den V. St. A. erzielten Fortschritte erörtert. (Blast Furnace Steel Plant 30. 48—51. 71. 227—32. 1942; Stahl u. Eisen 63. 900—02. 9/12. 1943.) 112.6408

A. Scorteccei, *Ein besonderer Fall von Flocken im Stahl.* Die Entstehung von in einem geschmiedeten Block aus bas. SIEMENS-MARTIN-Stahl mit 2,34 (%) Cr, 3,8 Ni u. 0,5 Mo nach dem Vorwalzen gefundenen Flocken von 40—50 mm Durchmesser wird auf die plötzliche Verminderung der H<sub>2</sub>-Löslichkeit während der Umwandlung in Martensit in der Abkühlungsperiode nach dem Walzen zurückgeführt. Vf. gibt eine Rekonstruktion des Vorganges der Flockenbildung. (Metallurgia ital. 36. 1—5. Jan./März 1944. Genua.) 185.6408

Helmut Krainer, *Einfluß der Desoxydation mit Aluminium auf die Durchhärtung und Durchvergütung legierter Baustähle.* Um die Härbarkeit legierter Stähle in laufender Schmelzprüfung zu ermitteln, soll die Umwandlungseignung in der Austenit-Perlit Stufe bestimmt werden. Hierzu werden Probepfättchen von Härtetemp. in einem Metallbad, das auf der Temp. der größten Umwandlungsgeschwindigkeit gehalten wird, abgeschreckt, dort eine bestimmte Zeit gehalten, dann in W. abgeschreckt u. die Härte bestimmt. Die Ermittlung der günstigen Metallbadtemp. u. Haltezeit im Metallbad sowie die Eignung des Härbarkeitsprüfverf. wird an Schmelzungen aus Stahl mit 0,2—4 (%) C, 1 Cr u. 0,15—0,35 Mo sowie mit 0,25 C, 1,1 Mn, 1 Cr u. 0,2 V dargelegt. Die Ergebnisse sind nach dem Einfl. des C-, Si-, Mn-, Cr-, Mo- u. Al-Geh. auf die Härbarkeit ausgewertet, wobei



eine große Streuung auffällt. Die Höhe des Al-Zusatzes zur Desoxydation hat überragenden Einfl. auf die Härbarkeit. Bei den im bas. Lichtbogenofen erschmolzenen Versuchsstählen ist der Al-Zusatz auf höchstens 0,1 kg/t zu bemessen, um hohe Durchvergnug zu erhalten. Diskussion. (Arch. Eisenhüttenwes. 17. 11—16. Juli/Aug. 1943. Kapfenberg.) 112.6410

**Ernst Lickteig**, *Untersuchungen an Stählen für Kaltschlagwerkzeuge der Schraubenerfertigung*. Untersucht wurden unlegierte Werkzeugstähle mit 0,9—1,12 (%) C, 0,15 bis 0,30 Si u. 0,21—0,29 Mn, ein Cr-Stahl mit 1,05 C, 0,23 Si, 0,4 Mn u. 1,4 Cr, ein V-Stahl mit 1,01 C, 0,4 Si, 0,46 Mn u. 0,26 V sowie ein Einsatzstahl mit 0,16 C, 0,14 Si u. 0,54 Mn nach verschied. Wärmebehandlung, bes. Anlaßtemp. von 0—350°, durch Verdrehschlag- u. Biegeschlagzeitvers. auf Verschleiß. Die Träger des Verschleißwiderstandes sind hauptsächlich die Carbide im Stahl, bes. die V-Carbide. Ein bes. verschleißfestes Gefüge kann durch niedrige Abschrecktemp. erzielt werden, wodurch die Zahl der Carbide erhöht wird. Die Zeitfestigkeit kann durch eine zusätzliche Wärmebehandlung vor dem Härten erhöht werden, z. B. durch Ablöschen von 770° in Öl. Abschrecktroost ist wenig verschleißfest u. setzt die Zeitfestigkeit herab. Im allg. haben verschleißfeste carbidreiche Stähle eine geringere Zeitfestigkeit als carbidarme Stähle. Für Reduziermatrizen ist daher die Beanspruchungsart maßgebend für die Wahl des Stahles. Die Schlagarbeit bei den Biegeschlagzeitvers. steht in Beziehung mit der Verdrehschlagzähigkeit; letztere hat einen Höchstwert bei Anlaßtemp. von etwa 200°. (Stahl u. Eisen 65. 85—95. 15/2. 1945.) 112.6410

**G. Fiore**, *Elektrothermische Behandlung kupferhaltiger Erze*. Um bei der Behandlung S-haltiger Cu-Erze im elektr. Ofen den S-Geh. des Metalls genügend zu reduzieren, muß man O in Form oxyd. Cu-Erze oder vorgerösteter Cu-Kiese mit der Beschickung einführen. In einer neuen italien. Anlage wird grüner u. brauner Chryssokoll elektrotherm. behandelt, wobei mit Roherz zur Hälfte Koks klein u. ein bessener Zusatz von Schlackenbildnern zugegeben wird. Das abgestochene Metall hat folgende Zus.: 75 (°/o) Cu, 7 Pb, 13 Fe, 3,5 Zn, 0,5 Ag u. 1% verschied. Verunreinigungen; Abstichtemp. 1400°. (Metallurgia ital. 36. 70—72. April/Juni 1944.) 185.6432

**A. Faravelli**, *Über die Möglichkeit der Verwendung von Silicium-Messingen mit 75% Cu als Ersatz für Zinnbronzen*. In Messing mit 75% Cu ist Si bis zu ca. 2% oder etwas mehr lösl., größere Zusätze scheiden sich beim Abkühlen unter 600° aus, jedoch können durch Anlassen über 600° bis zu 5% Si in Lsg. gehalten werden, wobei neben der n.  $\alpha$ -Phase noch eine  $\beta$ -Phase auftritt. Dieser Befund wird mit mkr. Aufnahmen belegt. In den mechan. Eigg. u. in der Korrosionsfestigkeit gegenüber Meerwasser sind diese Si-Messinge den zum Vgl. herangezogenen Zn-haltigen Bronzen mindestens gleichwertig, oft überlegen. Es werden zahlreiche Gußteile aus Si-Messingen mit 1,5—3% Si gezeigt, die sich als prakt. brauchbar erwiesen haben. (Metallurgia ital. 36. 6—14. Jan./März 1944.) 185.6432

**R. E. Ward**, *Entgasen von Aluminium-Legierungen*. Die verschied. Methoden zur Herst. von gasfreien Al-Legierungen (Erstarrenlassen der Schmelze u. Wiedererhitzung vor dem Gießen, Behandlung mit Cl<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>, Benutzung von Salzen als Flußmittel) werden erörtert. (Metal Ind. [London] 65. 90. 11/8. 1944.) 271.6442

—, *Leichtmetalle in Metallgleichrichtern*. Behandelt werden der Sulfidgleichrichter, der Kupferoxydgleichrichter u. der Selengeleichrichter. Aufbau, Wirkungsweise u. Eigg. der Gleichrichter werden ausführlich beschrieben. Bei den Sulfidgleichrichtern werden Mg oder Mg-Al-Legierungen als Kathode verwendet, bei den Selengeleichrichtern ist es üblich, die metall. Grundplatte aus weichem Stahl, Al oder Al-Legierungen herzustellen. Auf die notwendigen Oberflächenbehandlungsverf. zum Aufbringen der CuS- u. Se-Schicht wird eingegangen. Bei den Kupferoxydgleichrichtern finden Leichtmetalle für den Aufbau keine unmittelbare Verwendung. (Light Metals [London] 7. 162—72. April 277—98. Juni 1944.) 118.6442

—, *Leichtmetalle in Metallgleichrichtern und Photozellen*. (Vgl. vorst. Ref.) Behandelt werden die elektr. Kennzeichen der Selengeleichrichter. Beispiele für die Verwendungsmöglichkeiten der Metallgleichrichter allg. werden angegeben, wie zum Laden von Akkumulatoren, für die elektrolyt. Metallabscheidung u. für elektrolyt. Reinigungs- u. Beizverfahren. Anschließend wird der Aufbau von Photozellen des Kupferoxyd- u. Selen-typs beschrieben u. darauf hingewiesen, welche Bedeutung hierbei die Leichtmetalle haben. (Light Metals [London] 7. 437—58. Sept. 1944.) 118.6442

—, *Leichtmetalle in Gleichrichtern, Photozellen und Kondensatoren*. (Vgl. vorst. Ref.) Die chem. u. physikal. Eigg. der Oxydfilme auf den Anoden aus Al, Zr, Ti u. Ta bei elektrolyt. Kondensatoren werden besprochen. Zuss. der verwendbaren Elektrolyte werden angegeben. (Light Metals [London] 8. 87—100. Febr. 1945.) 118.6442

**R. Piontelli**, *Über die Darstellung von Metallpulvern auf elektrolytischem Weg*. Zusammenfassende Darst. der Grundlagen. Bes. eingegangen wird auf die Darst. von Cu-, Zn-, Fe- u. Ni-Pulver. (Metallurgia ital. 36. 15—18. Jan./März 1944. Mailand, Univ., Lehrstuhl für Elektrochem.) 185.6474

**Walther Dawihl und Ursula Schmidt**, *Zusammenhänge zwischen der Herstellung von Eisenpulvern und den Eigenschaften der Sinterkörper*. Untersucht wurden Eisenpulver, die nach dem Wirbelschlag-, Stampf-, Reduktions-, Druckreduktions-, Eisenschwamm- u. Schleuderverf. hergestellt waren, auf Zus., Schütt- u. Rüttelvolumen, Korngröße, Kornform u. Verteilung der Oxyde. Die aus den Pulvern hergestellten Sinterkörper wurden geprüft auf Porigkeit, Krystallisation, Mikrohärtigkeit sowie Stauch- u. Biegeverhalten. Die Unterr. ergaben, daß die Herstellungsart der Pulver die Eigg. der Sinterkörper weitgehend beeinflußt. (Stahl u. Eisen 65. 9—14. 4/1. 1945.) 112.6474

**A. Stadeler**, *Beiträge zur Eisenhüttenchemie*. Übersicht an Hand des Schrifttums für die Zeit Januar—Juni 1943. Behandelt werden Einrichtungen u. Geräte, ferner Roh-eisen, Stahl u. Ferrolegierungen, ferner Erze, Schlacken, Zuschläge u. feuerfeste Stoffe, ferner Metalle u. Metallegierungen, ferner Brennstoffe, Gase, Öle u. W. sowie die maß-analyt. Best. von Jodiden u. die Anwendbark. des Ultraschalls als Forschungsmittel. 19 Schrifttumsstellen. (Stahl u. Eisen 64. 96—99. 10/2. 1944.) 112.6480

**R. Zoja**, *Über die Qualitätskoeffizienten der Stähle*. Vf. empfiehlt, die Zähigkeitswerte (Dehnung, Einschnürung, Kerbzähigkeit) auf einen feststehenden Wert der Zugfestigkeit zu beziehen, um einen direkten Vgl. zu ermöglichen u. der Orientierung des Probestabes zur Faser Rechnung zu tragen. Durch die Berechnung von „mittleren Qualitätskoeff.“ werden die Werkstoffeigg. zweckmäßig definiert. Vf. erörtert die Maßnahmen, die zu beobachten sind, um einen Einfl. verschied. äußerer Faktoren, bes. der Anlaßsprödigkeit, auf die Berechnung auszuschalten. (Metallurgia ital. 36. 58—66. April/Juni 1944. Mailand, TH, Metallurg. Labor.) 185.6480

**Hubert Kempf und Alfred Neuberger**, *Untersuchungen über den Einfluß der Probe-nahme auf den Stickstoffgehalt unlegierter Stähle*. Im Gegensatz zu anderen Arbeiten, die über eine N-Aufnahme einfacher C-Stähle bei mechan. Einw. berichten, ergaben die Unterr., daß bei der Herst. von Bohrspänen selbst bei Erwärmung prakt. kein N aufgenommen wird u. daß auch die Feinheit der Bohrspäne keinen Einfl. hierauf hat. (Arch. Eisenhüttenwes. 17. 5—9. Juli/Aug. 1943. Hamborn, August-Thyssen-Hütte A.-G., Metallurg. Abtlg.) 112.6480

**C. Stuart Dobson**, *Chemische und physikalische Überwachung von Anlagen zum Walzen und Tiefziehen*. Allg. Überblick über Aufgaben, Ausstattung u. Anordnung von chem. u. physikal. Betriebslaborr., Anstalten für angewandte u. reine Forschung u. der statist. Abteilung. (Metal Ind. [London] 63. 386—88. 17/12. 1943.) 271.6490

**Werner Lueg und Anton Pomp**, *Versuche zur Ermittlung und Vorausbestimmung der Ziehkraft beim Ziehen von Blankstahl*. Aus Versuchsergebnissen wird eine Ziehkraftformel abgeleitet, in der neben der BRINELL-Härte der Endquerschnitt u. die Querschnitt-abnahme des Ziehgutes als Bestimmungsgrößen erscheinen. Ein der Ziehkraftformel entsprechendes Nomogramm ist aufgestellt. (Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 27. 43—52. 1944.) 112.6490

**A. Slattenschek**, *Die Anwendung der Diffusionsgesetze für das Aufkohlen von Stählen*. Es wird gezeigt, wie die Aufkohlung der Stähle auf der Grundlage der Diffusionsgesetze durchgeführt werden kann u. welche Vorteile damit verbunden sind. (Härterei-Techn. Mitt. 1. 85—135. 1942; Stahl u. Eisen 63. 703—05. 23/9. 1943.) 112.6492

**Walter Hülbruch**, *Entkohlungsfreies Glühen von kohlenstoffreichen Stählen in Schutzgas*. Aus den mitgeteilten prakt. Erfahrungen über die Randentkohlung von C-reichen Stählen beim Glühen in zunderndem Gas, in geschlossenem Raum u. in Schutzgas wird gefolgert, daß bislang das sicherste Glühverf. zur Vermeidung einer Entkohlung das offene zundernde Glühen ist. Aber auch hierbei wird mit Sicherheit eine Entkohlung nicht vermieden; bes. Si-Stähle, z. B. Federstähle, entkohlen auch bei stark zunderndem Glühen. Auf die Nachteile des zundernden Glühens wird hingewiesen. Bei geschlossenem Glühen u. beim Schutzgasglühen entkohlt Schwarzwerkstoff wesentlich leichter als Blankwerkstoff. Als Ursache werden die Rk. des Zundersauerstoffs mit dem Schutzgas u. das dadurch gebildete CO<sub>2</sub>, bes. aber Wasserdampf angesehen, was durch Betriebsvers. an Stählen mit 1,2 (%) C, 0,3 Si, 0,4 Mn u. 1,5 Cr oder 0,7 W bestätigt wurde. Es wird ein neuer Weg zur Vermeidung einer Randentkohlung beim Glühen in nichtzunderndem Schutzgas gezeigt, bei dem der Sauerstoff des Zunders vor dem eigentlichen Glühen bei etwa 600° red. u. durch Gas-



spülung entfernt wird. Nach Entfernen des Zundersauerstoffs kann dann in Schutzgas zunder- u. entkohlungs frei gegläht werden. (Arch. Eisenhüttenwes. 17. 17—22. Juli/Aug. 1943.) 112.6492

**Anton Pomp und Alfred Krisch**, *Einsatzversuche mit mildwirkenden Pulvern*. Mit 2 mildwirkenden Einsatzpulvern aus Braunkohle („Dohundin“ u. „Pulver Nr. 100“) wurden Einsatzvers. an mehreren unlegierten u. legierten Stählen bei verschied. Behandlungstemp. u. -zeiten ausgeführt; die Wrkg. der Aufkohlung wurde durch Analyse der Randschichten, durch Härtemessungen u. auf metallograph. Wege untersucht. Die Verlängerung der Einsatzzeit auf das 3fache erwies sich von stärkerer Wrkg. auf die C-Aufnahme als die Erhöhung der Einsatztemp. um 40°. In gleicher Weise wurde die Steigerung der Härte an der Oberfläche u. in den äußersten Schichten beeinflusst. Die metallograph. Unters. ließ ungünstige Eigg. nicht erkennen. Für die Proben eines Stahles ergab sich etwa die gleiche Härte, wenn man Stellen mit gleichem C-Geh. gegenüberstellt. Die Ausbildung eines Carbidnetzwerkes wurde in keinem Fall beobachtet. (Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf 27. 139—52. 1944.) 112.6492

**Wilhelm Lohmann**, *Fortschritte in der Schweißtechnik im Jahre 1942*. Zusammenfassende Schriftumsübersicht, unterteilt nach Einfl. des Werkstoffes, Arbeitsverf., Prüfverf., Eigg. der Schweißung u. Brennschneiden. (Stahl u. Eisen 63. 865—67. 25/11.; 886—88. 2/12.; 903—04. 9/12. 1943.) 112.6506

**F. Clark**, *Die Sauerstoff-Acetylen-Schweißung*. Überblick. (Sheet Metal Ind. 20. 2161 bis 2169. Dez. 1944. British Oxygen Co., Ltd.) 112.6506

**R. Bushell**, *Die Buckel(Projektions)-Widerstandsschweißung*. Überblick. Die zu schweißenden Bleche u. Stäbe sollen aus Stählen mit niedrigen C-, S- u. P-Gehh. bestehen u. bevorzugt bis 0,15 (%) C, bis 0,04 S, bis 0,04 P u. bis 0,7 Mn enthalten. Geeignet sind Tiefziehstähle, ungeeignet Automatenstähle. (Sheet Metal Ind. 20. 1977—86. 1992. Nov.; 2170—72. Dez. 1944. Sciaky Electric Welding Machines, Ltd.) 112.6506

**H. Hauser**, *Das „Elin-Hafergut-Verfahren“ für das Lichtbogenschweißen dünner Bleche*. Inhaltsgleich mit der C. 1945. II. 408 ref. Arbeit. (Sheet Metal Ind. 20. 1987—90. Nov. 1944. Zürich-Oerlikon.) 112.6506

**M. L. Wood, J. Babin und O. B. Atkin**, *Punktschweißen einer Kupferlegierung*. Die Unters., die an einer Legierung mit 77 Cu, 1 Si u. 22 Zn ausgeführt wurden, zeigten, daß die Torsions-Scherprüfung geeignet ist, um Einflüsse durch Veränderungen in der Oberflächenbehandlung, der Größe, Form u. des Materials der Punktschweißelektrode u. geringe Schwankungen in der Legierungszus. auf die Festigkeit der Schweißverb. anzuzeigen. Aus zahlreichen Feingefügeunters. in Verb. mit Ergebnissen der Torsions-Scherprüfung ergibt sich, daß man allein aus dem Feingefüge ohne physikal. Prüfmeth. ein Urteil über die Festigkeit der Schweißverb. abgeben kann. (Weld. J. 20. 149—59. März 1941.) 271.6506

**Ernst Klosse**, *Stand und Aussichten des Lichtbogenschweißens von Magnesium-Gußlegierungen*. Nach einem Überblick über die wichtigsten Mg-Gußlegierungen u. ihre schweißtechn. wichtigsten Eigg. werden die Anforderungen an die Zusatzwerkstoffe u. die Flußmittel besprochen. Die einzelnen elektr. Schweißverf. werden behandelt. Die Lichtbogenschweißung mit dem Kohlelichtbogen kann mit u. ohne Vorwärmung vorgenommen werden. Die Warmschweißung nach dem *Arcatom*-Verf. wird in Sonderfällen bei sehr dicken Teilen angewendet. Auf die beim Schweißen auftretenden Fehler, wie Rißbildg. oder Salzausblähungen durch die Flußmittel, wird hingewiesen. Gegenmaßnahmen werden besprochen. (Elektroschweißung 15. 73—78. Juni 1944. Köthen.) 118.6506

**H. W. Neblett**, *Elektrolytisches Entzundern von Eisen*. Das zu entzundernde Walzgut durchläuft der Reihe nach vier H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Bäder. Das 1. Bad dient lediglich zur chem. Lockerung des Zunders, das 4. der Nachreinigung. Im 2. u. 3. Bad sind oberhalb u. unterhalb des durchlaufenden Walzgutes mehrere je elektr. parallel geschaltete Graphitelektroden angeordnet, die gleichmäßig mit Wechselstrom gespeist werden. Es sind Stromdichten von 100—150 Amp/sq.ft. (10,8—16 Amp/qdm) erforderlich bei 15—7 V je nach der Badzus. (Anreicherung mit FeSO<sub>4</sub>). Die Badtemp. beträgt ca. 190° F (88° C). Zur Isolation der Elektrodenzuführungen wird an Stelle oder über dem nicht beständigen Gummi ein Glasgewebeband verwendet, das mit einer synthet. Isolierverb. wie *Koro-seal* imprägniert ist. Die Führungsrollen für das Walzgut bestehen aus Kohle oder einer dichten, festen Verb. auf Harzbasis mit Asbestbindemittel. Für ihre Lager wird *Pyrex-glas* in einem Gehäuse aus dem gleichen Material wie die Rollen verwendet. (Electr. Engng. 60. 294—96. Juni 1941.) 122.6514

**H. Silman**, *Neuzeitliche galvanische Verfahren*. Es wird die Vernickelung von Zinkgüßteilen mit den vorbereitenden Arbeitsgängen des Polierens u. Reinigens beschrieben. Die Vernickelung kann entweder unmittelbar unter Verwendung eines geringen Zusatzes von  $\text{SeO}_2$  zum Nickelbad oder besser nach Unterkupferung erfolgen. Für beide Fälle werden geeignete Badrezepte mitgeteilt; auf die verschied. Fehler beim Elektroplattieren u. ihre Ursachen wird hingewiesen; ferner wird ein Überblick über Glanznickelbäder gegeben. (Sheet Metal Ind. 20. 2125—35. Dez. 1944.) 116.6520

**H. Silman**, *Die Verwendung von Netzmitteln beim Galvanisieren und verwandten Prozessen*. Inhaltsgleich mit der C. 1945. II. 1546 ref. Arbeit. (Metal Ind. [London] 65. 298 bis 300. 10/11. 1944.) 118.6516

**C. Struyk und A. E. Carlson**, *Galvanische KupfERNiederschläge*. Die Vorteile der Cu-Fluorborat-Elektrolyte gegenüber den  $\text{CuSO}_4$ -Elektrolyten werden beschrieben. Sie bestehen in der Anwendung höherer Stromdichten u. in der Abscheidung glatter, weicher u. leicht auf Hochglanz polierfähiger Niederschläge. Die Elektrolyte können in hoher Konz. verwendet werden, ohne daß die Ausscheidung von Salzkristallen zu befürchten ist. Für die Cu-Bäder werden folgende Zuss. angegeben: 224 g  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ /l (30 oz./gal.) entsprechend 60 g Cu/l (8 oz./gal.) mit einem  $p_H$ -Wert von 1,2—1,7. Temp. 80—170° F (27—77° C), Stromdichte 150—250 Amp/sq.ft. (16—27 Amp/qdm); hochkonz. Bäder enthalten 448 g  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ /l (60 oz./gal.) entsprechend 120 g Cu/l (16 oz./gal.) mit einem  $p_H$ -Wert von 0,6. Temp. 80—170° F, Stromdichte 300—350 Amp/sq.ft. (32 bis 38 Amp/qdm). Die  $p_H$ -Konz. wird durch Zusatz von  $\text{CuCO}_3$  oder  $\text{HBF}_4$  eingestellt. Die Einflüsse von Temp., Konz. u. Zusatzstoffen des Elektrolyten auf Stromdichte u. Eigg. der Ndd. sind in Tabellen wiedergegeben. (Metal Ind. [London] 69. 348—52. 25/10. 1946.) 118.6516

**F. Taylor**, *Elektrolytisch oxydiertes Aluminium*. Überblick über das anod. Oxydieren von Al nach dem BENGOUGH-STUART-Verf. mit Chromsäure u. nach dem Schwefelsäure-Verf. sowie die Nachbehandlung, das Färben u. die Eigg. der Oxydschicht. Hingewiesen wird dabei auch auf die Verwendung der Oxydschichten beim Galvanisieren von Al, das als „*Travers*“-Verf. bezeichnet wird. Bei diesem Verf. eignet sich für die Bldg. der Oxydschicht als Elektrolyt am besten Oxalsäure. Vor dem galvan. Überziehen mit Metallen, bes. mit Ni, muß die Oxydschicht durch Chemicalien, die Al lösen, z. B. mit NaCN oder HF, modifiziert werden. Schließlich wird auch das anod. Polieren (Glänzen) erwähnt. Beim „*Alzak*“-Verf. werden zum Glänzen saure Elektrolyte, z. B. Perchlorsäure oder Chromsäure, mit Zusatz von HF oder anderen F-Verbb. verwendet. Beim „*Brytal*“-Verf. wird die Behandlung in einer alkal. Na-Carbonat-Phosphat-Lsg. u. anschließend in einer  $\text{NaHSO}_4$ -Lsg. durchgeführt. (Metal Ind. [London] 65. 290—93. 10/11. 1944.) 118.6530

**Frederick Alton**, *Korrosion von Stahl durch Quecksilberdampf*. An stählernen Gefäßen, in denen Hg-Dampf für Wärmeübertragungszwecke erzeugt wird, wurde beobachtet, daß der Dampf das Metall in merkbarer Menge löst, u. zwar 2,5 $\frac{1}{100}$  jährlich bei einer Arbeitstemp. von 942° F (505° C). Eine Zunahme dieser Temp. um 180° F (100° C) verfünffacht die Menge des gelösten Stahls. Durch Änderungen in der Stahlzus. konnte die Korrosion nicht wesentlich verringert werden. Sehr erfolgreich waren jedoch geringe Zusätze von verschied. Metallen zum Hg, z. B. von Na, Mg, Sn, Pb, Ag, Ti oder Zr, oder von Gemischen dieser Elemente. Diese Zusätze zeigen außerdem noch den Vorteil, daß das damit versehene Hg die Gefäßwände besser benetzt u. somit auch eine bessere Wärmeübertragung herbeiführt als reines Hg. Am vorteilhaftesten erwies sich ein Zusatz von Na + Ti, wobei die gute Wrkg. wahrscheinlich auf die Red. der Metalloxyde durch Na zurückzuführen ist. Es entsteht hierbei jedoch der Nachteil, daß sich als Reaktionsprod. leicht große, sehr harte Klumpen von Na-Ferrit,  $\text{NaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , bilden, die die Apparaturen verstopfen u. nur schwer zu entfernen sind. In großen Hg-Dampf-Erzeugern verwendet man deshalb am besten einen Zusatz von Mg + Ti zum Hg; als Reaktionsprod. entstehen dann nur die Oxyde von Mg u. Fe in Form feiner Pulver. Die Menge des Zusatzes beträgt z. B. bei Na 100 Teile auf 1 Million Teile Hg; man benutzt dazu Na-Amalgam. Zusätzlich wird noch durch möglichst gute Abdichtung der App. für einen möglichst geringen Geh. an O innerhalb derselben gesorgt. (Engng. Boiler House Rev. 57. 234—37. 245. Sept. 1943.) 121.6538

**N. D. Tomaschow**, *Beherrschende Faktoren im Korrosionsprozeß*. Vf. untersucht an Hand von Polarisationkurven den Einfl. der Einzelstufen des Korrosionsprozesses auf den Gesamtprozeß u. führt als Maß dieses Einfl. den Widerstand jeder Stufe ein, der bei gleicher Stromdichte durch den jeweiligen Potentialabfall gegeben ist. Vf. unterscheidet je nach dem den Gesamtverlauf beherrschenden Einzelprozeß 5 typ. Fälle: 1. Die Sauerstoffionisation an der Kathode ist bestimmend für den Gesamtverlauf; 2. die Diffusion



des Sauerstoffs beherrscht den Kathodenprozeß u. damit den Gesamtverlauf; 3. anod. u. kathod. Erscheinungen beeinflussen den Gesamtprozeß gleichermaßen; 4. die Depolarisation des Wasserstoffs ist bestimmend für den Gesamtvorgang, u. 5. der OHMsche Widerstand hat, eventuell neben der Kathodenrk., einen vorherrschenden Einfl. auf den Verlauf des Gesamtprozesses. An Hand eines Korrosionsdiagrammes wird ein Weg zur Berechnung der relativen Größe der einzelnen Faktoren angegeben. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52. 785—88. 30/7. 1946. Korrosionslabor. des Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 211.6440

**P. Chevenard, X. Waché und R. De La Tullaye**, *Untersuchung der trockenen Korrosion der Metalle mit der Thermowaage*. Zur Unters. der Bldg. des Oxydhäutchens auf nichtoxydierenden Legierungen wurde eine auch im Betriebslabor. brauchbare, selbstregistrierende Thermowaage konstruiert, um die Gewichtsänderungen der in einer Gasatmosphäre von konstantem Druck u. konstanter Zus. erhitzten Proben über mehrere Tage lückenlos zu verfolgen. Die Proben wurden von oben durch einen elektr. Widerstandsofen erhitzt, dessen thermostat. Regelung die Temp. bis zu 1100° innerhalb eines Grades konstant hielt. Die Anordnung wurde durch Verfolgung der Oxydation des Ni geprüft, die gute Übereinstimmung mit den Arbeiten von PILLING-BEDWORTH u. KRUPKOWSKI ergab. Eine Unters. der Oxydation von Fe—Ni—Cr-Legierungen zeigte, daß diese von Anfang an mit einem Schutzhäutchen bedeckt sind, das beim Erhitzen in Luft der weiteren Oxydation Widerstand bietet, der um so schneller überwunden wird, je höher die Temp. ist. Auf Ni-reichen u. Cr-armen Legierungen entsteht sodann ein endgültiges Oxydhäutchen, das für O<sub>2</sub> ziemlich durchlässig ist, so daß die Gewichtszunahme—Zeit-Kurven weiterhin parabol. ansteigen, während das auf Cr-reichen Legierungen sich bildende Häutchen bald fast undurchlässig wird. Außerdem beeinflussen die Bearbeitung der Oberfläche u. die Art des Erhitzens stark den Verlauf der trockenen Oxydation, wofür drei Beispiele gegeben werden. (Métaux Corrosion Usure 18. 121—27. Juli 1943.) 129.6540

**Josef Dornauf**, Frankfurt a/M., Alien Property Custodian, *Schmelzen von Metallen*. Während das geschmolzene Metall aus dem Schmelztiegel in die Form gelangt, wird es in beiden Vorrichtungen einem Druck von wenigstens 5 at unterworfen. (A. P. 2 310 766 vom 17/10. 1939, ausg. 9/2. 1943. D. Prior. 7/12. 1938.) 813.6383

**Xarifa Bean**, Yellow Springs, Ohio, V. St. A., *Herstellung von Gießformen für Metallguß*. Die Formmasse besteht aus einem Gipsbrei, dem KOH und feinverteilter S, und zwar 0,25—2 bzw. 2 Gew.-% des CaSO<sub>4</sub>-Geh. sowie Metaphosphorsäure im Verhältnis 1:10 zum KOH-Geh. zugesetzt sind. Nach Herst. eines Modellabdruckes wird die lufttrockene Formoberfläche mit einer schwachen Lsg. eines Alkalisilicates u. danach mit einer Lsg. von einigen % Cadmiumchlorid imprägniert. Hierauf wird die Form in Wasserdampf mit 0,7—2 atü erhitzt u. anschließend in feuchter Atmosphäre abgekühlt bis zur Bldg. der gewünschten oolith. Struktur, um schließlich in einem Gasstrom bei 140—200° getrocknet zu werden. (A. P. 2 391 855 vom 9/8. 1941, ausg. 25/12. 1945.) 835.6383

**General Electric Co.**, übert. von: **Louis Navias**, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Gußformmasse*. Feiner Silicasand wird mit etwa 5% eines Erdalkalioxyds, z. B. Magnesia, vermischt u. mit einer Lsg. von Phosphorpentoxyd in gesätt. aliphat. Alkohol mit nicht mehr als 5 Kohlenstoffatomen versetzt. (A. P. 2 383 812 vom 9/9. 1942, ausg. 28/8. 1945.) 835.6383

**Titanium Alloy Mfg. Co.**, New York, übert. von: **Donald S. Hake und Wilbur G. Wellings**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Masse für Gußformen und Kerne* besteht aus 100 (Teilen) körnigen hitzebeständigen Zr oder einer Zr-Verb. u. 1—50 körnigen Kokses. Dieser M. kann noch 0,1—0,75 Kernöl (z. B. Leinöl) zugesetzt werden. — Die M. ist in ihrer Zus. beständig u. kann verschickt werden, ohne sich zu entmischen. (A. P. 2 304 751 vom 24/4. 1941, ausg. 8/12. 1942.) 835.6383

**Connor B. Shanley**, Kirkwood, Mo., V. St. A., *Formsandmischung*. Die Mischung besteht aus 80(%) hochhitzebeständigem Sand, 12 Bentonit, 4 Pech u. 4 Steinkohle. Bentonit, Pech u. Steinkohle werden dem Sand in Pulverform zugesetzt. Ein ca. 4% ig. Wasserzusatz ergibt eine ausreichende Plastizität der Mischung. (A. P. 2 348 155 vom 30/11. 1942, ausg. 2/5. 1944.) 835.6383

**Max Paschke**, Deutschland, *Desoxydation von Stahlbädern*. Mit Hilfe von nicht oxydierenden, N<sub>2</sub>-armen, z. B. reduzierenden, Gasen mit bis 82% CO werden Stoffe, die hauptsächlich aus Alkalien, Fluoriden, SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. TiO<sub>2</sub> bestehen, in das Stahlbad eingeblasen. Die Desoxydation wird um so vollständiger, je niedriger der F. der entstehenden Schlacke ist. Über der Oberfläche des Stahlbades kann man eine O<sub>2</sub>- u. N<sub>2</sub>-arme Gasatmosphäre schaffen. (F. P. 897 477 vom 24/8. 1943, ausg. 22/3. 1945. D. Prior. 18/7. 1942.) 802.6409

**Minerals and Metals Corp.**, übers. von: **Herman A. Brassert**, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung manganhaltiger Stahldeoxydationsmittel*. Ein pulverförmig zerkleinertes oxyd. Mn-Erz wird in einem Ofen unterhalb seiner Schmelztemp. reduziert. Das noch heiße bzw. nochmals erhitzte red. Pulver wird in nichtoxydierender Atmosphäre zu Preßlingen brikettiert. Diese werden, ebenfalls in nichtoxydierender Atmosphäre, höher erhitzt, bis ihre Oberfläche zu schmelzen beginnt u. eine glasurartige Schutzhülle bildet, die den Luftzutritt in das Brikett verhindert. Dieser Warmbehandlung folgt ein weiterer Preßvorgang, um die Preßlinge so weit zu verdichten, daß sie spezif. schwerer sind als das zu deoxydierende Stahlbad. Vor der ersten Verpressung des red. Pulvers kann diesem ein Flußmittel, z. B. Soda oder Flußspat, sowie ein Bindemittel, z. B. Natriumsilicat, zugesetzt werden. Die so erhaltenen Deoxydationsbriketts sind frei von Kohlenstoff u. a. schädlichen Verunreinigungen. (A. P. 2 291 685 vom 7/2. 1940, ausg. 4/8. 1942.) 835.6409

**United States Steel Corp.**, Delaware, übers. von: **Harold J. Elmendorf**, West Boylston, Mass., V. St. A., *Vergüten von Stahl*. Durch Glühen austenit. gemachter Stahl mit z. B. 0,78 (%) C, 0,58 Mn u. 0,146 Si wird zunächst in einem Bad konstanter Temp. (ca. 315° C) abgeschreckt u. so lange gehalten, bis er durch einen Teilerfall des Austenits eine 25 bis 75%ig. bainit. Struktur angenommen hat. Danach wird der Stahl in einem zweiten Salzbad unter dieser Temperaturgrenze abgeschreckt, um den restlichen Austenit in Martensit überzuführen. Dieser wird durch Anlassen der Härte des Bainits angeglichen. Ein nach dieser Vergütung zu 75% bainit. u. zu 25% martensit. Stahl besitzt im Vgl. zu rein bainit. Stahl etwa die gleiche Schlagfestigkeit u. Dehnbarkeit, jedoch eine wesens lich größere Zugfestigkeit. (A. P. 2 299 685 vom 8/5. 1941, ausg. 20/10. 1942.) 835.6409

**United States Steel Corp.**, Delaware, übers. von: **Raymond A. Grange**, Jersey City, N. J., V. St. A., *Wärmebehandlung von Stählen*. Zwecks Erhöhung der Querbiegefestigkeit wird warmverformter Stahl mit flachen, bandartig gruppierten nichtmetall. u. nichtkohlenstoffhaltigen Einschlüssen bei 1900—2300° F (1040—1260° C) so lange, z. B. 20 Stdn., geglüht, bis diese Einschlüsse sich zu einzelnen unverbundenen kugelnähnlichen Körpern umgeformt haben. Die Glühbehandlung wird zur Vermeidung der Oxydation u. Entkohlung des Stahles zweckmäßig in Muffeln oder gasdichten Behältern durchgeführt. (A. P. 2 335 506 vom 5/12. 1942, ausg. 30/11. 1943.) 835.6409

**Bell Telephone Laboratories, Incorp.**, New York, übers. von: **George Hecht**, Astoria, N. Y., V. St. A., *Wärmebehandlung von Stimmgabeln* mit negativem Temperaturkoeff. aus Mo-Ni-Stählen. Die Stimmgabeln werden langsam auf ca. 950° C im Vakuum erhitzt, ca. 3 Stdn. auf dieser Temp. gehalten u. allmählich auf Raumtemp. abgekühlt. Diese gegebenenfalls mehrmals zu wiederholende Behandlung bewirkt eine positive Änderung des Temperaturkoeffizienten. (A. P. 2 342 274 vom 28/3. 1941, ausg. 22/2. 1944.) 835.6409

**Rustless Iron and Steel Corp.**, Baltimore, übers. von: **Vsevolod Nicholas Krivobok** Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Austenitischer rostfreier Stahl*. Der Stahl nach A. P. 2 306 662 enthält 10—25 (%) Cr, 7—15 Ni, 1—5 Mo, 0,5—5 Co, 0,5—3 Si oder Al, 0,3—0,4 C, Rest Fe. Der Stahl ist fest, zäh u. bildsam, er kann warm u. kalt geschmiedet u. gewalzt, dann mechan. bearbeitet u. geschweißt werden. Verwendungszwecke: Gegenstände, die bei hohen Temp. beständig sein müssen, z. B. Ventile für Verbrennungsmotore, Auspuffrohre u. a. Maschinenteile, die hohe Festigkeit, Zähigkeit, Korrosionsbeständigkeit u. Widerstandsfähigkeit gegen Stoß bei hohen Temp. erfordern. Nach A. P. 2 306 886 enthält der Stahl 10—25 Cr, 7—15 Ni, 0,3—0,4 C, 2,5—3,5 Mo u. 2,5—3,5 Cu. Der Stahl ist widerstandsfähig gegen Korrosion u. Hitze; er kann warm u. kalt gewalzt u. bearbeitet u. zu Dampfkesseln, Kondensatoren, Ölcrackinganlagen, auch bei Einw. S-haltiger Gase u. Dämpfe, verwendet werden. (A. PP. 2 306 662 vom 20/1. 1934, ausg. 29/12. 1942, u. 2 306 886 vom 19/10. 1937, ausg. 29/12. 1942. D. u. F. Prior. 17/1. 1935.) 802.6411

**Alloy Casting Institute of New York**, übers. von: **Robert S. Peoples** und **Henry A. Holden Pray**, Columbus, O., V. St. A., *Wismuthhaltiger rostfreier Stahl*. Zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit u. zur Verbesserung der Bearbeitbarkeit erhalten austenit. Cr-Ni- sowie Mn-Stähle einen Zusatz von 0,02—1 (%), vorzugsweise 0,1—0,6 Bi. Die Festigkeit erfährt dadurch keine wesentliche Änderung. Die Stähle enthalten z. B. 0,12 C, 0,82 Mn, 1,14 Si, 0,02 S, 0,01 P, 18,5 Cr, 8,1 Ni u. 0,12 Bi oder 0,12 C, 0,83 Mn, 1,16 Si, 0,02 S, 0,01 P, 26,6 Cr, 12,6 Ni u. 0,37 Bi oder 1,1 C, 14 Mn, 0,4 Si, 0,02 S, 0,02 P u. 0,2 Bi. (A. P. 2 273 731 vom 17/1. 1940, ausg. 17/2. 1942.) 802.6411

**Clifford P. Larrabee**, Vandergrift, Pa., V. St. A., *Gegen Korrosion durch Schwefelwasserstoff beständiger Stahl*. Behälter, die erhöhte Korrosionsbeständigkeit gegen H<sub>2</sub>S-



Dämpfe aufweisen sollen, werden aus einem Stahl hergestellt, der 0,05—1,05 (%) C, 0,25—1,2 Mn, höchstens 0,055 S, höchstens 0,2 P u. 0,5—1,5 As enthält. Der Stahl kann ferner bis 5 Cr oder Ni enthalten, jedoch soll der Geh. an dem einen der beiden Elemente 0,25 nicht übersteigen, wenn beide vorhanden sind. (A. P. 2 347 916 vom 3/12. 1942, ausg. 2/5. 1944.) 802.6411

**Electro Metallurgical Co.**, übert. von: Russell Franks, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Austenitische Chrom-Nickel-Eisen-Gußlegierungen* enthalten 10—30 (%) Cr, 5—25 Ni, bis 5 mindestens eines Ferritbildners aus der Gruppe Ti, Nb u. Mo, 0,01—0,5 C, 0,01—0,5 N, 2—6 Mn zur Erhöhung der Dehnbarkeit bei erhöhten Temperaturen. Als Beispiele sind Stähle genannt mit 25 Cr, 11—12 Ni, 0,3 C, 2 Mo, 0,2 N u. 4 Mn bzw. mit 18 Cr, 9 Ni, 0,1 C, 0,7 Nb u. 1,5 Mn. Gußstücke aus diesen Legierungen besitzen gute Dehnbarkeit u. Bruchfestigkeit bei hohen Temperaturen. (A. P. 2 256 614 vom 7/6. 1940, ausg. 23/9. 1941.) 802.6411

**Soc. An. de Commentry Fourchambault & Decazeville**, Frankreich, *Erhöhung der Warmfestigkeit austenitischer, Nickel und Chrom enthaltender Legierungen*. Fe-, Ni- oder Ni-Co-Legierungen mit bis 0,5 (%) C, bis 2 Si, bis 2 Mn, 8—80 Ni (oder Ni+Co), 10 bis 36 Cr, 0—5 Mo, 0—5 W, 0—3 V, 0—3 Al, 0—3 Ti wird bis 0,2 N zugefügt. Hierdurch wird die Warmfestigkeit beträchtlich erhöht. Die Legierungen können zur Herst. von Schaufeln für Dampf- u. Gasturbinen, Ventilen für Verbrennungsmotore u. Gasleitungen der chem. Industrie, die unter Druck u. erhöhter Temp. stehen, verwendet werden. — Schaubilder. (F. P. 908 191 vom 16/6. 1944, ausg. 2/4. 1946.) 802.6411

**John Mitchell**, Chicago, Ill., V. St. A., *Kupfer-Nickel-Molybdän-Stahl* enthält 0,1—0,3 (%) C, 0,4—1 Mn, 0,5—1,25 Cu, 1,5—3,5 Ni u. 0,2—0,5 Mo. Bes. geeignet ist ein Stahl mit 0,08 C, 0,32 Mn, 0,24 Si, 0,04 P, 0,015 S, 3,2 Ni, 1,15 Cu u. 0,28 Mo. Die Stähle werden normalisiert u. gealtert durch Erhitzen über den  $Ac_3$ -Punkt, Abkühlen an der Luft auf 700° F (371° C) oder weniger, erneutes Erhitzen auf 825—1200° F (440 bis 650° C) u. Abkühlen an der Luft. Die Stähle sind sehr korrosionsbeständig, bes. gegen Salzwasser,  $H_2S$  u. Mineralsäuren bei gleichzeitiger Beanspruchung auf Zug, Druck, Torsion oder Biegung. Sie können daher für Ketten oder für Saugrohrgestänge für Ölbohrungen verwendet werden. (A. P. 2 319 250 vom 17/7. 1941, ausg. 18/5. 1943.) 802.6411

**Everard Tuxford Digby**, übert. von: William Pollard Digby, London, England, *Kupfer-Chrom-Stahl* enthält 5—20 (%) Cu, 10—19 Cr u. weniger als 0,3 C. Bes. geeignet sind Stähle mit 8—10 Cu, 10—19 Cr u. unter 0,12 C. Sie haben bei langsamer Abkühlung ein fein dendrit. Gefüge u. wenn die mechan. Bearbeitung in der gleichen Richtung durchgeführt wird, kann das dendrit. Gefüge im Enderzeugnis erhalten bleiben, das dann eine feinfaserige Struktur besitzt mit langen Kristallen oder Fasern, die parallel zueinander in der Walzrichtung angeordnet sind. Nach dem Vorblocken bei 850° wird der Knüppel auf 900—1050° erwärmt für die weitere Bearbeitung zu einer Kurbelwelle oder zum Auswalzen in Stäbe oder Bleche. Darauf folgt eine Glühbehandlung bei 750—970°, z. B. bei 910° für Stähle mit 15 Cr u. 8—10 Cu. Das Enderzeugnis wird wieder erhitzt, z. B. Stähle mit 15 Cr u. 10 Cu auf 500°, u. dann entweder in W. abgeschreckt oder an Luft gekühlt. (A. P. 2 319 538 vom 28/6. 1937, ausg. 18/5. 1943.) 802.6411

**Roy Barnard McCauley**, Chicago Heights, Ill., V. St. A., *Phosphorhaltige Legierungen* bestehen aus 29—75 (%) Fe, 8—25 P, einem die Versprödung verhindernden Metall der Gruppe Ni, Co, Cu, Mo u. W in Höhe von 5—25 u. einem kornerverfeinernden Metall, wie Sn, Mn, Mo, W u. V im Betrage von 1—19. Beispiel: 75 Fe, 8 P, 10 Mo, 5 W u. 2 V. Diese Legierung ist chem. widerstandsfähig, zäh u. nicht spröde. Eine nur ein die physikal. Eigg. der P-haltigen Legierung verbesserndes Element enthaltende Legierung mit 40 Fe, 45 Ni, u. 15 P ist bes. beständig gegen  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  u. HCl. Die Legierungen werden verwendet für Behälter, Leitungen, Werkzeuge u. Maschinenteile, die mit konz. Säuren oder Alkalien in Berührung kommen. (A. P. 2 261 174 vom 17/2. 1939, ausg. 4/11. 1941.) 802.6411

**Titanium Alloy Mfg. Co.**, New York, übert. von: George F. Comstock, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Phosphor und Titan enthaltender Stahl* besteht aus 0,06 bis 0,12 (%) C, 0,08—0,2 P, 0,2—0,7 Ti, 0,1—0,3 Si, 0,3—1,5 Mn, bis 1,2 Cu u. Rest Fe. Bes. geeignet sind Stähle mit 0,08—0,11 C, 0,1—0,16 P, 0,4—0,6 Ti, 0,15—0,25 Si, 0,85—1,25 Mn u. 0,45—0,6 Cu. Die Legierungen besitzen hohe Korrosionsbeständigkeit, eine Streckgrenze von mindestens 50000 lbs./sq. in. (ca. 100 kg/qmm) nach Luftabkühlen von 1650° F (ca. 900° C), hohe Zugfestigkeit, Dehnbarkeit u. Schlagfestigkeit nach Abschrecken von 2000° F (1093° C) in Wasser. (A. P. 2 280 796 vom 18/12. 1940, ausg. 28/4. 1942.) 802.6411

**Hartford National Bank and Trust Co., Hartford, Conn., V. St. A.,** übert. von: **Jacob Louis Snoek**, Eindhoven, Holland, *Herstellung eines magnetischen Werkstoffes* mit konstanter Permeabilität u. geringen Hystereseverlusten. Eine homogene Fe-Ni-Legierung mit ca. je 50% Fe u. Ni, weniger als 0,01% P u. ca. 0,2—0,5% Ca wird von ca. 5 mm Dicke ohne Zwischenglühung auf ca. 110 Mikron kaltgewalzt, dann durch Glühen bei 1100° C rekryst., schließlich durch einen zweiten Kaltwalzstich auf ca. 60 Mikron reduziert. An Stelle des Ca-Geh. kann auch ein Ca-Si- oder Ca-Al-Geh. treten. (A. P. 2 271 040 vom 1/5. 1940, ausg. 27/1. 1942. D. Prior. 11/4. 1939.) 835.6411

**American Rolling Mill Co., Middletown,** übert. von: **Victor W. Carpenter**, Franklin, O., V. St. A. *Herstellung eines hochpermeablen Si-Stahles.* Ein Stahl mit 1—4(%) Si, 0,1—0,15 Mn u. 0,02—0,03 C wird bis zur 3—6fachen Enddicke warmgewalzt, danach auf Enddicke kaltgewalzt, anschließend bei 1300—2200° F (704—1204° C) geglüht u. langsam abgekühlt. Die besten magnet. Eig. ergibt die Kistenglühung. Die Glühtemp. ist abhängig vom Si-Geh. des Stahles u. beträgt bei 1 Si ca. 1300° F (704° C), bei 3 Si 2000—2100° F (1093—1150° C), die Glühzeit 2—12 Stdn. — Die durch die kombinierte Walz- u. Glühbehandlung erzielte Kristallorientierung innerhalb des Stahles ergibt in der Hauptrichtung sehr hohe Permeabilitätswerte bei geringen Kern- u. Hystereseverlusten. (A. P. 2 287 466 vom 5/12. 1939, ausg. 23/6. 1942.) 835.6411

**Allegheny Ludlum Steel Corp.,** übert. von: **Enrique G. Touceda** und **Ralph P. De Vries**, Albany, N. Y., V. St. A., *Berylliumhaltiger Werkzeugstahl* enthält 0,1—3(%) C, 0,5 bis 14 Cr, 0,75—3,5 Mn, 0,5—3 Mo, 0,25—2,5 Cu, 0,1—1 Co, 0,15—2 Si u. 0,05—0,3 Be. Infolge des Be-Geh. kann der Stahl von 1450—1550° F (788—843° C) durch Abkühlen an der Luft auf über 600 Brinell u. 60 Rc gehärtet werden. Beträgt der C-Geh. nur etwa 0,1—0,6, so kann der Stahl an der Oberfläche bis zu 1 C aufgekocht u. dann von etwa 1450° F (788° C) an der Luft gehärtet werden. Diese Stähle behalten ihre Härte bei wesentlich höherer Anlaßtemp. als die gewöhnlichen Einsatzstähle. Ihre Härte entspricht der nitrierter Stähle u. nimmt bis zu einer Anlaßtemp. von 700° nicht merklich ab. Die Stähle können vorteilhaft zur Herst. dünnwandiger Gegenstände, Cylinder für Automobile u. Flugzeuge u. dgl. verwendet werden. Sind die Wandstärken sehr gering, so sollen die Gehh. an den Legierungselementen unterhalb der oberen Grenzen liegen. Die Härtung kann in Öl stattfinden. (A. P. 2 382 680 vom 28/7. 1942, ausg. 14 8. 1945.) 802.6411

**Ferror Steel Corp., Luxemburg,** übert. von: **Leo Klüger**, Wien, *Gußlegierung für Schneidwerkzeuge* enthält bis 1,5(%) C, 1—3 Co, 6—10 Cr, 0,5—1 Mo, 1—4 W, 0,5 Mn u. gegebenenfalls 0,5 V. Die Gehh. an W, Mo, Co, Mn, V u. C betragen zusammen mehr als 60% des Cr-Gehaltes Z. B. enthalten die Stähle 6 Cr, 1,8 W, 0,6 Mo u. 1,2 Co bzw. 10 Cr, 4 W, 0,5 Mo, 3 Co, 0,5 Mn u. 0,5 V. Die Stähle werden bei 900° gehärtet. (A. P. 2 261 851 vom 31/10. 1938, ausg. 4/11. 1941. D. Prior. 3/11. 1937.) 802.6411

**Jacob Trantin, jr., Youngstown, O., V. St. A.,** *Stahl für Führungsschuhe und Walzwerksstopfen* enthält 1,1—1,5(%) C, 13,5—18 Cr, 1,5—3,5 Co, 0,5—1,5 Cu, bis 3 Mo, 0,5—1,25 Mn u. 0,5—1,25 Si. Bes. geeignet ist ein Stahl mit 1,37 C, 15,82 Cr, 3,48 Co, 1,09 Cu, 0,86 Mo, 0,67 Mn u. 0,54 Si. Die Stähle sind sehr verschleißfest u. frei von Kratzern u. Schuppen. Die daraus hergestellten Gegenstände werden zur Beseitigung der Gußspannung bei 1600° F (871° C) geglüht u. schnell abgekühlt. Sie können ein zweites Mal auf 1600° F erhitzt u. anschließend einer unterbrochenen Abschreckung unterworfen werden. (A. P. 2 359 692 vom 1/11. 1943, ausg. 3/10. 1944.) 802.6411

**Carpenter Steel Co., Reading, Pa., und Norma-Hoffmann Bearings Corp., Stamford, Conn.,** übert. von: **Frank L. Wright**, Stamford, Conn., und **George V. Luerssen**, Mühlenberg Park, Pa., V. St. A., *Stahl für Walzlager* enthält 0,8—1,2(%) C, 1,5—4 Cr, 1—3 Mn, > 1,5 u. bis 3 Si, 5—10 Cr + Mn + Si. Bes. geeignet ist ein Stahl mit 0,85 C, 1,75 Cr, 1,75 Mn u. 2 Si. Der Stahl wird zunächst von 1500—1650° F (816—900° C) an der Luft gekühlt, bis auf 1200° F (650° C) u. dann von dieser Temp. in Öl abgeschreckt. Die verzögerte Luft-Öl-Abschreckung gestattet die Verwendung einer einzigen Legierung für verschied. Querschnittsformen von 1/2—5 in. (12,7—152 mm) Wandstärke. Die Zunderbildung ist äußerst gering. Auch bei starken Beanspruchungen ist die Lebensdauer der Lager groß. — Zeichnung. (A. P. 2 325 088 vom 4/11. 1939, ausg. 27/7. 1943.) 802.6411

\* **Norske Aktieselskab for Elektrokemisk Industri, Elektroden für Schmelzelektrolysen.** Zum Schutz von Kohlelektroden gegen Oberflächenoxydation bei Schmelzelektrolysen werden diese mit einer Schicht eines anorgan. Materials überzogen, das bei einer Temp. sintert, die niedriger ist als die Temp., bei der die Elektrode benutzt wird. Bei der elektrotherm. Gewinnung von Al u. Mg benutzt man vorzugsweise Überzüge aus den Oxyden u. Fluoriden von Mg u. Al, ebenso sind verschied. Arten von Hochofenschlacken dazu geeignet. (N. P. 68 822, ausg. 29/1. 1945.) 805.6443



\* **E. I. du Pont de Nemours & Co., Metallpulver.** Blättrige Pulver aus Cu oder Cu-Legierungen, die sich durch hohen Glanz u. Beständigkeit gegen das Anlaufen auszeichnen, werden hergestellt durch Polieren der Pulver in Ggw. einer kleinen Menge eines teilweise polymerisierten Harnstoff- $\text{CH}_2\text{O}$ -Harzes, das in einem flüchtigen Lösungsm., bes. einem niedrigeren aliphat. Alkohol gelöst ist. (E. P. 558 107, ausg. 21/12. 1943.) 820.6475

\* **Minerals and Metals Corp. und Arthur H. Stevens, Herstellen und Verfestigen von Metallen und Legierungen in Pulverform.** Das feinzerteilte konz. Erz wird bei einer Temp., die unterhalb der Schmelz- u. Sinterungstemp. des zu gewinnenden Metalls liegt, unmittelbar reduziert. Das von dem Reduktionsvorgang noch heiße Metallpulver wird in einem Schutzgas zu einer sich selbst tragenden M. komprimiert. (E. P. 557 868, ausg. 9/12. 1943.) 820.6475

\* **G. A. Meerson, Hartmetalle.** Zu der Ausgangsmischung von W u. Ti zwecks Herst. eines komplexen Carbids (W<sub>2</sub>TiC) wird das Hilfsmetall, Co oder Ni, in einer Menge entsprechend weniger als der Hälfte seines Geh. in der Endlegierung zugesetzt. Diese Mischung wird in einem C-Behälter auf 1700—2400° erhitzt. Das Prod. wird auf eine Korngröße nicht über 5  $\mu$  gemahlen. Zu diesem Pulver wird das übrigbleibende W u. Hilfsmetall zugefügt, u. dann wird die Mischung in der für die Hartmetallherst. üblichen Weise behandelt. (Russ. P. 65 067, ausg. 31/8. 1945.) 802.6477

**Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: John Happel, Brooklyn, und Wayne A. Howard, Manhasset, N. Y., V. St. A., Härteverfahren für Metalle.** Auf die glühende Metalloberfläche wird ein inerte fl. KW-stoff oder eine andere inerte, möglichst organ. Fl. aufgespritzt, die bei einer Temp. unterhalb der Abschrecktemp. des Metalles verdampft. Der durch das Verdampfen dieses Härtemittels bedingte Wärmeentzug bewirkt eine schnelle Abkühlung des Metalles, während die hierbei entstehenden inerten Dämpfe als Schutzgasatmosphäre die Bldg. einer blanken Metalloberfläche begünstigen. Das Härtemittel kann gleichzeitig Träger eines Stoffes zur Bldg. eines Schutzfilmes gegen Rosten oder Verfärbung der Metalloberfläche sein oder auch als Lösungsm. für mineral. Schmieröle, die als Oberflächenschutz oder für die Weiterverarbeitung des Metalles erforderlich sind, dienen. Bes. geeignete Härtemittel dieser Art sind leichte aliphat. KW-stoffe, wie Pentan u. Propan. (A. P. 2 288 803 vom 10/10. 1941, ausg. 7/7. 1942.) 835.6493

**Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Harold Bradley, Frodsham, England, Erhitzungsbad für hochgekohlte Stähle** setzt sich zusammen aus 1—10 (Gewichts-%) Alkalicyanid, 60—75% Alkalicarbonat u. einem Rest aus mindestens einem Alkali- oder Erdalkalichlorid. Als Alkalicarbonat wird  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bevorzugt, während der Chloridanteil vorzugsweise durch zwei oder mehr der Chloride des Na, K, Ba oder Ca gebildet wird. Ein für Stähle mit mindestens 0,6% C bes. geeignetes Bad hat folgende Zus.: 5 (%) NaCN, 7  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 7 NaCl, 7 KCl u. 14  $\text{BaCl}_2$ . Die günstigste Badtemp. liegt bei 780—800° C, die Eintauchzeiten je nach den Abmessungen der zu behandelnden Werkstücke zwischen 40—80 Sek. u. mehreren Minuten. Die bei Bädern dieser Art durch Umsetzungen u. Tauchverluste auftretende schädliche Carbonatanreicherung wird hier in einfacher Weise durch period. Zusatz eines Chloridgemisches vermieden, das dem ursprünglichen Chloridanteil des Bades entspricht. (A. P. 2 264 431 vom 28/3. 1940, ausg. 2/12. 1941. E. Prior. 4/4. 1939.) 835.6493

**Walter Bridges, Chelsea, London, England, Abschrecken von Stahlwerkstücken im Ölbad.** Die zu härtenden Werkstücke werden in einem unten offenen Schutzbehälter ganz oder teilweise in das Ölbad abgesenkt, wobei sich innerhalb des Behälters eine sauerstofffreie Atmosphäre bildet, die sowohl als Schutzgas wirkt, als auch die Entzündung des Öles verhindert. (A. P. 2 280 470 vom 10/7. 1940, ausg. 21/4. 1942. E. Prior. 12/7. 1939.) 835.6493

**Simonds Saw and Steel Co., übert. von: Harry A. Pavitt, Fitchburg, Mass., V. St. A., Induktionshärtung von Sägezähnen** bes. aus einem Schnelldrehstahl mit z. B. 0,65—1 (%) C, 16—19 W oder 7—9 Mo, 3—5 Cr u. 0,5—3 V, vorzugsweise 0,75 C, 18 W oder 8 Mo, 4 Cr u. 1,5 V. Die Zähne werden induktiv schnell auf oder etwas über die krit. Temp. von 2375—2400° F (1301—1315° C) erhitzt u. unmittelbar nach Erreichung derselben, d. h. ohne Haltezeit, auf eine wesentlich tiefere Temp. an der Luft, in W. oder Öl abgeschreckt. Durch die Induktionserhitzung wird der C infolge seines im Vgl. zur metall. Grundmasse höheren elektr. Widerstandes schnell u. restlos in Lsg. gebracht, so daß die zur Erzielung eines voll austenit. Gefüges sonst übliche Haltezeit, die wegen des dadurch bedingten Kornwachstums die Zähigkeit des Stahles herabsetzt u. ihn spröde macht, überflüssig wird. Durch das dem Härten folgende Anlassen bei ca. 1050° F (565° C) wird die bis Rockwell-C 67 erzielbare Spitzenhärte nicht vermindert. — Die Metallsägeblätter mit vollharten Zähnen sind sehr verschleißfest, schneidhaltig, zäh u. bruchfest. (A. P. 2 326 674 vom 26/7. 1940, ausg. 10/8. 1943.) 835.6493

**Elmer E. Legge**, West Hartford, Conn., V. St. A., *Patentieren von Stahldraht*. Auf dem Wege vom Glühofen zum Patentier-Salz- oder Bleibad durchläuft der austenit. geglühte Stahldraht ein Vorbad, dessen Temp. (176—370°) wesentlich niedriger ist als diejenige des Patentierbades (427—732°). In diesem Vorbad wird der Stahldraht auf die Temp. des Patentierbades abgekühlt, u. zwar so schnell, daß keine oder nur eine ganz geringe Austenitumwandlung erfolgen kann, so daß der Draht in austenit. Zustand mit der Temp. des Patentierbades in dieses eintritt. Auf diese Weise wird eine hinsichtlich der Erzielung eines gleichmäßigen sorbit. Drahtgefüges schädliche Zone höherer Badtemp. an der Eintrittsseite des Patentierbades vermieden. (A. P. 2 324 630 vom 4/5. 1942, ausg. 20/7. 1943.) 835.6493

**Artemas F. Holden**, Northford, Conn., V. St. A., *Salzbadbehandlung von zu ziehendem Stahldraht*. Der Draht wird zuerst in einem Salzbad aus 20—40(%) KCl, 35—55 NaCl u. 1—5 NaF oder in einem Bleibad auf 1500—1700° F (815—927° C) erhitzt, dann in ein zweites Salzbad geleitet, das aus 25—50 NaOH, 5—20 NaCl, 15—35 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 10—17 NaF u. 7—20 NaCN besteht u. eine Temp. von 900—1100° F (482—593° C) hat. Der erhitzte, mit einem Salzüberzug versehene Draht gelangt dann in ein Wasserbad, in dem der Salzüberzug gelöst wird. Der Geh. dieses Bades an gelösten Salzen aus dem vorgeschalteten Salzbad soll mindestens 4 oz./gal. (30 g/l) betragen, damit der Draht nach seiner Trocknung von einem oxydationsverhütenden Salzfilm umgeben ist, der gleichzeitig als Träger für das vor dem Kaltziehen aufzubringende Schmiermittel dient. An Stelle des schwach salzhaltigen kann auch ein salzloses Wasserbad treten, aus dem der von Salzresten freie Draht in ein Nitratbad aus je 50% NaNO<sub>3</sub> u. KNO<sub>3</sub> oder je 50% NaOH u. NaNO<sub>3</sub> übergeht, das eine Temp. von 600—900° F (315—482° C) bzw. 900—1000° F (482—538° C) hat u. dem Draht einen dünnen Oxydfilm als Schutz u. Schmiermittlträger verleiht. (A. P. 2 370 959 vom 4/3. 1942, ausg. 6/3. 1945.) 835.6493

**Bristol Aeroplane Co. Ltd.**, übert. von: **Ernest Reginald Gadd** und **Harry Keates**, Bristol, England, *Nitrieren austenitischer Stahlgegenstände*. Austenit. Stahlgegenstände. z. B. Ventile, die durch Kaltbearbeitung eine harte Oberflächenschicht erhalten haben, werden zunächst anod. geätzt, um diese Oberflächenschicht durch einen passiven Oxydfilm zu ersetzen. Dieser wird durch anschließende kathod. Ätzung beseitigt, worauf die Nitrierbehandlung vorgenommen wird. Als Ätzmittel dient eine Lsg. von 1—3% Kaliumbichromat oder Glycerin in verd. Schwefelsäure. (A. P. 2 334 081 vom 14/11. 1939, ausg. 9/11. 1943. E. Prior. 12/11. 1938.) 835.6493

**General Properties Co., Inc.**, Delaware, übert. von: **John J. Turin**, Toledo, O., V. St. A., *Zementiergas für Eisen und Stahl*. Der Taupunkt des H<sub>2</sub> u. CO enthaltenden Gasgemisches soll unter 20° F (—6,7° C) liegen, der CO<sub>2</sub>-Anteil unter demjenigen, der bei dieser Temp. für den Gleichgewichtszustand mit dem CO-Anteil erforderlich ist. Der CH<sub>4</sub>-Anteil beträgt das 1—10fache desjenigen, der bei dieser Temp. für das Gleichgewicht mit dem H<sub>2</sub>-Geh. benötigt wird. Das Gemisch enthält ferner einen N<sub>2</sub>-Anteil von mindestens 40 Vol.-%. Es wirkt stark aufkohlend ohne schädliche C-Abscheidung auf den Werkstücken u. bes. den hitzebeständigen Stahlbauteilen des Ofens, deren Lebensdauer hierdurch wesentlich verlängert wird. (A. P. 2 287 651 vom 5/9. 1941, ausg. 23/6. 1942.) 835.6493

**American Cyanamid Co.**, New York, übert. von: **James S. Meyer**, Old Greenwich, Conn., V. St. A., *Zementationsschmelzbadzusatz*. Zur Regelung der Zementationswrkg. von Zementationsbädern für Eisen u. Stahl, die 20—40(%) NaCN, 15—30 BaCl<sub>2</sub>, 5—30 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. je 5—20 NaCl u. KCl enthalten, werden dem Bade period. 50—75 NaCN, 15—30 BaCl<sub>2</sub>, je 5—20 NaCl u. KCl sowie 0,5—2 Graphit zugesetzt. (A. P. 2 267 413 vom 4/2. 1939, ausg. 23/12. 1941.) 835.6493

**Frank H. Wilson**, übert. von: **Hugh S. Cooper**, Cleveland, O., V. St. A., *Aufschweißlegierung* enthält außer Fe noch 1—3(%) C, 20—70 Cr, 0,5—5 Nb, bis 3 Mn u. Si. Bes. geeignet sind Fe-Legierungen mit 1 C, 40—70 Cr, 2 Nb, 1 Si u. 1 Mn bzw. mit 3 C, 30—35 Cr, 3 Nb, 1 Si u. 1 Mn. Die erstere Legierung hat vor u. nach der Schmelzung u. Wiederverfestigung eine Härte von ca. 65 Rockwell C, die zweite von ca. 70. Die Legierungen sind sehr zäh, verschleißfest u. korrosionsbeständig. Sie werden verwendet für Drehstahlantken, Füllungen von Schmiede- u. Ziehringen, Backenbrecher, Stempel-schuhe, Mahlhämmer u. Ventilsitze. (A. P. 2 294 834 vom 5/6. 1941, ausg. 1/9. 1942.) 802.6507

\* **Western Electric Co., Inc.**, übert. von: **Kenneth M. Huston** und **Vincent A. Rayburn**, *Elektrolytische Abscheidung von Messing auf Metalldrähten*. Die Metalldrähte werden als Kathode in einer elektrolyt. Zelle bewegt, die einen messingabscheidenden Elektrolyten enthält. Die Anode besteht aus Cu- u. Zn-Abfällen im nötigen Mengenverhältnis u. wird



während der Elektrolyse laufend ergänzt. Gleichzeitig wird der Schmutz vom Anodenmaterial dadurch entfernt, daß es öfters mit scharfen Strahlen der Elektrolytfl. behandelt wird. (Can. P. 428 428, ausg. 26/6. 1945.) 805.6517

General Electric X-Ray Corp., Chicago Ill., übert. von: Zed J. Atlee und Howard Brackney, Elmhurst, V. St. A., *Verbundmetall*. Um Be mit einem anderen Grundmetall zusammenzufügen, verschmilzt man ein Cu-haltiges Metall oder Cu selbst zwischen den einzelnen Metallgliedern, da geschmolzenes Cu verhältnismäßig schnell mit Be in Lsg. geht, wogegen z. B. geschmolzenes Ag sich verhältnismäßig langsam mit Be vereinigt. (A. P. 2 310 568 vom 6/6. 1941, ausg. 9/2. 1943.) 813.6517

\* Magnesium Elektron Ltd. und Charles I. Bushrod, *Schützen von Magnesium und seinen Legierungen gegen Korrosion*. Das Metall wird mit einer Lsg. behandelt, die chem. auf das Metall einzuwirken vermag, wodurch ein Schutzfilm auf der Metalloberfläche gebildet wird. Der Film enthält eine oxydierbare Verb., die anschließend oxydiert wird. Die Lsg. enthält im Liter 80 (g)  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ , 60  $(NH_4)_2SO_4$  u. 40  $K_2Cr_2O_7$ . Durch Behandlung des Filmes mit einer Hypobromitlsg. oder einer Permanganatlsg. wird die Oxydation bewirkt. (E. P. 557 910, ausg. 10/12. 1943.) 820.6529

## IX. Organische Industrie.

Dr. Alexander Wacker Ges. für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Vinylchlorid*. Man läßt Acetylen u. gasförmige HCl bei Überdruck u. Temp. zwischen 120 u. 250° gemeinsam über Körper mit großer Oberfläche, z. B. akt. Kohle u./oder Metallsalze, streichen. Eine Ausbeutesteigerung erreicht man, wenn man die Gase kontinuierlich oder absatzweise mit Hg-Dampf beladet oder wenn man dem Katalysator Hg oder Hg-Chlorid zuführt. Da man bei Überdruck (ca. 4 atü) arbeitet, erübrigt sich eine Kühlung durch Salzlake. (F. P. 895 569 vom 16/6. 1943, ausg. 29/1. 1945. D. Prior. 22/6. 1942.) 819.425

Dr. Alexander Wacker Ges. für Elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: Ernst Eduard Feder), Deutschland, *Abtrennung von Chlor und Chlorwasserstoff aus Reaktionsgemischen*. Aus dem bei der Chlorierung von organ. Verb., bes. von KW-stoffen entstehenden Gemisch aus Chlorierungsprodd.,  $Cl_2$  u. HCl werden die beiden letztgenannten Stoffe durch Rkk. mit Metallen abgeschieden, die mit beiden wasserlös. Verb., z. B. Chloride, bilden. Diese werden dann aus dem Reaktionsgemisch durch Auslaugen mit W. entfernt. Als Metalle kommen nur solche in Frage, auf denen sich keine geschlossene Schicht oder Kruste von Chloriden bildet, sondern das Metall immer weiter korrodiert wird. Dies sind bes. Fe u. Zn; in Cl-freien Gemischen ist bes. das letztere wirksam. (F. P. 895 756 vom 21/6. 1943, ausg. 2/2. 1945. D. Prior. 24/7. 1942.) 805.425

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verbindungen der Diacetylenreihe* erhält man dadurch, daß man Cuproderiv. der Acetylenreihe, die ein H-Atom an ein Acetylen-C-Atom gebunden enthalten u. mindestens eine wasserlös. machende Gruppe aufweisen, bei gewöhnlicher oder niedrigerer Temp. mit Cuprideriv. oxydiert. Deriv. der Acetylenreihe sind Propargylalkohol (I) u. seine Homologen, die Carbonsäuren sowie die Amine der Acetylenreihe, z. B. Dimethylpropargylamin. Die Umwandlung dieser Verb. in Cuproacetylide erfolgt in an sich bekannter Weise durch Behandlung mit Cuproderiv., gegebenenfalls in Ggw. säurebindender Mittel. Die als Oxydationsmittel dienenden Cu-Verb. verwendet man in wss. Lsg. gegebenenfalls zusammen mit Substanzen, die fähig sind, mit den Cu-Verb. Komplexe zu bilden, z. B. Ammoniak, Ammonsalze oder Tartrate. — Man verreibt bei 0—5° 17,1 (Teile) kryst. Cu-Chlorid, 58,7 Al-Chlorid u. 195 W. mit 12 des feuchten Cuproderiv. von I. Nachdem im Verlauf von 1—2 Stdn. das Cuproderiv. von I vollständig verschunden ist, schüttelt man die Lsg. mit Ae. aus u. erhält nach dem Abtreiben des Ae. *Hexadin-2.4-diol-1.6*, Krystalle, F. 113°. (F. P. 905 157 vom 20/6. 1944, ausg. 27/11. 1945. D. Prior. 1/8. 1942.) 813.437

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Entwässerung von Isopropylalkohol durch azeotrope Destillation*. Dem wasserhaltigen Isopropylalkohol wird *dimeres Buten* oder *Isopropyläther* zugesetzt u. dann destilliert. Dabei bildet sich ein tern. Kondensat in 2 Phasen. Diesem wird eine geringe Menge W. zugesetzt u. gut durchgemischt. Dann überläßt man die Phasen wieder der Trennung u. unterwirft sie einzeln einer fraktionierten Dest., wobei wasserfreier Isopropylalkohol aus der butenhaltigen Phase erhalten wird. Die Destillationsrückstände werden dann wieder mit neuem Ausgangsprod. vereinigt. (F. P. 914 790 vom 24/9. 1945, ausg. 17/10. 1946. A. Prior. 30/12. 1946.) 805.445

Lardoline S. A., Fabrique d'Huile, Graisse et d'Articles Chimiques, Ungarn, *Gewinnung von niederen und höheren Fettalkoholen durch Oxydation von Mineralölen* in Ggw.

von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$  als Katalysator bei 180—200° Anfangstemp., u. später bei 120°, wobei heiße Luft von 200—280°, der gegebenenfalls 15—23%  $\text{CO}_2$  beigemischt werden, eingeleitet wird. Die höhere Anfangstemp. von 180—200° wird 2—3 Stdn., u. die spätere tiefere Temp. von 120° wird etwa 3—7 Stdn. eingehalten. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird 3 Stdn. mit der gleichen Menge Alkohol u. mit etwa 60% Alkalicarbonat oder -hydroxyd gekocht u. danach stehengelassen. Dabei setzt sich die Alkoholschicht als Bodenschicht ab, u. darüber befindet sich eine Schicht von unveränderten Mineralöl-KW-stoffen. Die Alkohole werden durch Extrahieren mit Bzn. oder Bzl. isoliert u. durch Verdampfen des Extraktionsmittels, Trocknen u. Dest. gewonnen. (F. P. 898 213 vom 21/9. 1943, ausg. 13/4. 1945. Ung. Priorr. 26/9. 1942 u. 8/7. 1943.) 808.455

\* **Henry Dreyfus, Glykole und mehrwertige Alkohole.** Eine n-mehrwertigen Alkohol von höherem Mol.-Gew. erhält man dadurch, daß man ein OH enthaltendes Halogenderiv. eines mehrwertigen Alkohols mit einer geringeren Zahl von C-Atomen der Einw. von Hitze in Ggw. von Cu oder Ag unterwirft. Das Cu oder Ag soll dabei in einer durch Red. einer in wss. Medium gelösten oder suspendierten Cu- oder Ag-Verb. mit  $\text{SO}_2$  herstellbaren fein verteilten u. chem. reaktionsfähigen Form vorliegen. So kann man aus einem Äthylen-glykolhalogenhydrin Tetramethylenglykol gewinnen. (E. P. 577 277, ausg. 13/5. 1946.) 813.476

**Imperial Chemical Industries Ltd., England, Herstellung von Salpetersäureestern aliphatischer Alkohole.** Man läßt aliph. Alkohole, bes. solche, die eine Nitrogruppe besitzen, wie Nitroäthanol, Nitropropanol u. bes. Nitrobutanol, mit überschüssigem Stickstofftetroxyd ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) zusammen reagieren u. verwendet das Oxyd vorzugsweise mit Luft oder  $\text{O}_2$  verd.; mit der Temp. geht man dabei nicht über 20°. Überschüssiges  $\text{N}_2\text{O}_4$  wird abdest., der Rückstand wird gewaschen u. von dem gewaschenen Rückstand der Salpetersäureester bei vermindertem Druck abdestilliert. (F. P. 916 568 vom 27/10. 1945, ausg. 10/12. 1946. E. Prior. 27/10. 1944.) 819.503

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Thioäther.** Mercaptane werden mit Estern oder Äthern des Vinylalkohols oder mit Vinylketonen kondensiert. Z. B. versetzt man 55 g Thiophenol bei 60° in Ggw. von gepulvertem  $\text{NaOH}$  mit 50 g Vinylacetat u. erhitzt 6 Stdn. auf 70—80°. Man erhält einen Thioäther ( $\text{K}_p$ , 106—108°) in 80% ig. Ausbeute. Analog können p-Thiokresol,  $\beta$ -Thionaphthol, Benzylmercaptan oder heterocycl. Mercaptane in die entsprechenden Thioäther übergeführt werden. Statt Vinylacetat sind Vinylchlorid, Methylvinyläther oder Methylvinylketon als Reaktionspartner geeignet. Verwendung der Thioäther als Lösungsmittel, Weichmacher oder Zwischenprodukte. (F. P. 903 929 vom 3/5. 1944, ausg. 22/10. 1945. D. Prior. 20/3. 1943.) 809.510

**Henri van Hoeck, Frankreich, Herstellung von Acetaldehyd durch Oxydation von Äthylen.** Äthylen einerseits u.  $\text{O}_2$  oder Luft u.  $\text{CO}_2$  andererseits werden bei Ggw. von Katalysatoren, wie Ag, Au, Pt u. Oxyde des Cu, Fe u. V, gemäß den folgenden Vorgängen zu Acetaldehyd oxydiert:  $2 \text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{CHO}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Man arbeitet mit einem  $\text{CO}_2$ -Überschuß, die Säure kann in das Reaktionsrohr zurückgeführt werden. Das umzusetzende Gasgemisch besteht aus 3—10 (Vol.-%)  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 5—12  $\text{O}_2$ , 72—15  $\text{CO}_2$ , Rest Luft- $\text{N}_2$ . (F. P. 891 209 vom 17/10. 1942, ausg. 1/3. 1944.) 819.582

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von normalem Butyraldehyd.** Mit guter Ausbeute u. ohne Bldg. von n-Butanol kann n-Crotonaldehyd (I) dadurch in n-Butyraldehyd (II) übergeführt werden, daß man I mit einem Überschuß an H über Edelmetallkatalysatoren, bes. Platin u. Palladium, schiebt, die sich auf Trägern, wie Silicagel, Aktivkohle u. Infusorienerde, befinden. — Auf einen Katalysator, der 0,2 g Pd niedergeschlagen auf 1 Liter Silicagel enthält, läßt man im Verlauf von 24 Stdn. bei 60—70° u. unter einem H-Druck von 300 at in kontinuierlichem Verf. eine Raummenge an I einwirken, die der 7fachen des Katalysators entspricht. Das Reaktionsprod. besteht nach der Umsetzung zu 95% aus II. Der Rest sind höhere Kondensationsprod., die durch Dest. leicht vom II abgetrennt werden können. Der Katalysator bleibt mehrere Monate lang aktiv. (F. P. 905 293 vom 21/6. 1944, ausg. 29/11. 1945. D. Prior. 8/9. 1942.) 813.583

**Jean-Philippe-Gérard Malvezin, Frankreich (Seine), Katalytische Herstellung von Aceton aus Essigsäure** unter Verwendung eines Katalysators, der aus Holzkohle besteht, welche durch Imprägnierung mit Al- oder Fe-Acetat aktiviert wurde. Z. B. wird 1 kg stückige Holzkohle 15 Min. mit 3 Liter einer gesätt. Al-Acetat-Lsg. behandelt; dann läßt man abtropfen u. trocknet an der Luft oder bei 100° im Ofen. (F. P. 907 826 vom 17/5. 1944, ausg. 22/3. 1946.) 832.604

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Elektrolytische Reduktion von chlorierten Essigsäuren.** Bei der elektrolyt. Red. von  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  zu niedriger chlorierten Essig-



säuren u. zu Essigsäure wird das bisher übliche Diaphragma weggelassen, wodurch eine Stromersparnis eintritt, außerdem eine Materialersparnis für das infolge der stark korrodierenden Wrkg. der Verb. sehr oft zu ersetzende Diaphragma. Man arbeitet mit Kathoden aus Kohle, Achesongraphit, Blei oder Magnetit u. mit Anoden aus Kohle- oder Magnetitplatten. Die Säuren wendet man in 50—80%ig. wss. Lsgg. unter Zusatz von starken Elektrolyten, wie HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, an u. arbeitet bei Temp. von 50—70° u. mit einem Rückflußkühler. Die Konzentrationsgrenzen müssen während des ganzen Prozesses durch Zugabe von W. oder Säure genau eingehalten werden. Man elektrolysiert z. B. eine 75%ig. CCl<sub>3</sub>COOH-Lsg. bei 50° mit 2,3 V Spannung mit einem perforierten zylindr. gebogenen Pb-Blech als Kathode u. einem Kohlestab als Anode, wobei man eine CHCl<sub>3</sub>COOH-Lsg. erhält. (F. P. 903 557 vom 19/4. 1944, ausg. 9/10. 1945. D. Prior. 11/3. 1942.) 805.644

**Comp. de Produits Chimiques et Électrometallurgiques Alais, Froges et Camargue** Frankreich, *Herstellung von Cyanwasserstoffsäure*. Bei der Herst. von Cyanwasserstoff (I) durch katalyt. Dehydratisieren von Formamid (II), Ammoniumformiat oder deren Gemischen gelangt man zu wesentlich besseren Ergebnissen, wenn als Katalysatoren Metalle der zweiten Gruppe des Period. Syst., bes. aber Beryllium u. seine Verb., verwendet werden. — Leitet man durch ein mit geschmolzenem u. dann zerkleinertem Manganoxyd gefülltes Kupferrohr bei 515—525° II-Dämpfe, so werden pro Stde. u. pro Liter des Katalysators 4 kg II umgesetzt. Die Ausbeute an I beträgt 90% der Theorie. Ersetzt man nun das Manganoxyd durch metall. Be u. arbeitet bei 610—620°, so erhält man dieselbe Ausbeute an I, wie oben, es werden aber 6 kg II pro Stde. u. pro Liter des Katalysators umgesetzt. Die Kapazität der Produktion ist also 1½ mal so groß. Mit Berylliumoxyd kann die Kapazität sogar auf das 3fache erhöht werden. (F. P. 917 300 vom 10/7. 1945, ausg. 31/12. 1946.) 813.1004

**American Cyanamid Co., V. St. A., Reinigung von rohem Chlorcyan**. Aus dem Rohprod. müssen HCl, W. u. Cl<sub>2</sub> entfernt werden, da sie Hydrolyse u. Polymerisation verursachen. Zuerst läßt man HCl aus dem Gemisch absorbieren, indem man es durch eine mit Marmorstücken gefüllte Kolonne leitet, in der W. herabrieselt. Die Restgase werden durch ein neutrales oder saures Absorptionsmittel getrocknet, z. B. durch wasserfreies CaCl<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub> oder SiO<sub>2</sub>-Gel. Cl<sub>2</sub> läßt man durch aktivierte Holzkohle absorbieren, wobei gekühlt werden muß. Die Kohle nimmt zwar zuerst nur CNCl auf, nach einer gewissen Zeit wird dieses aber durch Cl<sub>2</sub> verdrängt, so daß die Kohle nur das letztere enthält, wenn man die Einw. des Gemisches von CNCl + Cl<sub>2</sub> lange genug ausdehnt. Das W. aus der HCl-Absorption, das eine gewisse Menge CNCl enthält, wird immer wieder verwendet, bis es sich an CNCl so angereichert hat, dass dieses gesondert gewonnen werden kann. (F. P. 913 788 vom 29/8. 1945, ausg. 19/9. 1946. A. Prior. 16/9. 1943.) 805.1004

**Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vorm. Roessler, Frankfurt a. M.** *Herstellung von Alkalicyaniden*. Metall. Na u. Holzkohle werden gemischt u. bei Temp. über 600° NH<sub>3</sub> in das Gemisch eingeleitet. Dabei finden die bei den bisherigen Verf. nacheinander eintretenden Rkk. der Bldg. von Na-Amid, Na-Cyanamid u. Na-Cyanid gleichzeitig nebeneinander statt, so daß die Reaktionszeit von 23—24 auf 9—10 Stdn. verkürzt wird. Man erhitzt z. B. 500 kg metall. Na mit 268 kg Holzkohlepulver u. leitet bei Temp. zwischen 610—750° 8 Stdn. 20 Min. lang 380 kg NH<sub>3</sub> darüber. Dann wird die M. noch 1½ Stde. auf 750—800° erhitzt. Der NH<sub>3</sub> wird bei den angewandten Temp. restlos absorbiert, die Ausbeute an NaCN beträgt 96,8%. (F. P. 903 277 vom 8/4. 1944, ausg. 28/9. 1945. D. Prior. 31/5. 1943.) 805.1004

**Soc. Bata A. S., Böhmen-Mähren, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Dimethylolharnstoff (I)**. Man kondensiert Harnstoff u. wss. Formaldehyd unter Zugabe von Metallnitriden, wie Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Cd<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, AlN, Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, bei Temp. bis zu 60°. Man fügt unter Rühren 334 g Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> in Pulverform zu 334 kg 36,5%ig. CH<sub>2</sub>O u. setzt hierzu 120 kg Harnstoff des Handels, die Temp. steigt bis 60°, nach 4 Stdn. kühlt man auf 10—15° ab. Die an der Luft getrocknete, noch 20% Mutterlauge einschließende M. wird bei 30—50° getrocknet. Ausbeute 230 kg I. — 4 Figuren. (F. P. 891 569 vom 26/2. 1943, ausg. 10/3. 1944. D. Prior. 18/3. 1942.) 819.1054

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von N-(Oxyäthyl)-aminoxybenzolen und ihren Kernsubstitutionsprodukten**. Aminophenole werden mit Äthylenchlorhydrin (I) oder auch Äthylenoxyd (II) in Ggw. von Salzen der schwefligen Säure, bes. ihren sauren Salzen, bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. umgesetzt. — Z. B. werden 109 (Gewichtsteile) 4-Amino-1-oxybenzol unter Zugabe von 20 NaHSO<sub>4</sub> bei 98° in einem Druckbehälter mit W. verrührt. Dann leitet man 13,2 II ein, kühlt, sobald das gesamte II absorbiert ist, auf gewöhnliche Temp. ab, neutralisiert mit NaOH, trennt nicht umgesetztes Ausgangsmaterial ab u. engt die Fl. ein. 4-(N-Oxyäthylamino)-1-oxybenzol

(84,4% Ausbeute). — Aus 2-Amino-oxybenzol u. I 2-(*N*-Oxyäthylamino)-1-oxybenzol, F. 81—82°. — Aus 4-Methyl-2-amino-1-oxybenzol u. I *N*-Oxyäthyl-4-methyl-2-amino-1-oxybenzol. (F. P. 891 536 vom 27/2. 1943, ausg. 10/3. 1944, D. Prior. 9/4. 1942.) 832.1260

**N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij**, Holland, *Katalytische Dehydrierung von mit Alkylgruppen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen* in der Dampfphase in Ggw. von Wasserdampf u. Wasserstoff zwecks Gewinnung von aromat. KW-stoffen, welche in der Seitenkette einen ungesätt. aliph. Rest enthalten. Das Verf. dient bes. zur Gewinnung von *Styrol* aus *Äthylbenzol*. Als Katalysatoren dienen Cu-Metall, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder ThO<sub>2</sub> im Gemisch mit Oxyden der 2., 3., 4. oder 6. Gruppe des Period. Systems, sowie mit Metallen oder teilweise red. Metalloxyden der 1. Gruppe in der rechten Spalte, sowie der 7. oder 8. Gruppe des Period. Systems. — Über einen Katalysator, welcher aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub> u. ganz oder teilweise red. CuO besteht u. in welchem die Metalle in dem Molverhältnis 40:1:10 enthalten sind, leitet man bei 630° *Äthylbenzol* mit einer Geschwindigkeit von 0,29 kg pro Liter Katalysator in der Stunde. Gleichzeitig werden pro Mol *Äthylbenzol* 6 Mol Wasserdampf u. 1,5 Mol H<sub>2</sub> eingeleitet. Das Umsetzungsgemisch enthält in den ersten 21 Stdn. 48% *Styrol*. Der mit Kohlenstoff beladene Katalysator wird durch Abtrennen bei 650° innerhalb von 5 Stdn. regeneriert. (F. P. 903 406 vom 17/4. 1944, ausg. 4/10. 1945. Holl. Prior. 30/7. 1943.) 808.1784

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von α-(Oxyarylamino)-anthrachinonen und ihren Derivaten* durch Behandlung von Äthern dieser Verb. mit sauren Mitteln, wie Mineralsäuren oder hydrolyt. spaltbaren Halogeniden mehrwertiger Metalle bei verhältnismäßig tiefen, unterhalb der Entstehungstemp. von Coeramidoninen u. Carbazolen liegenden Temperaturen. Brauchbare Ausgangsstoffe sind alle Anthrachinonverb., die in mindestens einer α-Stellung eine verätherte Oxyarylamino-gruppe tragen, also z. B. 1-Alkoxyarylamino- oder 1,4-Di-(alkoxyarylamino)-anthrachinone, deren Anthrachinon- oder auch Ärylkerne noch andere Substituenten, wie Halogenatome, Amino-, Oxygruppen, enthalten können; ferner Oxyarylaminoanthrachinonäther mit ankondensierten Ringen, z. B. Alkoxyarylamino-1,9-anthrapyrimidine oder -1,9-anthrapyridone. Als Hydrolysisierungsmittel verwendet man Halogenwasserstoffsäuren, zweckmäßig in Form ihrer Salze mit tert. Aminen; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; hydrolyisierbare Halogenide mehrwertiger Elemente, wie BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>; Komplexverb., etwa aus Essigsäure u. BF<sub>3</sub> usw. — Die Verb. sind *Farbstoffe* oder *Farbstoffzwischenprodukte*. — Z. B. trägt man bei gewöhnlicher Temp. unter Rühren in ein fl. Gemisch von 5 (Teilen) AlCl<sub>3</sub> in 5 fl. SO<sub>2</sub>, das noch 10% NaCl enthalten kann, 1 Teil 1-Methylamino-4-(4'-methoxyphenylamino)-anthrachinon [aus 1-Methylamino-4-bromanthrachinon u. 1-Amino-4-methoxybenzol (I)] ein u. rührt so lange, bis nur mehr 1-Methylamino-4-(4'-oxyphenylamino)-anthrachinon vorliegt. Dann gießt man das Prod. in W. u. arbeitet es in üblicher Weise auf. Metallischblaues Prod., das sich mit blaugrauer Farbe in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. mit blaugrüner Farbe in Aceton löst. — In analoger Weise wird 1-Amino-4-(4'-methoxyphenylamino)-anthrachinon (hergestellt aus 1-Amino-4-bromanthrachinon u. I) in 1-Amino-4-(4'-oxyphenylamino)-anthrachinon übergeführt. — Aus 1,8-Di-(4'-methoxyphenylamino)-anthrachinon (hergestellt aus 1,8-Dichloranthrachinon u. I) 1,8-Di-(4'-oxyphenylamino)-anthrachinon. — Aus 4-(4'-Methoxyphenylamino)-*N*-methyl-1,9-anthrapyridon [durch Umsetzung von 4-Brom-*N*-methyl-1,9-anthrapyridon (V) mit I gewonnen] entsteht 4-(4'-Oxyphenylamino)-*N*-methyl-1,9-anthrapyridon (VI). — 1,4-Di-(4'-methoxyphenylamino)-5,6-dioxyanthrachinon (II), das aus *Leuko-1,4,5,6-tetraoxyanthrachinon* u. I hergestellt wird, gibt bei Behandlung mit BF<sub>3</sub> 1,4-Di-(4'-oxyphenylamino)-5,6-dioxyanthrachinon (III). — Über 16 (Teile) AlCl<sub>3</sub> leitet man unter Kühlung COCl<sub>2</sub>, bis alles fl. geworden ist; dann gibt man 4 II zu, rührt mehrere Stdn. u. erhält III. — In 60 Teile geschmolzenes Pyridinhydrochlorid werden bei 205° unter Rühren 2 Teile 1-(4'-Methoxyphenylamino)-4-oxyanthrachinon (IV) (aus 1-Brom-4-oxyanthrachinon u. I) eingetragen. Nach beendeter Umsetzung wird das Gemisch abgekühlt, mit W. verd., der Nd. abfiltriert usw. 1-(4'-Oxyphenylamino)-4-oxyanthrachinon. Diese Verb. auch durch 1—2std. Erhitzen mit 80%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 95—100°. — Aus 4-(4'-Äthoxyphenylamino)-*N*-methyl-1,9-anthrapyridon, das durch Rk. von V mit 1-Amino-4-äthoxybenzol gewonnen wird, entsteht VI. (F. P. 897 195 vom 11/8. 1943, ausg. 14/3. 1945. D. Prior. 12/5. 1942.) 832.2796

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von N-Aryl-3-oxypyrrolidinen*. 1,2,4-Trioxypybutan (I) wird mit prim. Monoaminen der Benzolreihe oder ihren Alkyl- oder Halogenderiv. in Ggw. von halogenwasserstoffsäuren Salzen dieser Basen auf höhere Temp. erhitzt. Die neuen Verb. sind *Farbstoffzwischenprodukte*. — Z. B. wird ein Gemisch von 47 (Teilen) *Anilin*, 30 *Anilinhydrochlorid* u. 60 I 12 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 195—200° erhitzt. Nach Abkühlung macht man mit NaOH alkal. u. dest. das sich abscheidende Öl im Vakuum. *N*-Phenyl-3-oxypyrrolidin, Kp<sub>11</sub> 173—174°, F. 93—94°. —

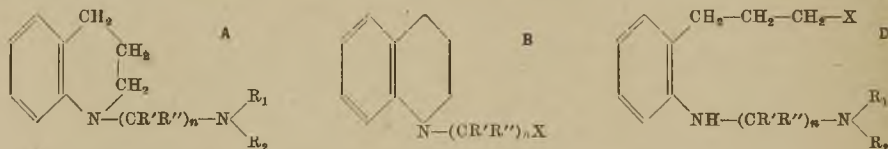


Aus I u. *m-Toluidin N-(m-Tolyl)-3-oxypyrrolidin*, Kp.<sub>11</sub> 180—182°, F. 71—72°. — Aus I u. *m-Chloranilin N-(3'-Chlorphenyl)-3-oxypyrrolidin*, Kp.<sub>12</sub> 200—202°, F. 81°. (F. P. 891 540 vom 25/2. 1943, ausg. 9/3. 1944. D. Prior. 14/4. 1939.) 832.2950

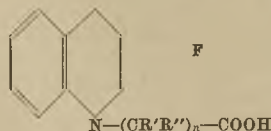
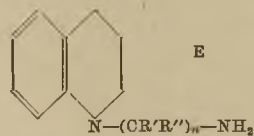
**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Arylmethylpyrazolonen*. Arylhydrazine werden mit äquimol. Mengen *Diketen* (I) in wss. Lsg. umgesetzt, wobei hauptsächlich 1-Aryl-5-methylpyrazolon-(3) entstehen. Verwendet man Arylhydrazin-sulfonsäuren in Form ihrer Alkalisalze, so gelangt man zu 1-Sulfoaryl-5-methylpyrazolon-(3). — Z. B. werden 37,6 (Gewichtsteile) *Phenylhydrazin-2-sulfonsäure* mit 250 W. verrührt u. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Lsg. gebracht. Dann gibt man 1 NaOH (85% ig) u. unter Rühren rasch 16,8 I zu, säuert noch 1/2 Stde. mit 100 konz. HCl an, filtriert nach 12 Stdn., wäscht u. trocknet das 1-(2'-Sulfophenyl)-5-methylpyrazolon-(3). Es red. FEHLINGsche Lsg. nicht u. gibt mit Diazolsgg. Azofarbstoffe. — Aus *Phenylhydrazin-3-sulfonsäure 1-(3'-Sulfophenyl)-5-methylpyrazolon-(3)*. — Aus *Phenylhydrazin-4-sulfonsäure 1-(4'-Sulfophenyl)-5-methylpyrazolon-(3)*. — Aus 6-Chlor-2-methylphenylhydrazin-4-sulfonsäure 1-(6'-Chlor-2'-methyl-4'-sulfophenyl)-5-methylpyrazolon-(3). — Aus 2,5-Dichlorphenylhydrazin-4-sulfonsäure 1-(2'-5'-Dichlor-4'-sulfophenyl)-5-methylpyrazolon-(3). — Aus *Phenylhydrazin 1-Phenyl-5-methylpyrazolon-(3)* neben 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5). (F. P. 891 505 vom 24/2. 1943, ausg. 9/3. 1944. D. Prior. 13/12. 1938.) 832.3078

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von 1-Aryl-3-methylpyrazolonen-5* aus Acetessigsäureamid oder seinen N-Substitutionsprodd. u. einem Arylhydrazin, dad. gek., daß man *Diketen* (I) mit NH<sub>3</sub> oder einem prim. oder sek. Amin umsetzt u. in der gleichen Phase auf das Reaktionsprod. ein Arylhydrazin oder eins seiner Salze oder Substitutionsprodd. unter Ringschluß einwirken läßt. Sowohl die Herst. des Acetessigsäureamids wie auch der Ringschluß werden zweckmäßig in Abwesenheit von Luft durchgeführt. — Z. B. läßt man in einem mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer u. aufsteigendem Kühler versehenen Dreihalskolben bei 5—10° innerhalb 30 Min. 42 (Gewichtsteile) I in 170 einer wss., 5% ig. NH<sub>3</sub>-Lsg. u. dann bei langsam ansteigender Temp. in 15 Min. 54 *Phenylhydrazin* eintropfen. Es scheidet sich eine dicke, kristallin. M. ab, die man 1 Stde. rührt. Dann erhitzt man 30 Min. zum Sieden u. kühlt ab. 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-5 (Ausbeute 94%). — Aus I, NH<sub>3</sub> u. 4-Nitrophenylhydrazinsulfat 1-(4'-Nitrophenyl)-3-methylpyrazolon-5, F. 220—222°. — Aus *Phenylhydrazin-4-sulfonsäure 1-(4'-Sulfophenyl)-3-methylpyrazolon-5*; aus 3-Tolylhydrazinhydrochlorid 1-(3'-Methylphenyl)-3-methylpyrazolon-5, F. 120—122°. (F. P. 894 064 vom 16/4. 1943, ausg. 13/12. 1944. D. Prior. 11/3. 1939 u. 28/6. 1941.) 832.3078

**Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc** (Erfinder: Robert-Ludovic Despois), Frankreich (Seine), *Herstellung von am Kernstickstoff (dialkylamino)-alkylierten Derivaten von 1.2.3.4-Tetrahydrochinolin* (I), die der Formel A entsprechen. In dieser bedeuten R' u. R'' Wasserstoffatome oder Alkylreste, R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> Alkylreste u. n eine ganze Zahl, die gleich oder größer als 2 ist. Die Herst. erfolgt in der Weise, daß a) I mit einem halogenierten Amin der Zus. X—(CR'R'')<sub>n</sub>—N(R<sub>1</sub>)R<sub>2</sub> (C) oder b) ein



1.2.3.4-Tetrahydrochinolin der Zus. B (X steht für Halogen) mit einem sek. Amin HN(R<sub>1</sub>)R<sub>2</sub> kondensiert oder



c) ein Chinolin mit einem Halogenamin C umgesetzt u. das erhaltene quaternäre Ammoniumsalz red. oder d) ein substituiertes o-(γ-Halogenpropyl)-anilin der Zus. D einem Ringschluß unterworfen oder e) ein N-Aminoalkyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin E mit Alkylierungsmitteln behandelt wird. Die Amine E werden z. B. durch Hydrierung der entsprechenden Nitrile (aus einem Tetrahydrochinolin u. einem Halogen-carbonsäurenitril gewonnen) oder durch HOFMANN- bzw. CURTIUSSchen Abbau der Amide bzw. Azide von Carbonsäuren F erhalten. — Z. B. erhitzt man 28,5 g *Dimethylaminöchloräthanhydrochlorid* u. 52,8 g I 8 Stdn. auf 140°, nimmt nach Abkühlung in W. auf, neutralisiert mit n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., extrahiert überschüssiges I mit Ae., setzt in der wss. Schicht die Base mit NaOH frei, extrahiert sie mit Ae. u. isoliert





—, *Neue Färbeverfahren für Nylonfasern.* — Ein Bericht über neue Verfahren zur Erhöhung der Affinität von Nylonfasern für Küpenfarbstoffe und zum Widerstandsfähigmachen dieser Fasern gegen Baumwolldirektfarbstoffe. Beschrieben wird ein Verf. zur Erhöhung der Adsorptionsfähigkeit der Nylonfaser für Küpenfarbstoffe, das in der Anwendung einer höheren Färbetemp. (90—95°) als beim Färben von Cellulosefasern, wie Baumwolle oder Viscoseseide, gebräuchlich ist, besteht. Man erzielt auf diese Weise auf Nylon volle Farbtöne. Um den Verlust von Farbstoff durch Hydrosulfit u. von Natriumhydrosulfit bei höherer Färbetemp. zu vermeiden, wird an Stelle von Natriumhydrosulfit eine Verb. dieses Salzes mit CH<sub>2</sub>O (Formaldehydsulfoxylat) verwendet. Das entsprechende Färbeverf. für Nylonfasern wird erörtert. Die so auf Nylonfasern erzielten vollen Farbtöne haben bei guter Waschechtheit jedoch eine geringere Lichtechtheit als auf Baumwolle. Die Nylonfaser besitzt ferner eine Affinität für viele Baumwolldirektfarbstoffe. Behandelt wird ferner ein Verf. zur Aufhebung der Affinität von Nylon gegenüber Direktfarbstoffen, das sich auf die Mitverwendung von sulfonsäuregruppenhaltigen Verbb. entweder in der Nylonfaser selbst oder im Färbebad bezieht; als derartige Verbb. werden beispielsweise genannt sulfoniertes Ricinusöl, Türkischrotöl, Alkyl-naphthalinsulfonsäuren, Prästabilitol und bestimmte arom. Sulfonsäuren, wie 1-Amino-8-oxynaphthalin-3.6-disulfonsäure oder 2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäure. Die besondere Wrkg. der sulfonsäuregruppenhaltigen Verbb. kann auch im Druckverf. zur Herst. von Zweifarbenwrkkgg. Anwendung finden. (Silk and Rayon 18. 318. März 1944.) 138.7020

C. M. Whittaker, *Das Färben von Nylonfasern mit Direkt-, Azo- oder Küpenfarbstoffen.* (Vgl. J. Soc. Dyers Colourists 59. [1943.] 4. 69) Baumwolldirektfarbstoffe, die gewöhnlich zum Färben von Baumwoll-, Woll- oder Baumwoll-Seidengemischen verwendet werden, besitzen eine große Affinität für Nylonfasern, die allerdings mit steigender Anzahl Sulfonsäuregruppen im Farbstoffmol. abzunehmen scheint. Die Mitverwendung von Essigsäure im Färbebad führte indessen zu einer Erhöhung der Affinität vieler Direktfarbstoffe. Die Erschöpfung des Färbebades war bei vielen Direktfarbstoffen gering u. wurde durch Zusatz von  $\beta$ -Naphthol zur Flotte verbessert. Eine Vorbehandlung der Nylonfaser mit  $\beta$ -Naphthol (bzw. ein Zusatz desselben zur Färbeflotte) oder mit W. u. Dampf oder mit bestimmten Metallsalzen oder auch mit bestimmten Alkoholen erhöhte die Affinität. Bei geeigneter Vorbehandlung kann man auch Nylon—Baumwoll—Viscoseseidengemische färben. Azofarbstoffe lassen sich auf Nylonfasern in ähnlicher Weise wie auf Acetatkunstseide anwenden; die Nylonfaser nimmt aus demselben Bade zunächst das Naphthol u. die freie Base auf, u. es folgt alsdann das Diazotieren u. Fertigstellen in einem zweiten Bade. Küpenfarbstoffe sind nicht so lichtecht auf Nylonfasern wie auf Cellulosefasern; zwei besondere Färbeverf. werden empfohlen. Das Studium des Färbens der Nylonfaser zeigt, daß diese eine Stellung zwischen Wolle u. Seide einnimmt. (Text. Manufacterer 69. 268. Juni 1943.) 138.7020

—, *Färben von Baumwolle, Leinen und Wollwaren mit Indigo.* Die Technik der Indigo-färberei mit gelegentlichen Rückblicken auf die Arbeitsweise vergangener Zeiten wird zuerst für Baumwolle u. Leinen, die in den meisten Fällen in Form von Garn oder im Stück gefärbt werden, ausführlich unter Beschreibung der zur Verwendung kommenden Maschinen u. Geräte beschrieben. Die Vor- u. Nachteile der beim Färben mit Indigo üblichen verschied. Küpen (Hydrosulfit, u. a.) werden aufgezeigt, Beispiele für das Arbeiten sowohl mit Stammküpen als auch mit Küpen unter Verwendung von im Handel befindlichen, bereits verküptem Indigo gegeben u. auf die Bedingungen hingewiesen, die ein gutes Arbeiten mit den verschied. Küpen gewährleisten. Bei der Färbung der Wolle wird das Hydrosulfit-Ammoniak-Indigoreduktionsverf. empfohlen. Es werden nähere Einzelheiten über dessen Durchführung gegeben, u. es wird darauf hingewiesen, daß Hydrosulfit u. Ammoniak im richtigen Verhältnis vorhanden sein müssen, um gleichmäßige u. waschechte Färbungen zu erhalten. Zur Erzeugung dunkler Indigotöne ist es auch hier wie bei Baumwolle u. Leinen nötig, in Zügen zu färben. Es wird dann die Zink-Bisulfitküpe besprochen u. nach einer Erörterung über die Herst. einer Stammküpe aus nichtred. Indigo darauf hingewiesen, daß in der heutigen Zeit Wollwaren selten allein mit Indigo, sondern fast immer zusammen mit brauchbaren blauen Teerfarbstoffen gefärbt werden. (Text. Colorist 62. 101—03. Febr. 194—96. März. 304—06. Mai 1940.) 140.7020

R. V. Bhat, S. R. Ramachandran und K. Venkataraman, *Untersuchungen in der Naphthol AS-Reihe.* VI. Mitt. *Versuche zur Synthese III. Synthese von Paraffinketten enthaltenden Naphtholen.* (Vgl. C. 1943. II. 1139.) Die Arbeit beschäftigt sich mit dem Problem der Reibechtheit von Farbstoffen der Naphthol AS-Reihe in Abhängigkeit von der chem. Konst. der Kupplungskomponenten. Die Reibechtheit der mit den entsprechenden Echtsalzen entwickelten Naphthole ist abhängig von der Substantivität des Azofarb-





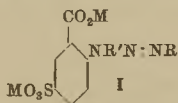
Vorbehandlung der Fasern mit einer verd. wss. Lsg. eines wasserlösl. Salzes des Cu, Ag, Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Al, Ce, Sn, Pb, Cr, Fe, Ni oder Co verbessert. (E. P. 556 925, ausg. 27/10. 1943.) 812.7020

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Deutschland, *Färben von cellulosehaltigen Fasern mit Leukoschwefelsäureestern von Küpenfarbstoffen.* Gewisse beim Färben von cellulosehaltigen Fasern verwendete Leukoschwefelsäureester von Küpenfarbstoffen sind gegen die beim Entwickeln der Färbungen mit Nitrit u. Säure entstehende salpetrige Säure empfindlich, so daß es wegen einer oft auftretenden Verschiebung des Farbtons schwierig ist, mit diesen Farbstoffen einwandfreie Färbungen zu erhalten; dieser Nachteil kann dadurch vermieden werden, daß man dem Imprägnier- oder Entwicklungsbad N-substituierte Thioharnstoffe zusetzt. — Man behandelt ein Baumwollgewebe auf übliche Weise in Ggw. von 0,5 (g) Na-Nitrit u. 30 Na-Sulfat in einem Bad, das 0,6 des Na-Salzes des Schwefelsäureesters des Küpenfarbstoffs enthält, den man nach F. P. 396 583 durch Kondensation von Bz.1-Benzanthronyl-1-aminoanthrachinon in alkal. Medium erhält. Man entwickelt dann die Färbung ca. 15 Min. bei 20° in einem frischen Bad, das pro Liter 20 ccm 96%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 1 g Guanylthioharnstoff (I) enthält, u. erhält klare grünstichige Färbungen. An Stelle von I kann man Methyl-, Phenyl- oder Diphenylthioharnstoff verwenden. Mit dem Leukoschwefelsäureester von 1-Amino-2-anthrachinonyl-2'.3'-anthrachinonoxazol erhält man auf die oben beschriebene Weise eine kräftige, kohechte rote Färbung, mit dem Leukoschwefelsäureester von 1.2.1'.2'-Dianthrachinonazin eine gleichmäßige blaue Färbung. (F. P. 904 183 vom 10/5. 1944, ausg. 29/10. 1945. D. Prior. 30/3. 1943.) 813.7021

\* **Camille Dreyfus,** übert. von **George C. Ward** und **Burnard T. Pull,** *Verbesserung der Säureechtheit von Farbstoffen auf organischen Cellulosederivaten.* Man behandelt gefärbte Textilien organ. Cellulosederiv. mit der wss. Lsg. eines prim., sek. oder tert. aliph. Oxymonoamins mit wenigstens 3 C-Atomen in mindestens einer der am N-Atom des Amins gebundenen Alkylketten. (Can. P. 435 766, ausg. 9/7. 1946.) 813.7021

\* **Imperial Chemical Industries Ltd.,** übert. von **Cecil E. H. Bawn** und **Ernest G. Cockbain,** *Schützender Überzug für Farbstoffpulver.* Farbstoffpulver, die ganz oder teilweise aus wasserlösl. Farbstoffen bestehen, versieht man durch Mischen mit 10 Gew.-% an öl- oder wachsartigen Substanzen mit einem Öl- oder Wachshäutchen. Das Mischen wird bei einer Temp. durchgeführt, bei der die öl- oder wachsartige Substanz vollständig verflüssigt ist. Geeignete Überzugsmassen sind aliphat. Carbonsäuren oder Alkohole mit 8—18 C-Atomen. (E. P. 576 100, ausg. 19/3. 1946.) 813.7029

\* **Comp. Nationale de Matières Colorantes & Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies Établissements Kuhlmann,** *Zwischenprodukte für die Herstellung von Farbstoffen der allg. Zus. I,* worin R den Arylrest eines prim. aromat. Amins oder eines Amins darstellt, das sich beim Diazotieren wie ein prim. aromat. Amin verhält, aber zur Kupplung mit Diazoverbb. nicht befähigt ist, R' Cycloalkyl u. M ein einwertiges Metall bedeutet, erhält man durch Kondensation von Salzen der 2-Cycloalkylamino-5-sulfobenzoesäure mit dem Diazoderiv. von RNH<sub>2</sub> in

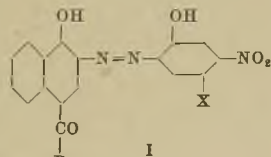


neutraler Lösung. Die erhaltenen Diazoaminoderiv. können zum Färben verwendet werden, indem man sie zusammen mit kuppelnden Komponenten auf die Faser aufbringt, spaltet u. kuppelt. Die folgenden Verb. können kondensiert werden: 2-Cyclohexylamino-5-sulfobenzoesäure (II) mit dem Diazoderiv. von o-Nitroanilin; II mit dem Diazoderiv. von 2-Chlor-5-(trifluormethyl)-anilin u. II mit dem Diazoderiv. von 2-Chlor-4-aminoxanthon. Die erhaltenen Diazoaminoverbb. sind gelbe Nadeln, die in W. sehr leicht lösl. sind u. von verd. organ. Säuren schnell zers. werden. (E. P. 576 619, ausg. 12/4. 1946.) 813.7053

**Imperial Chemical Industries Ltd.,** England, *Monoazofarbstoffe,* die bes. zum Färben von Acetatseide (E) u. Nylon (N) geeignet sind, erhält man entweder durch Kuppeln eines diazotierten p-Nitroanilins, das mit Ausnahme einer Sulfonsäure-, Carbonsäure- oder Cyangruppe noch andere Substituenten enthalten kann, mit dem Schwefelsäureester eines N-Oxalkyl-N-phenyl- oder -naphthylalkylanilins, das mit Ausnahme von Sulfon- oder Carbonsäuregruppen andere Substituenten enthalten kann, oder durch Kuppeln des diazotierten p-Nitroanilins mit einem N-Oxalkyl-N-phenyl- oder -naphthylalkylanilin u. Umwandlung der erhaltenen Oxalkylmonoazoverb. in an sich bekannter Weise in ihren Schwefelsäureester. — Die Herst. folgender Farbstoffe ist beschrieben: p-Nitroanilin (I) → Schwefelsäureester (a) von N-β-Oxäthyl-N-β'-phenyläthylanilin (II) (erhältlich aus N-β-Phenyläthylanilin u. Äthylenchlorhydrin, Kp. 223—230°), dunkelrotes Pulver, in W. scharlach-

rot, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schwach rot lösl., färbt E aus neutralem Glaubersalz oder Kochsalz enthaltendem Bade in scharlachroten licht- u. waschechten Tönen, die nicht sublimieren; I → a von N-β-Oxäthyl-N-γ-phenylpropylanilin (III), dunkelrotes Pulver, färbt E scharlachrot; o-Chlor-p-nitroanilin (IV) → a von II, grünstichig dunkles Pulver, in W. rot u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> braun lösl., färbt E reib- u. sublimierfest karmoisinrot; IV → a von III, grünstichig dunkles Pulver, in warmem W. rot u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotbraun lösl., färbt E rot; I → a von N-β-Oxäthyl-N-β'-phenyläthyl-m-aminotoluol (V) (erhältlich aus N-β-Oxäthyl-m-toluidin u. β-Phenyläthylbromid, Kp.<sub>20</sub> 216—220°), dunkelrotes Pulver, in W. rot u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schwach gelb lösl., färbt E karmoisinrot; IV → a von N-β-Oxäthyl-N-β'-phenyläthyl-m-chloranilin (Kp.<sub>0,1</sub> 180—197°), rotes Pulver, in warmem W. rot, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orangebraun lösl., färbt E scharlachrot; I → a von N-β-Oxäthyl-N-β'-phenyläthyl-m-aminoanisol (erhältlich aus N-β-Oxäthyl-m-aminoanisol u. β-Phenyläthylbromid, Kp.<sub>1,5</sub> 210°), schwarzes Pulver, in warmem W. karmoisinrot, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotbraun lösl., färbt E u. N orangebraun; 2,6-Dichlor-4-nitroanilin (VI) → a von II, dunkelbraunes Pulver, in warmem W. orangebraun, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schwachbraun lösl., färbt E u. N orangebraun; 2,4-Dinitroanilin (VII) → II, dunkelbraunes Pulver, in warmem W. u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> violett lösl., färbt E rotstichig violett; 6-Chlor-2,4-dinitroanilin → a von V, schwarzes Pulver, in warmem W. blaviolett, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotbraun lösl., färbt E blaviolett; I → a von N-β-Oxäthyl-N-β'-p-tolylanilin (VIII), färbt E scharlachrot; VI → VIII, färbt E braunorange; 2,6-Dibrom-4-nitroanilin (IX) → VIII, färbt E braunorange; I → a von N-β-Oxäthyl-N-β'-1-naphthyläthylanilin, färbt E scharlachrot; I → a von N-γ-Oxypropyl-β'-phenyläthylanilin, färbt E scharlachrot; I → a von N-n-β-Oxypropyl-β'-phenyläthylanilin, färbt E scharlachrot; 2-Brom-4-nitroanilin → a von II, färbt E karmoisinrot; I → a von N-β-Oxäthyl-N-α'-phenyläthylanilin (X), färbt E scharlachrot; IV → a von X, färbt E karmoisinrot; VII → a von X, färbt E rotstichig violett; VI → a von X, färbt E braunorange; 6-Brom-2,4-dinitroanilin → a von N-β-Oxäthyl-N-β'-phenyläthyl-2-methoxy-5-methylanilin, färbt E rotstichig blau. — In einem weiteren Beispiel kuppelt man II mit diazotiertem I u. führt die erhaltene Monoazoverb. mit 75—95% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in den Schwefelsäureester über, der in seinen Eigg. dem Farbstoff I → a von II entspricht. (F. P. 913 536 vom 22/8. 1945, ausg. 12/9. 1946. E. Prior. 28/8. 1944.) 813.7053

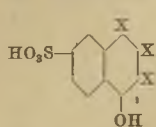
**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Neue metallhaltige Azofarbstoffe** erhält man durch Behandlung von Farbstoffen der allg. Zus. I, worin R einen KW-stoff-Rest u. X H, eine Alkylgruppe oder Halogen bedeutet, mit metallabgebenden Mitteln. — Die erhaltenen Farbstoffe, bes. die Chromverb., sind im allg. in W. u. verd. Alkalien wenig lösl., besitzen dagegen eine gute Löslichkeit in verschied. organ. Lösungsmitteln, die man gewöhnlich für Lacke u. verspinnbare MM. benötigt. Man kann die erhaltenen Farbstoffe daher zum Färben von Lacken, Natur- u. Kunstharzen, Cellulosederiv., aber auch zum Färben von Casein u. Gelatine verwenden u. erzielt blaue, sehr lichtechte Töne. — Den Farbstoff, den man durch Diazotieren von 15,4 (Gew.-Teilen) 5-Nitro-2-aminophenol u. Kuppeln mit 26,0 4-Benzoyl-1-oxynaphthalin (II) erhält, suspendiert man in einer Lsg. von 5 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 500 W., versetzt dann mit einer Lsg., die man aus 7,6 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15 Weinsäure u. 24 einer 30% ig. Natronlauge erhält, erhitzt 15—24 Std. unter Rückfluß, filtriert die ausgefallene Chromverb., wäscht neutral u. salzfrei u. trocknet unter vermindertem Druck. Man erhält ein dunkelblaues Pulver, das sich in A., Aceton, Butylacetat usw. leicht mit rotstichig blauer Farbe löst. Nitro- oder acetylcellulosehaltige Lacke oder Spinnmassen aus Acetylcellulose werden von diesem Farbstoff ebenfalls in echten rotstichig blauen Tönen gefärbt. Die in ähnlicher Weise hergestellte Chromverb. des Farbstoffs, den man durch Diazotieren von 5-Nitro-4-chlor-2-amino-1-phenol u. Kuppeln der erhaltenen Diazoverb. mit II erhält, ergibt etwas rotstichigere Färbungen. Diazotiert man 5-Nitro-4-methyl-2-amino-1-phenol, kuppelt mit II u. stellt aus dem erhaltenen Azofarbstoff die Chromverb. her, so erhält man ebenfalls rotstichig blaue, ausgezeichnet lichtechte Färbungen. (F. P. 897 521 vom 25/8. 1943, ausg. 23/3. 1945. Schw. Prior. 3/9. 1942.) 813.7053



\* **Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Polyazofarbstoffe** für Baumwolle u. regenerierte Cellulose, deren Lichteinheit durch Metallisieren verbessert werden kann, erhält man dadurch, daß man einen Diazofarbstoff der allg. Zus. R'N : NR''N : NR'''NH<sub>2</sub> mit wenigstens einer Sulfonsäuregruppe, worin R' einen in o-Stellung eine OH- u. eine COOH-Gruppe enthaltenden Benzolring, R'' u. R''' Benzol- oder Naphthalinreste bedeuten, diazotiert u. die Diazoverb. mit einer Aminooxynaphthalinsulfonsäure der allg. Zus. I kuppelt. In I bedeuten 2 X H u. 1 X die Gruppe —NHA, die einen Benzolring



mit einer Carboxyl- u. einer Hydroxylgruppe in o-Stellung zueinander enthält u. in der die —NH<sub>2</sub>-Gruppe an eine Carboxylgruppe oder an das C-Atom einer heterocycl. Verb. gebunden ist. — Man diazotiert 23,3 (Teile) *1-Amino-3-carboxy-4-oxy-5-benzolsulfonsäure* in 150 H<sub>2</sub>O, kuppelt bei 0° in Ggw. von



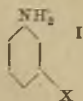
CH<sub>3</sub>COONa mit einer Lsg. von 13,7 *1-Amino-3-methyl-6-methoxybenzol* in 10 konz. HCl u. 40 H<sub>2</sub>O, mischt die Lsg. des erhaltenen Monoazofarbstoffs in wss. NaOH mit 27,6 g 25% ig. NaNO<sub>2</sub>, säuert mit 50 (Teilen) konz. HCl in 200 Eiswasser bei 0—5°, kuppelt mit 22,3 *1-Naphthylamin-6-sulfonsäure* als Na-Salz u. saltz aus. Der erhaltene Farbstoff wird in wss. NaOH gelöst, mit 6,9 NaNO<sub>2</sub> (25% ig. Lsg.) vermischt u. in Ggw. von verd. HCl bei 15° diazotiert. Die Diazoverb. wird dann mit 41,8 eines Prod. gekuppelt, das man aus COCl<sub>2</sub> u. äquimol. Mengen *2-Amino-5-oxy-7-naphthalinsulfonsäure* u. *1-Amino-3-carboxy-4-oxybenzol* erhält. Der Farbstoff, ein dunkles Pulver, färbt Baumwolle in Ggw. von CuSO<sub>4</sub> u. Na-Tartrat in rotstichig grauen Tönen. Die Herst. zahlreicher weiterer Farbstoffe wird beschrieben. (E. P. 580 175, ausg. 29/8. 1946.) 813.7054

**Sandoz Akt.-Ges.**, Schweiz, *Disazofarbstoffe*. Man kuppelt 1 Mol tetrazotiertes *1-Amino-4-(4'-aminobenzoylamino)-benzol* (I) mit 1 Mol *2-Oxybenzol-1-carbonsäure* (II) oder einem Homologen dieser in 5-Stellung nicht substituierten Säure u. dann mit 1 Mol *2-Benzoylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure* (III). Die neuen Farbstoffe sind dunkle Pulver, die sich in W. u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot lösen u. Baumwolle u. regenerierte Cellulose ebenfalls in roten Tönen färben. Durch Nachbehandlung mit Kupfersalzen werden die Färbungen wasch- u. lichtechter. Die Herst. eines Farbstoffes aus I, II u. III ist beschrieben. An Stelle von II kann *2-Oxy-3-methyl- oder 2-Oxy-4-methylbenzol-1-carbonsäure* verwendet werden. (F. P. 908 494 vom 27/12. 1944, ausg. 10/4. 1946.) 813.7055

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel**, Schweiz, *Küpenfarbstoffe*, die zum Färben der verschied. Fasern, Baumwolle, Leinen, Zellwolle oder Superpolyamidfasern, geeignet sind u. auch in Form der Leukoschwefelsäureestersalze verwendet werden können, erhält man dadurch, daß man in jede der 1- u. 4-Stellungen einer Anthracinonverb. in an sich üblicher Weise je eine Acylaminogruppe einführt, wobei der Rest mindestens einer dieser Aminogruppen der Rest einer Arylsulfonarylcarbonsäure sein soll. — 13 (Gewichtsteile) mit Thionylechlorid (a) behandelte *4-Phenylsulfonbenzol-1-carbonsäure* (I) setzt man 2 Stdn. unter Rühren bei 170—175° mit *1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon* um u. erhält in sehr guter Ausbeute *1-(4'-Phenylsulfonbenzoylamino)-4-benzoylaminoanthrachinon* (Ia), rote Krystalle, F. 363—365°, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot lösl., färbt Baumwolle (A) aus violett-schwarzer Küpe in sehr echten roten, lebhaften Tönen. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man, wenn man an Stelle von I *3-Phenylsulfonbenzol-1-carbonsäure* verwendet. Mit *4-(4'-Chlorphenylsulfon)-benzol-1-carbonsäure* (II) oder *4-(4'-Methoxyphenylsulfon)-benzol-1-carbonsäure* erhält man blaustichigere Färbungen. Setzt man 2,6 der mit a behandelten I mit 1,2 *1,4-Diaminoanthrachinon* (III) um, so erhält man *1,4-Di-(4'-phenylsulfonbenzoylamino)-anthrachinon*, rote Nadeln, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orangerot lösl., färbt A aus grüner Küpe in echten roten Tönen. Aus III u. II erhält man einen ähnlichen Farbstoff. — In einem weiteren Beispiel wird das Färben von A mit dem Farbstoff Ia beschrieben. (F. P. 908 618 vom 5/1. 1945, ausg. 15/4. 1946. Schwz. Prior. 1/11. 1943.) 813.7059

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Saure Farbstoffe der Anthrachinonreihe*. Zu Schwz. P. 220 220; C. 1943. I. 1421 ist nachzutragen: Ebenfalls in blauen Tönen färbende Farbstoffe erhält man durch Umsetzen von *4-brom-1-aminoanthrachinon-2-sulfonsäure* Na (I) mit *3-Aminobutyrophenon*, *5-Amino-2,4-dimethylacetophenon* oder *3-Aminopropiophenon*. In grünstichig blauen Tönen färbende Farbstoffe erhält man aus I u. *4-Aminoacetophenon*, *4-Aminobutyrophenon*, *4-Amino-ω-oxyacetophenon* oder *4-Amino-ω-chloracetophenon*. — Setzt man 76 (Gewichtsteile) *1-Amino-2,4-dibromanthrachinon* mit 30 *3-Aminoacetophenon* um u. erhitzt 44 des Umsetzungsprod. zur Umwandlung in die Sulfonsäure mit 180 Phenol, 40 K-Sulfat u. 100 W., so erhält man einen in blauen Tönen färbenden Farbstoff. (F. P. 899 740 vom 12/11. 1943, ausg. 8/6. 1945. D. Prior. 23/2. 1939.) 813.7059

**Sandoz Akt.-Ges.**, Schweiz, *Saure Farbstoffe der Anthrachinonreihe* erhält man dadurch, daß man bei Temp. von 40—150°, vorteilhaft 70—100°, in Ggw. eines Katalysators, wie Cu oder dessen Verbindungen, u. eines halogenwasserstoffbindenden Mittels ein m-substituiertes Anilin der Zus. I, worin X Alkyl, Halogen, COOH, COOAlkyl, OH oder OAlkyl bedeutet, entweder mit 2,6- oder 2,7-disulfoniertem *1-Amino-4-halogenanthrachinon* oder mit 6- oder 7-sulfoniertem *1-Amino-2,4-dihalogenanthrachinon* umsetzt u. im letzteren Fall den erhaltenen monosulfonierten Farbstoff in der Wärme noch mit einer Sulfitlsg. behandelt. Die mit den neuen



Farbstoffen erhaltenen Färbungen besitzen eine gute Abendfarbe. — So erhält man durch 12std. Kondensation von 10 (Gewichtsteilen) *1-amino-2.4-dibromanthrachinon-6-sulfonsaurem K* mit 3,2 *m-Toluidin* (I) in Ggw. von 4,8 Na-Bicarbonat, 0,2 Cu-Pulver, 50 W. u. 15 A. unter Rühren bei 80° u. anschließende Behandlung des monosulfonierten Farbstoffes mit einer Sulfittlg. den 2.6-sulfonierten Farbstoff, der Wolle, Seide, Haare u. Nylonfasern in schönen blauen Tönen färbt, die sich bei künstlichem Licht im Farbton nicht verändern. Man erhält denselben Farbstoff, wenn man *1-amino-4-bromanthrachinon-2.6-disulfonsaures Na* (Ia) mit I umsetzt. Ferner können in rotstichig blauen Tönen färbende Farbstoffe von guter Abendfarbe erhalten werden aus: *1-amino-2.4-dibromanthrachinon-7-sulfonsaurem Na*, *m-Chloranilin* (II) u. anschließende Behandlung mit Sulfittlg.; *1-amino-4-bromanthrachinon-2.6-disulfonsaurem K* (III) u. II; *1-amino-2.4-dibromanthrachinon-7-sulfonsaurem K* u. *m-Aminobenzoesäure* (IV) u. anschließende Behandlung mit Sulfittlg.; *1-amino-4-chloranthrachinon-2.6-disulfonsaurem Na* u. IV. Aus Ia u. dem Methyl ester von IV erhält man einen blauen Farbstoff, dessen Farbton sich bei künstlichem Licht nicht verändert. (F. P. 905 356 vom 23/6. 1944, ausg. 3/12. 1945. Schwz. Prior. 16/7. 1943.) 813.7059

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

János Balász und Lajos v. Bartha jr., Ungarn, *Herstellung von Zinkweiß*. Die Verbrennung der Zn-Dämpfe erfolgt in einem Drehrohrföfen, dessen Inneres durch eingesetzte Leitbleche oder Vorsprünge in der Form eines großen Schraubengewindes ausgebildet ist. Die Verbrennungsluft wird, gegebenenfalls mit CO<sub>2</sub> gemischt, durch eine Serie von Öffnungen, deren Durchmesser verstellbar ist, tangential eingeleitet. Dadurch wird eine restlose Verbrennung der Zn-Dämpfe, eine genau regelbare Temp. u. damit ein Prod. von sehr gleichmäßiger Korngröße erzielt. Außerdem kann nach diesem Verf. die Verbrennung in einem einzigen Arbeitsgang ausgeführt werden statt wie bisher in 2 Stufen. (F. P. 905 109 vom 16/6. 1944, ausg. 26/11. 1945. Ung. Prior. 16/6. 1943.) 805.7091

Henkel & Co. G. m. b. H., Deutschland, *Wäßrige Anstrichmittel für Innenräume* kann man durch Mischen von Kreide (als Pigment) enthaltenden Prodd. u. wss. Lsgg. von Salzen der Alginsäure (als Bindemittel) ohne wesentliche Ausflockung dadurch erhalten, daß man alkal. reagierende Alkalisalze in einer Menge zugibt, die mindestens 10% der Menge der alginsäuren Salze beträgt. Als Salze der Alginsäure können das Na-, K-, Ammonium- oder Mg-Salz verwendet werden. Außer den wss. Alginatlsgg. können noch andere Bindemittel bekannter Art, wie Stärkeklem oder wasserlösl. Celluloseäther, mitverwendet werden. Die alkal. reagierenden Alkalisalze können sein: Na-, K- u. NH<sub>4</sub>-Carbonat, Bicarbonate, sek. oder tert. Phosphate usw. — So kann man ein glattes u. gleichmäßiges Gemisch erhalten, wenn man eine Lsg. von 2,5 (Gewichtsteilen) Na-Alginat in 70 W. mit 0,5 Na-Carbonat verrührt u. diese Lsg. mit einer dicken Paste von 100 Kreide u. 35 W. vermischt. Mit diesem Gemisch können auf Innenwänden gleichmäßige u. abreibefeste Anstriche erzielt werden. Ohne Zugabe des Na-Carbonats flockt das Gemisch aus. (F. P. 907 494 vom 18/8. 1943, ausg. 13/3. 1946. D. Prior. 21/8. 1942.) 813.7093

Charles Burtin, Frankreich, *Anstrich für Dekorationszwecke*. Auf transparentem Material, das in der Durchsicht betrachtet wird, z. B. auf Fensterscheiben, werden Dekorationen durch Anwendung einer einzigen Farbe hergestellt, indem man sie an den einzelnen Stellen mit Hilfe von Schablonen in verschied. Stärke aufträgt. Man kann dabei an einzelnen Stellen so viele Schichten übereinander auftragen, daß diese in der Durchsicht fast schwarz erscheinen. Als Pigment u. Bindemittel können alle dafür üblichen Stoffe verwendet werden. (F. P. 903 560 vom 20/10. 1944, ausg. 9/10. 1945.) 805.7093

Gunnar Thimann, Schweden, *Rostschutzanstrich*. Der Anstrich enthält die üblichen Bindemittel, wie Leinöl u. Chinaholzöl, die bekannten Sikkative u. als Pigment Gemische aus *Silicium*, *Chrom* u. *Eisen* oder Legierungen davon. Die Mischungen enthalten vorzugsweise 50—90% Si, 2—25% Cr u. Rest Fe, bes. vorteilhaft sind solche mit 7—8% Cr. Die Schutzwirkg. u. Deckkraft der Gemische ist am besten, wenn die Hauptmenge der Bestandteile, ca. 85—95%, eine Korngröße von 0,1—10  $\mu$  besitzt, für manche Gemische sind jedoch auch Durchmesser bis zu 35  $\mu$  zulässig. Die Gemische können auch aus Kombinationen folgender Legierungen bestehen: Fe-Si + Cr-Si, Fe-Si + Fe-Cr, Fe-Cr + Si-Cr oder Fe-Si-Cr allein, am vorteilhaftesten sind bin. Legierungen, z. B. Fe-Si mit 40—90% Si, Cr-Legierungen mit 40% Cr usw. In Lsgg. von sehr geringem Durchmesser der Partikel verhalten sich diese, als ob sie aus den Einzelementen beständen, man kann auf diese Weise eine noch geringere Korngröße erzielen als durch mechan. Zerkleinerung. (F. P. 904 269 vom 15/5. 1944, ausg. 31/10. 1945. Schwed. Prior. 30/6., 6/11. 1943 u. 15/2. 1944.) 805.7093



\* **Electric Storage Battery Co.**, übert. von **Joseph C. Duddy**, *Innenanstrich für Akkukästen*. Zunächst wird im Spritzverf. eine Harzschicht aufgetragen u. an der Luft getrocknet. Dann wird (wieder im Sprühverf.) eine Schicht aufgebracht, die zur Hauptsache aus SiO<sub>2</sub> besteht. Den Schluß bilden eine oder mehrere Schichten, die aus der Lsg. von Copolymeren von Vinylchlorid u. Vinylacetat erzeugt worden sind, wobei nur durch schwache Wärme getrocknet werden soll, damit noch etwas Lösungsm. zurückgehalten wird. (Can. P. 427 840, ausg. 29/5. 1945.) 805.7093

**Vernis Merville & Morgan, S. A.**, Frankreich (Seine), *Neue Nitrocelluloselacke* mit hohem Geh. an filmbildender Substanz u. vermindertem Verdünnungsgrad (nicht über 40%), die bei gewöhnlicher u. bei erhöhter Temp. aufgetragen werden können u. hohes Deckvermögen sowie sehr gute Beständigkeit gegenüber Alterungsmitteln, wie W., ferner gegenüber Wärme, infraroten u. ultravioletten Strahlen besitzen. Sie haben z. B. folgende Zus.: 12 (Gewichtsteile) nitrierte Baumwolle, 10 Pigment, 8 Weichmacher, 5 Harz, 26 Ester oder Äther, 7 Alkohole, 2 Ketone, 30 KW-stoffe. (F. P. 907 836 vom 19/5. 1944, ausg. 22/3. 1946.) 832.7117

**S. A. Paravinil**, Italien, *Lackierungen mit Polyvinyl-, Styrol- und Acrylharzen*. Auf die zu lackierende Oberfläche aus Metall, Holz, Papier, keram. Material usw. wird eine Lsg. oder Suspension von nicht vollständig polymerisierten Polyvinyl-, Acryl- oder Styrolharzen aufgetragen (mit Pinsel oder Spritzpistole) u. der Gegenstand dann zur Beendigung der Polymerisation kurze Zeit trocken auf Temp. über 150° erhitzt. Es können auch Pulver der genannten Harze aufgetragen werden, wenn die Oberfläche vorher mit einem geeigneten Lösungsm. angefeuchtet oder mit einem Haftmittel bestrichen wird. Auch Gegenstände großer Ausdehnung, wie Drähte u. Papierbahnen, können nach diesem Verf. bearbeitet werden, wenn man sie kontinuierlich taucht u. erhitzt u. dafür sorgt, daß die Geschwindigkeit beim Durchleiten durch die Wärmekammer so geregelt wird, daß das Material genügend lange Zeit bis zur Beendigung der Polymerisation darin bleibt. (F. P. 917 124 vom 8/11. 1945, ausg. 26/12. 1946.) 805.7117

**Henry Gault**, Frankreich (Seine), *Halogenabkömmlinge von Ketobutylolactoncarbonsäureestern*. Man läßt Cl<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub> auf Verb. der Formel R·CH·O·CO·CO·CH·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (R = H, Alkyl oder Aryl) einwirken. Es entstehen halogenhaltige Harze, die in W. u. A. unlösl., in Aceton u. arom. KW-stoffen dagegen lösl. sind. Die Lsgg. sind als Lacke verwendbar. Die Ausgangsstoffe erhält man durch Kondensation von K-Oxalsäureestern mit aliph. Aldehyden. (F. P. 898 946 vom 7/6. 1943, ausg. 11/5. 1945.) 809.7117

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Kondensationsprodukte* erhält man durch Umsetzen von Diaminen mit Gemischen von Dihalogenkohlsäureglykolestern u. Dihalogeniden zweibas. organ. Carbon-, Sulfon- oder Sulfo-carbonsäuren. — Bei 0—5° versetzt man eine Lsg. von 268,7 (Gewichtsteilen) Butandiol-dichlorkohlensäureester (I) u. 228,7 Adipyl-dichlorid (II) in 500 Bzl. unter Rühren mit einer Lsg. von 290 Hexamethylen-diamin (III) u. 570 einer 35%ig. NaOH-Lsg. in 2000 W., bringt langsam zum Sieden u. beläßt das Reaktionsgemisch 1 Stde. bei dieser Temperatur. Nach sorgfältigem Waschen mit W. u. Trocknen erhält man ein farbloses, pulverförmiges Kondensationsprod., das zu einer durchsichtigen M. schm., die sich zu Fäden ausziehen läßt u. in Alkoholen u. a. Lösungsmitteln unlösl. ist. In ähnlicher Weise erhält man aus I, II u. Äthylendiamin ein farbloses Pulver, das in H<sub>2</sub>O u. CH<sub>3</sub>OH unlösl., in warmem Äthylenglykol aber lösl. ist. Kann bei der Herst. von Lacken Verwendung finden. Aus I, Butan-1,4-disulfochlorid u. III erhält man ein farbloses Kondensationsprod., unlösl. in H<sub>2</sub>O u. Methanol, lösl. in Butanol u. warmem H<sub>2</sub>O oder warmem Äthylenglykol. — Zu 290 III gibt man langsam bei gewöhnlicher Temp. 2000 Bzl. u. versetzt in der Art unter Rühren mit einer wss. Lsg. von 570 35%ig. NaOH in 3000 H<sub>2</sub>O, daß keine bemerkenswerte Erhöhung der Temp. eintritt. Das gewaschene u. getrocknete Kondensationsprod. ist farblos, pulverförmig u. schm. zu einer durchsichtigen M., die in W. u. Methanol unlösl., in anderen organ. Lösungsmitteln, z. B. Äthylenglykol, dagegen gut lösl. ist. (F. P. 895 395 vom 9/6. 1943, ausg. 23/1. 1945. D. Prior. 20/5. 1942.) 813.7117

\* **Erling Johnson**, *Aldehyd-Dicyandiamid-Harz*. Man behandelt Dicyandiamid zunächst mit einer mit Aldehyd kondensierbaren Fl., wie Anilin, Phenol, ihre Mischungen u. Deriv., bei so hoher Temp. (200°), daß das Dicyandiamid unter NH<sub>3</sub>-Verlust höhermol. Verb. mit den genannten Stoffen bildet. Man arbeitet unter einem zusätzlichen Druck von 2—10 at u. in Cgw. von Harnstoff, Thioharnstoff, NH<sub>2</sub>CNO, NH<sub>2</sub>CNS, Guanidin, Dicyandiamidin u. oder Thiodicyandiamid. Den hochmol. Komplex behandelt man mit Aldehyd. (N. P. 70 194, ausg. 25/3. 1946.) 811.7179

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt. a. M., *Herstellung von Phenol- oder Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten*, die in KW-stoffen, fetten Ölen lösl. u. härtbar u. elast. sind, in Ggw. von Alkohol u. Weiterkondensieren in Ggw. von Fettsäuren, Oxyfettsäuren u. deren Derivv., wie sie bei der Oxydation von KW-stoffen wie Benzenen in fl. Phase erhalten werden. — Man erhitzt 150 (Teile) Paraformaldehyd, 120 Harnstoff u. 20 konz. wss. NH<sub>3</sub> in 250 n-Butanol u. 250 Methanol 1—3 Stdn. am Rückfluß bis zur Lsg., gibt 250 eines Oxydationsprod. (I) zu u. erwärmt 3—4 Stdn. unter Rühren auf 60—85°. Aus der Fl. entfernt man unter allmählicher Temperatursteigerung u. Druckverminderung das W. u. die Alkohole. Man erhält ein gelbes, viscoses Kondensationsprod., das in Alkoholen, Estern, Aceton, fetten Ölen u. Mischungen von Alkoholen u. Bzn. oder Bzl. lösl. ist. Lsgg. daraus dienen als Lacke u. geben härtende Filme. I erhält man, wenn man Mittelöl vom Kp. 260—325° aus der katalyt. CO-Hydrierung bei 105° mit Luft u. einem Oxydationskatalysator wie Mg—Mn-Stearat, oxydiert. Nach Vakuumdest. zur Entfernung geringer Mengen flüchtiger Anteile erhält man eine klare Fl., D.<sup>20</sup> 0,922, SZ. ca. 75, VZ. 167, die aus Fettsäuren, Oxycarbonsäuren u. deren Estern besteht. — Man erhitzt 180 Thioharnstoff u. 250 Paraformaldehyd mit 600 Methanol u. einer Lsg. von 0,3 HCl oder 1—2 Paraffinsulfochlorid in ca. 50 Methanol 6—8 Stdn. auf 80—90°, filtriert, gibt 350 eines Oxydationsprod. einer Schwerölfraction zu, wie sie durch intensive Hydrierung von Kohle erhalten wird, mit einer D. von 1,015, SZ. 52 u. VZ. 180 u. erhitzt 4—6 Stdn. auf 80—90°. Man dest. im Vakuum wie vorher angegeben, gibt erneut 200 Methanol zu, erhitzt 4—5 Stdn. auf 80—95° u. dest. erneut Methanol ab. Man erhält ein harzartiges Produkt. — Statt des Harnstoffs kann man auch andere mit HCHO kondensierbare Stoffe wie Phenol oder Kresol, auch I zusammen mit Alkydkondensationsprodd. anwenden. Ist die Wasserfestigkeit der Reaktionsprodd. unwesentlich, so kann man bei der Kondensation geringe Mengen mehrwertiger Alkohole, wie Glykol, Trimethylolpropan zusetzen u. solche Alkohole zur Veresterung der in I vorhandenen Fettsäuren verwenden. I erhält man in fl. Phase mit Oxydationsmitteln wie Luft, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, eventuell in Ggw. von Katalysatoren, wie V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die aus flüchtigen KW-stoffen erhaltenen I, z. B. aus einem Bzn. mit Kp. 150—200°, mit D. über 1, sind stark klebrige, viscose Stoffe, die sich als wasserfeste Klebemittel eignen. Die schwerer flüchtigen KW-stoffe geben öligere u. elastischere I. Weich- u. Hartparaffine geben pastenförmige I. Auch I aus aliphataromat. oder rein aromat. KW-stoffen, z. B. aus der Hydrierung von Steinkohlenteeröl, können angewandt werden. Reaktionsprodd. aus Harnstoff—HCHO u. 50—75% I trocken langsam, geben aber sehr elast. Filme u. sind in KW-stoffen gut löslich. Die neuen Harze eignen sich als Bindemittel für Farben, für Firnis, Lacke, Harze Leime, Klebmittel. Man kann sie mit Vinylharzen, wie Polyvinylchlorid, kombinieren, wobei härtbare kautschukartige Stoffe entstehen. (F. P. 899 848 vom 17/11. 1943, ausg. 12/6. 1945. D. Prior. 5/9. 1941.)

811.7179

Bata A. G., Böhmen-Nähren, *Kondensieren von Harnstoff und/oder Thioharnstoff mit Acet- und Formaldehyd* mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator in einer Stufe. — Man löst 375 (g) Harnstoff in 600 ccm W. u. gibt 393 70%ig. CH<sub>2</sub>CHO zu (durch Verdünnen aus 96,3%ig. Handels-CH<sub>3</sub>CHO, um Paraldehydbldg. zu vermeiden). Es erfolgt Erwärmung. Nach Abkühlen gibt man bei 25—30° in 15—20 Min. eine Lsg. von 6 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 250 W. zu, wobei die Temp. allmählich auf 40° steigt. Man rührt 1—1½ Stdn., bis sich Äthylidenharnstoff abzuscheiden beginnt, gibt 521 36%ig. Formol zu, neutralisiert sofort mit NaOH, stellt mit CH<sub>3</sub>COOH auf p<sub>H</sub> ca. 6 u. kocht 15—20 Min. Man kühlt ab, stellt auf p<sub>H</sub> 7 u. erhält ein Prod., das eine Viscosität von 1,57° ENGLER aufweist, nach Verdünnung zum Imprägnieren von Gewebe, nach Konzentrierung für Firnis u. mit Füllstoff zu Preßmassen oder Spritzgußmassen dient. (F. P. 898 915 vom 18/10. 1943, ausg. 11/5. 1945. D. Prior. 20/10. 1942.)

811.7179

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: Willy O. Herrman und Wolfram Haehnel), Deutschland, *Sulfurierung von Aldehydharzen*. Kondensations- u. Polymerisationsprodd., ebenso ihre Additionsprodd. mit NH<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub>, sowie die Kondensationsprodd. von Aldehydharzen können in Lsg. leicht mit H<sub>2</sub>S oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S sulfuriert werden. Die Art der Bindung des S konnte noch nicht geklärt werden, sie erfolgt auch nicht genau stöchiometr.; auf eine (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH-Gruppe wird etwa 1 S-Atom gebunden. Aus der Lsg. können die Reaktionsprodd. durch Verdampfung des Lösungsm. oder durch Ausfällung quantitativ gewonnen werden. Sie sind in den üblichen Lösungsmitteln für synthet. Harze leicht löslich, gelb bis braun gefärbt u. können zur Herst. von Lacken u. Preßmassen sowie als Zwischenprodd. für weitere Synthesen u. Rkk. verwendet werden. In eine ca. 20%ig. alkohol. Lsg. eines gehärteten Aldehydharzes, z. B. „Wacker-Kunstschellack RK“, leitet man bei n. Temp. 3 Stdn. H<sub>2</sub>S ein u. gibt dann die 5fache Menge W. zu, worauf ein gelbes Reaktionsprod. ausfällt, das



1,92% S enthält. Nach 8std. Einleiten von H<sub>2</sub>S hat es einen S-Geh. von 2,79%, nach 5 Tagen einen solchen von 6,42%, nach 18 Tagen von 6,71% u. nach 52 Tagen 11,24%; die Farbe geht im Laufe dieser Zeit von gelb nach braun über. Bei Verwendung von Methanol u. Eisessig als Lösungsm. ist der S-Geh. der Reaktionsprod. in gleichen Zeiträumen etwas geringer. Die Rk. kann auch so ausgeführt werden, daß man z. B. in einer Kugelmühle 30 Std. 100 (Gewichtsteile) körniges, gehärtetes Kunstharz mit 400 4%ig. Ammoniumsulfid vermahlt, wobei ein gelbes Reaktionsprod. mit 12,0% S entsteht. Auch ungehärtete Kunstharze können auf diese Weise sulfuriert werden. Ein *Crotonaldehydweichharz* nimmt z. B. nach 4wöchentlichem Einleiten von H<sub>2</sub>S in Eisessiglg. 9,40% S auf u. liefert ein fast farbloses Reaktionsprod.; in alkoh. NH<sub>3</sub>-Lsg. hat es schon nach 20 Tagen 13,58% S aufgenommen, *Aldehydweichharz* hat nach 4wöchentlichem Einleiten von H<sub>2</sub>S nur einen S-Geh. von 4,36%. (F. P. 896 736 vom 24/7. 1943, ausg. 1/3. 1945. D. Prior. 4/8. 1942.) 805.7179

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Härtungsmittel für Aminoplaste*. Bei der Herst. von Aminoplasten, z. B. Kondensationsprod. aus Formaldehyd u. Harstoff bzw. Thioharnstoff oder Melamin, oder bei Nachhärtung dieser Harze, z. B. bei der Behandlung von Textilgut mit solchen Kondensaten, verwendet man als sauren Katalysator aliphat.  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Halogen-carbonsäuren, aus denen sich im Zuge der Verwendung die entsprechenden Lactame bilden. (F. P. 895 207 vom 4/6. 1943, ausg. 18/1. 1945. D. Prior. 11/5. 1942.) 819.7179

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

G. W. Scott Blair und B. C. Veinoglou, *Vergleich des Verhaltens kautschukartiger Stoffe unter konstanten Spannungs- und konstanten Dehnungsbedingungen*. Ausgehend von NUTTINGS Gleichung  $\psi = S^2 \sigma^{-1} tk$  ( $S$  = Scherspannung,  $\sigma$  = Dehnung,  $t$  = Zeit u.  $\beta, k, u, \psi$  = Konstanten) wurden mehrere Kautschuke u. kautschukartige Stoffe unter Zug u. zum Teil unter Druck untersucht; abgesehen von einigen sehr weichen Stoffen findet man kaum eine Abweichung von der Linearität, wenn man  $\log S$  gegen  $\log t$  für eine Reihe konstanter Dehnungen u.  $\log S$  gegen  $\log \sigma$  aufträgt.  $k, \beta, u, \psi$  geben aus den Verss. bei konstanter Spannung u. konstanter Dehnung innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen dieselben Werte. Das Verf. scheint eine vereinfachte Meth. zur Unters. des Relaxationsverh. komplexer Stoffe darzustellen. (Nature [London] 153, 165—66. 5/2. 1944. Shinfield, National Inst. for Res. in Dairying.) 134.7220

E. C. B. Bott, *Über die Spannkraft (resilient energy)*. Diese wird ermittelt durch Messung der Fläche zwischen der Zug-Dehnungs-Kurve u. der Dehnungsachse. Für den Kautschuktechnologien ist sie ein Mittel zur Beurteilung der verstärkenden Eig. von Kautschukfüllstoffen. Es werden einige Beispiele u. Diagramme gegeben, wie diese Werte mit Hilfe der Integralrechnung zu ermitteln sind. (Trans. Instn. Rubber Ind. 18, 147—72. Dez. 1942.) 164.7220

M. M. Heywood, *Alterungsschutzmittel*. Bei Plastizitätsmessungen mit dem näher beschriebenen DILLON-Plastometer wurde festgestellt, daß der Zusatz von Alterungsschutzmitteln (I) die Neigung der Kautschukmischungen zum Anvulkanisieren erhöht. Ferner wurde festgestellt, daß die Plastizität nach dem Zusatz bestimmter I beim Lagern zunächst erheblich abnimmt, um nach weiterer Lagerung wieder zuzunehmen. Späterhin nimmt die Plastizität erneut ab bis zur Anvulkanisation der Mischung. Schließlich wurde festgestellt, daß eine I-haltige Mischung, sogleich nach dem Mischvorgang vulkanisiert, eine bessere Alterungsbeständigkeit zeigt als eine solche, die vor der Vulkanisation längere Zeit gelagert hatte. (Trans. Instn. Rubber Ind. 18, 181—83. Dez. 1942.) 164.7230

Usines Hongroises de Caoutchouc S. A., Ungarn, *Elastiziermittel für Natur- und Kunstkautschuk* aus in bestimmter Weise behandelten Rückständen bei der Styrolherstellung. Bei der Äthylbenzolspaltung bei hoher Temp. bleiben bei der Styroldest. als Rückstand cycl. aromat. u. kondensierte relativ hochmol. KW-stoffe zusammen mit den verwendeten Polymerisationsverhinderern. Man erhitzt den Rückstand unter vermindertem Druck (25 mm, 285°) u. entfernt höhersd. Anteile u. gibt den Rest zu Kunstkautschuk (I) im Verhältnis 1 : 1; die Elastizität des I wird um 350%, seine Plastizität um 45% gegenüber einer sonst gleichen aber diesen Rest nicht enthaltenden Mischung erhöht; man kann auch gleichzeitig Teer zusetzen. (F. P. 899 419 vom 4/11. 1943, ausg. 30/5. 1945. Ung. Prior. 14/11.) 811.7223

\* Wingfoot Corp., übert. von: Albert J. Gracia und Henry V. Powers, *Verbessern von Guayulekautschuk* durch Erhitzen in verd. NaOH-Lsg. bei ca. 150° u. danach Behandeln mit einem Lösungsm. zwecks Extrahierung der Harzbestandteile, z. B. Extrahierung mit sd. Aceton. Das erhaltene Prod. zeigt verbesserte Reiß- u. Biegungsfestigkeit u. Elastizität. (Can. P. 430 317, ausg. 25/9. 1945.) 811.7223

\* **Commercial Solvents Corp.**, übert. von: **Harold G. Johnson**, *Geschmeidigmachen von Kautschuk* mittels einer wss. Emulsion, die 1,5–5 (%) einer Fettsäure mit 12–18 C, eine Oxyaminverb. (I) in 30–100 Überschuß über die Fettsäure, 1–2 Bentonit u. 0,03–1 koll. Graphit enthält. Als I sind genannt: Isobutanolamin, Triäthanolamin, Tris-(oxymethyl)-aminomethan, 2-Amino-2-methyl-1-propanol u. 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol. (A. P. 2389 855, ausg. 22/11. 1945.) 811.7223

\* **Howard Irving Cramer**, *Vulkanisieren von Kautschuk* in Ggw. von Pb-, Zn-, Cd-, Hg- oder Sn-N-Alkyl-N-aryldithiocarbamat. (Can. P. 434 801, ausg. 14/5. 1946.) 811.7227

\* **Canadian Industries Ltd.**, übert. von: **Arthur M. Neal** und **John J. Verbanc**, *Verstärkte Kautschukwaren*. Man imprägniert Fasermaterial aus Regeneratcellulose mit einem Polyisocyanat, einem Polyisothiocyanat oder einem Isocyanat–Isouthiocyanat u. plastiziertem Kautschuk, entfernt das Lösungsm., vereinigt das Fasermaterial mit vulkanisierbarer Kautschukmischung u. vulkanisiert. (Can. P. 432 264, ausg. 1/1. 1946.) 811.7229

**Thüringische Zellwolle Akt.-Ges. und Zellwolle & Kunstseide-Ring G. m. b. H.**, Deutschland, *Geruchlosmachen von Thiokolen* durch Behandeln mit Halogeniden, Nitraten oder Rhodaniden; vorzugsweise mit Monochloressigsäure oder p-Toluolsulfonchloramid-Na (I) oder mit PbO<sub>2</sub>; die 3 zuerst genannten Stoffe verringern nur den Geruch. — Man walzt ein Thioplast bei Raumtemp. mit einer 2%ig. I-Lsg. 1 Stde.; nach Entfernung der Fl. wird das Prod. mit W. gewaschen. Es entwickelt beim Erhitzen nur einen schwachen Geruch. — Man kalandert Thioplast mit 2% PbO<sub>2</sub> u. setzt bei Raumtemp. weitere übliche Zusatzstoffe zu, worauf man vulkanisiert. (F. P. 899 679 vom 11/11. 1943, ausg. 7/6. 1945. D. Prior. 18/11. 1942.) 811.7237

\* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, *Koagulieren von Neoprenlatex*, dessen Dispergiermittel aus mit überschüssigen kaust. Alkalien behandeltem Kolophonium oder hydriertem Kolophonium bestehen, mit einem Mg-Salz, das bei Koagulationstemp. zu wenigstens 1% in W. lösl. ist. (E. P. 569 814, ausg. 11/6. 1945.) 811.7237

**Usines Hongroises de Caoutchouc S. A.**, Ungarn, *Polymerisieren von Butadienen*, auch in Mischung mit anderen Vinylverb. wie *Acrylnitril*, *Styrol* in Ggw. von *Glykolphorhydrin* (I). — Man erwärmt 100 (Gewichtsteile) Butadien, 75 Acrylnitril mit 200 wss. Emulgiermedium, 2 Katalysator u. 50 I 4 Tage auf 60°, wobei ein großer Teil des Polymerisats zu einer schwammartigen M. koaguliert. Ein Vulkanisat ergab folgende Werte gegenüber einem ohne I hergestellten, vulkanisierten Vergleichspolymerisat: Plastizität 30 (120), Klebkraft in der Wärme 4 kg/5 cm (2–3 kg/5 cm), Reißfestigkeit 1,8 kg/qmm (1,6–1,8 kg/qmm), äußerste Dehnung 300% (240–260%), Elastizität 20° (10–15°) Schopper, Abriebfestigkeit gleich. — Verwendet man statt I *Äthylen-1,2-cyanhydrin*, so erhält man ähnliche Werte. (F. PP. 899 420 u. 899 421 vom 4/11. 1943, ausg. 30/5. 1945. Ung. Prior. 20/11. 1942.) 811.7237

**Bata A. G.**, Böhmen-Mähren, *Polymerisieren von Halogenbutadienen* in wss. Emulsion in Ggw. von 0,5–3% (des Butadiens) lösl. Carbonate u./oder Bicarbonate. Die Bldg. balataartiger Polymerer soll dadurch verhindert werden. — Man emulgiert bei 25° 20 (kg) frisch dest. *Chloropren* u. 2 CS<sub>2</sub> in 45 Liter W., in dem vorher 0,9 Na-Oleat, 0,4 NaHCO<sub>3</sub> u. 0,4 einer wss. 20%ig. Leimlg. gelöst sind. Nach Polymerisation gibt man Antioxydationsmittel zu u. koaguliert mit verd. wss. HCl. Die Polymeren zeigen bessere mechan. Eigg., z. B. größere Weichheit als Polymere, die in Abwesenheit dieser Stoffe hergestellt wurden. (F. P. 895 766 vom 22/6. 1943, ausg. 2/2. 1945. Schwz. Prior. 24/2. 1942.) 811.7237

\* **Dominion Rubber Co. Ltd.**, übert. von: **Hendrik Romeyn jr.**, *Kautschukderivat* durch Erhitzen einer Mischung aus monomerem ungesätt. Nitril u. einem konjugiertem Dien mit einem ungesätt. Elastomeren bei ca. 120–250°. Man erhält feste elast. Prodd. hoher Lösungsmittelfestigkeit. (Can. P. 431 498, ausg. 27/11. 1945.) 811.7237

\* **International Latex Processes Ltd.**, übert. von: **Charles R. Peaker**, *Herstellung von Gegenständen aus Kunstkautschukemulsionen*. Wss. Dispersionen von Mischpolymerisaten aus *Butadien* u. einer Monovinylverb., wie *Styrol*, die 2–10 (Teile) Leim pro 100 Mischpolymerisat enthalten, werden direkt abgeschieden, getrocknet u. vulkanisiert. Statt Leim kann man 5–15 Polyvinylalkohol oder 50 Gummi arabicum anwenden. (Can. PP. 434 727, 434 728 u. 434 729, ausg. 14/5. 1946.) 811.7237

## XV. Gärungsindustrie.

**François Joseph Georges Henry**, Frankreich, *Destillationsverfahren und Vorrichtung*. Es wird mit einer Destillationskolonne gearbeitet, die so konstruiert ist, daß die zu destillierende Fl. zunächst durch Kontakt mit dem heißen Destillationsrückstand vorgewärmt u. dann durch die abziehenden Dämpfe bis nahe an den Kp. erhitzt wird, ehe sie in die eigentl. Destillationskolonne eintritt. Durch diese Arbeitsweise wird eine stufen-



weise Kondensation der entweichenden Dämpfe bei verschied. Temp. zuerst durch die vorgewärmte, dann durch die bis nahe an den Kp. erwärmte Fl. herbeigeführt. Das Verf. ist bes. für die *Rektifizierung* von A. geeignet. Die benutzte Vorr. wird ausführl. beschrieben. 6 Abbildungen. (F. P. 895 237 vom 5/6. 1943, ausg. 18/1. 1945.) 805.7507

\* **Distillers Co. Ltd.**, übert. von: **Eric H. Brittain, W. Philip Joshua** und **John M. Whitmarsh**, *Glyceringewinnung*. Den wss. Rückstand, den man nach der Vergärung von kohlenhydrathaltigen Stoffen mit Hefe erhält, mischt man mit Lösungsmitteln für Glycerin u. erhitzt das Gemisch unter starkem Rühren, um das gesamte W. abzudest. u. die Verunreinigungen in granulierter Form auszufällen. Die wasserfreie Lsg. von Glycerin in den Lösungsmitteln wird von den festen Anteilen abgetrennt. (E. P. 572 539, ausg. 12/10. 1945.) 813.7507

\* **Miles Laboratories Inc.**, *Citronensäure durch Vergärung*. Eine vergärbare wss. Kohlenhydratnährlg. wird mit einem Kationaustauschmittel (I) behandelt, um die die Gärung störenden Kationen zu entfernen. Nach der Entfernung von I wird die Lsg. zur Erzeugung von Citronensäure in Ggw. von H-, NH<sub>4</sub>-, K- u. Mg-Kationen mit *Aspergillus niger* der Vergärung unterworfen. (E. P. 572 383, ausg. 5/10. 1945.) 813.7507

\* **Ninni M. Kronberg**, *Hefepräparate mit hohem Gehalt an Sporen* werden durch Vermehrung der Hefe in einer Nährlg. hergestellt, die lebende Milchsäurebakterien enthält. Dann wird die Hefe mit O<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>-haltigen Stoffen behandelt. Das auf diese Weise hergestellte Prod. hat einen maximalen Geh. an Sporen u. enthält außerdem lebende Milchsäurebakterien, was seine Haltbarkeit stark erhöht. (E. P. 576 953, ausg. 29/4. 1946.) 805.7533

**Aktieselskabet Dansk Gaerings-Industrie**, Dänemark, *Behandlung von Gärungskohlensäure unter Wiedergewinnung von Alkohol*. Man wäscht die den A. enthaltende Gärungskohlensäure (I) kontinuierlich in zwei übereinanderstehenden Absorptionsgefäßen auf folgende Weise aus: Im unteren, mit geeigneten Füllkörpern versehenen Gefäß tritt I von unten ein u. durchstreicht eine herabrieselnde Absorptionsfl., z. B. wenig A. enthaltendes W. aus dem oberen Gefäß. Diese Absorptionsfl. wird im unteren Gefäß mittels einer Pumpe im Kreislauf über einen Kühler geführt u. nimmt dadurch, genügend herabgekühlt, den größten Teil des A. aus der I auf. Die nun nur noch wenig A. enthaltende I durchströmt dann das obere ebenfalls mit geeigneten Füllkörpern versehene Absorptionsgefäß, in dem frische u. kalte Absorptionsfl., z. B. W., herabrieselt, den letzten noch absorbierbaren A. aus der I aufnimmt u. unten austretend die Absorptionsfl. für das untere Gefäß darstellt. In dem Maße wie Fl. aus dem oberen Gefäß in das untere eintritt, wird am Boden des unteren Absorptionsgefäßes der verd. A. abgezogen. Wird z. B. I mit 25 g A. pro cbm auf diese Weise behandelt, so erhält man nach der Behandlung eine I, die nur 1—3 g A. pro cbm enthält u. in der Getränkeindustrie verwendet werden kann. Der kontinuierlich abfließende A. ist 3—4%ig, kann beim Ansatz von Maischen wieder verwendet oder durch Dest. konz. werden. (F. P. 917 198 vom 10/11. 1945, ausg. 27/12. 1946. Dän. Prior. 11/9. 1940.) 813.7537

**John Michael Schorr**, New Orleans, La., V. St. A., *Extraktion von Lupulin*. Zur Gewinnung der Geschmacks- u. Geruchsstoffe wird das Lupulin in heiße Zuckerslg. emulgiert u. im geschlossenen Behälter bis zur Abkühlung gerührt, wobei die Luft ferngehalten werden soll. Das Extraktionsprod. ist geeignet als Hilfsstoff für die *Brauerei*, für medizin. Zwecke u. dgl. Statt des Lupulins ist Hopfen als Ausgangsstoff ebenfalls geeignet, u. der Brauproz. kann nach dem Verf. in gleicher Weise verbessert werden. (A. P. 2 345 773 vom 28/11. 1940, ausg. 4/4. 1944.) 823.7541

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

**S. S. Bhat**, *Die indische Citronensaftindustrie: Gegenwart und Zukunft*. Die Citronenkultur stößt in West- u. Südindien insofern auf Schwierigkeiten, als die Ernte in die Regenzeit fällt u. die Preise sehr niedrig sind. Man geht deshalb dazu über, die Ernte sofort auf Saft zu verarbeiten u. die Schalen einzusalzen. (Agric. and Live-stock India 9. 418—31. Juli 1939. Baroda, India.) 182.7706

**Forman**, *Transportverluste in der Molkerei*. Aufzählung u. Vermeidung der Verluste bei Einlieferung, Ausgabe u. Verarbeitung der Milch; Fettverluste bei Molkeerzeugung. (Mlékarské Listy 36. 25—26. 4/2. 1944.) 259.7756

**Zal R. Kothavalla** und **K. P. R. Kartha**, *Untersuchungen über die Milchfettproduktion bei Harijana- und Tharparkar-Kühen in Beziehung zu Jahreszeit, Lactationsfortschritt, Produktionsfläche usw.* Der Fettgeh. der Milch betrug im Mittel bei Harijanakühen (I)

4,595%, bei Tharparkarkühen (II) 4,553%, Schwankungen zwischen 3,8 u. 5,2%. Es zeigte sich keine klare Beziehung zwischen Fettgeh. u. ermolkener Milchmenge, bei I scheint der Fettgeh. mit dem Steigen der Milchmenge zu fallen. Dagegen steigt der Fettgeh. mit Fortschreiten der Lactation; 0,062% je Monat bei II, 0,079% bei I. Die Jahreszeit ist ohne Einfl. auf die Fettmenge. (Agric. and Live-stock India 9. 251—71. Mai 1939. Imp. Council of Agric. Res., Animal Husbandry Bureau.) 182.7756

**Ant. Fiala**, *Ein geheimnisvoller Bestandteil der Milch — die Citronensäure*. Entdeckung der Citronensäure (I) in der Milch; Zahlenangaben über I-Geh. im Liter Milch (1,0—2,7 g). Bedeutung der I in der Milch. (Mlékařské Listy 36. 76—77. 31/3. 1944. Prag, Milchwissenschafts-Inst.) 259.7756

**Josel Prokůš**, *Die Reinfektion der Milch nach der Pasteurisierung*. Verschied. Ursachen der Reinfektion, bes. durch Angestellte der Molkerei, die Typhus- u. Tuberkulosebacillen ausscheiden; Fernhaltung verschied. anderer Quellen. Kampf gegen Infektion durch Reinhaltung. (Mlékařské Listy 36. 13—15. 21/1. 1944.) 259.7756

**Jaroslav Vintika**, *Salzsole und Korrosion*. Unters. über Metallkorrosion in Kühleinrichtungen durch Sole, in der die Kationen Na<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup> u. Mg<sup>++</sup> sowie die Anionen Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>==</sup>, CO<sub>3</sub><sup>==</sup> vorkommen. Verss. mit entsprechenden Metallspänen. Einschränkung der Korrosion durch Zugabe von Bichromaten zur Sole in Höhe von 1,5—1,6‰ bei MgCl<sub>2</sub> u. CaCl<sub>2</sub>. Bei NaCl wird doppelte Menge benötigt. Vor Zugabe die Sole mit NaOH neutralisieren. Bisweilen bewährt sich Zugabe von 0,3% Wasserglas. Zur Vermeidung des Schäumens empfiehlt sich Zugabe von 40 g Octylalkohol pro cbm. pH-Best. u. Neutralisation. Literatur. (Mlékařské Listy 37. 41—43. 16/2. 1945. Prag, Böhm. Aktienmolkerei.) 259.7756

**Vojtech Fuxa**, *Kontinuierliches Verfahren zur Buttererzeugung — das System „Alfa“*. Arbeitsvorgang beim Syst. „Alfa“ in der Molkerei der „Bayr. Milchversorgung“ (Nürnberg). Butterqualität, Vorzüge des Verf., Skizze der Anlage. (Mlékařské Listy 36. 73—76. 31/3. 1944.) 259.7758

**František Zlábek**, *Einfluß des Futters und der Bodenzusammensetzung auf die Eignung der Milch zur Käseerzeugung*. Einfl. der Zus. der Milch (Casein- u. Salzgeh.) auf die Käsebereitung. Das beste Futter für Melkvieh, dessen Milch zur Käseerzeugung dient, ist saftiges Wiesengras. Ungünstig wirken bes. Kraut u. Schnitzel von Rüben, landwirtschaftliche Abfälle, schlechtes Silofutter u. dergleichen. Zu starke Fütterung mit Melasse u. Schlempe wirkt ungünstig auf das Verhältnis Casein u. Salze in der Milch. Nicht ganz einwandfreies Silofutter kann zu großen Höhlungen im Käseteig noch vor der Hauptreifung (Ursache: Bakterien aus der Gruppe *Coli aerogenes*) u. nachträglichem Aufblähen der Käse, fast ausschließlich bei Hartkäse (Ursache: Bacillen der Buttersäuregärung) führen. Bei gutem Silofutter herrschen Milchsäurebakterien vor, die die Entw. der Buttersäurebakterien unterdrücken. — Je jünger die Bodenformation, desto stärker die chem. Veränderungen u. desto reicher der Grasbewuchs, was für Käseerzeugung bes. günstig ist (Schweiz, Allgäu). Stark kalkhaltige, grobsandige u. Mergelböden sind gleichfalls geeignet. Nach LAXA werden dem Boden durch 100 kg Käse entzogen: 1220 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 700 g Kalk u. 90 g K<sub>2</sub>O. (Mlékařské Listy 37. 39—41. 16/2. 1945. Prag, Milchwissenschafts-Inst.) 259.7760

**L. Brétignière**, *Man muß an die Grünfuttersilage denken*. Empfohlen wird die in Gruben leicht durchführbare saure (1—1,6 kg HCl je 100 kg Grünfutter) Silage. (Rev. Agriculteurs France 73. 106—07. April 1941.) 182.7780

**L. Brétignière**, *Saure Silierung in Kufen*. Bericht über die geeignete Grünfuttersilierung u. Angaben über Silageverfütterung. (Rev. Agriculteurs France 74. 137. Juni 1942.) 182.7780

**Heinrich Körprich**, *Eine einfache Methode zur Bestimmung des Caseins in der Kuhmilch*. Da die Best. des Milchcaseins für den Käseerbetrieb ebenso wichtig ist wie die Fettbest., wird eine neue Bestimmungsmeth. für Casein (I) auf ihre Brauchbarkeit für den geforderten Zweck untersucht. Die Meth. beruht auf Lsg. des I in einer 5%ig. Na-Salicylat-Lsg., die mit n/50 NaOH gegen Phenolphthalein zurücktitriert wird. Das I wird mit 10%ig. Essigsäure aus der Milch gefällt u. nach Filtration u. Waschen in einen Kolben zur Auflsg. gegeben. Auf Grund von exakten KJELDAHL-Parallelbestimmungen wurde ein Faktor 0,38703 ermittelt, womit die Meth. als brauchbar für die Praxis erwiesen wurde. — Kurven, Tabellen. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 67. 82—83. 12/9. 1946. Kempten.) 163.7848

**Heinrich Körprich**, *Schnelle Bestimmung des Eiweißgehaltes der Kuhmilch durch Formoltitration*. Die Nachprüfung einer näher beschriebenen Bestimmungsmeth. der



Eiweißstoffe mittels Formols ergab, daß die Resultate infolge der großen Streuung des Faktors zu unsichere Werte darstellen. Nach Ansicht des Vf. müßten die rass. bedingten Unterschiede der Tiere weitgehend im Faktor berücksichtigt werden. — Tabellen u. Kurven. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 67. 162—63. 21/11. 1946. Kempten.) 163.7848

**František Kukulka**, *Trocknen der Gummistopfen von Butyrometern*. Die Schädigung der Gummistopfen geschieht weniger durch den Angriff der Säure als durch ungeeignete Trocknung. Diese soll nach Waschung in warmem W. bei Temp. nicht über 30° erfolgen. Vf. schlägt vor, die Stopfen in einer Schachtel mit getrocknetem Bimsstein zu schütteln. (Mlékarské Listy 36. 268—69. 8/12. 1944. Tabor-Tschelkowitz, Rechnungs-kontroll-Labor.) 259.7848

**Nordmark-Werke G. m. b. H.**, Deutschland, *Eiweiß aus Blut*. Man verd. Blut mit W. u. leitet durch diese wss. Blutfl. bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temp. einen Luft-O<sub>2</sub>- oder O<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>-Strom mit solcher Geschwindigkeit, daß eine kräftige Emulsion erzeugt wird. Den gebildeten farblosen Schaum evakuiert man u. trocknet ihn gegebenenfalls. Das auf diese Weise gewonnene Eiweiß dient in erster Linie der menschlichen Ernährung, kann aber auch zu techn. Zwecken oder für die Therapie Verwendung finden. (F. P. 893 235 vom 31/12. 1942, ausg. 2/6. 1944. D. Prior. 3/3. 1942.) 819.7647

**Kaiser-Wilhelm-Ges. zur Förderung der Wissenschaften**, Berlin (Erfinder: **Heinrich Kraut** und **Ernst Kofrani**, Dortmund), *Herstellung eines Nahrungsmittels aus Hefeautolysat*, dad. gek., daß im Anschluß an die in bekannter Weise durchgeführte Autolyse eine Behandlung mit verd. HCl in der Wärme erfolgt, worauf das Erzeugnis in üblicher Weise neutralisiert u. getrocknet wird. — 100 (kg) Hefe werden mit 5 Essigester u. 100 Liter W. gründlich verrührt u. 2 Tage bei 37° gehalten. Dann versetzt man das Autolysat mit 10 Liter konz. HCl u. erwärmt 3—5 Stdn. bis zu mäßigem Sieden, wobei der abdest. Essigester kondensiert u. von neuem verwendet wird. Anschließend wird die Hefe neutralisiert u. in üblicher Weise getrocknet. Das erhaltene Prod. besitzt einen angenehm würgigen Geruch u. Geschmack. (D. R. P. 750 812 Kl. 6a vom 21/11. 1941, ausg. 30/1. 1945.) 808.7647

\* **F. B. Smith**, *Herstellung von Caseinsuspensionen*. Casein wird mit 1.5—7,5% seines Gewichts an *Pankreatin* in einer 2%ig. Sodalsg. suspendiert, die das 2—2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>fache Gewicht des Caseins besitzt. Nach 12—16 std. Digestion bei 40° wird mit Säure neutralisiert. Die so gewonnene Caseinsuspension ist bes. zur Herst. von Nahrungsmittelpräpp. geeignet. (Aust. P. 115 354, ausg. 2/7. 1945.) 805.7647

**Marcel Servigne**, Frankreich, *Indikatoren für Nahrungs- oder Futtermittel*. Es wird vorgeschlagen, zum Erkennen u. Bestimmen von in Nahrungs- oder Futtermitteln in geringer Menge vorhandenen akt. Substanzen, wie Vitamine oder Hormone, als Mikroindikatoren Salze dreiwertiger Elemente aus der Klasse der seltenen Erden zuzugeben. Die Zugabe der seltenen Erden, wie Samarium u. Praseodym, erfolgt in geringsten Mengen. Qualitativ u. quantitativ kann dann aus den Aschen der so behandelten Prodd. die Best. der zugesetzten seltenen Erden durch jede analyt. Methode, bes. aber unter Benutzung der Fluoreszenz unter dem Einfl. von ultraviolettem Licht, vorgenommen werden. Enthält ein Gemisch verschied. akt. Substanzen, so können Salze verschied. seltener Erden gleichzeitig zugesetzt werden. Jedes Salz stellt dann für eine bestimmte akt. Substanz den Indicator dar. Die Best. kann in diesem Falle spektrophotometr. erfolgen. (F. P. 911 370 vom 9/6. 1945, ausg. 5/7. 1946.) 813.7792

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

**Émile André**, *Bemerkungen über die Kultur von Ölpflanzen der Familie der Cruciferen in Frankreich*. In der Normandie werden vor allem Leindotter u. Weißsenf als Ölsaaten gezogen. Jedoch eignen sich für das dortige Klima u. die Bodenverhältnisse auch Raps u. Rübsen. Der Ölgeh. schwankt zwischen 36—45%. Das Öl eignet sich vor allem als Schmieröl für die Eisenbahn. (C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France 29. 211—14. 1943.) 182.7894

**Boutaric**, *Lindensamenöl*. Geschälte Samen von *Tilia sylvestris* (I) u. *T. argentea* (II) wurden mit PAe. extrahiert. Das gelbbraune, bei 0° noch fl. Öl riecht angenehm nußartig. Es wurden folgende Kennzahlen für I bzw. II ermittelt: SZ. des frischen Öls 0,85; 1,20; SZ. des 1 Monat alten Öls 1,25; 2,20; JZ. 116; 117; VZ. 165; 164. Die mittlere Ölausbeute berechnet sich auf ca. 0,7 kg je Baum. (C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France 29. 127 bis 128. Febr. 1943.) 182.7894

**Lobositzer Akt.-Ges. zur Erzeugung vegetabilischer Öle**, Deutschland, *Nickelkatalysator zum Hydrieren von trocknenden und halbtrocknenden tierischen Ölen*, bes. von *Tranen*, bestehend aus metall. Nickel u. einem geringen Geh. einer schwefelhaltigen Nickelverbindung. — Zu einer wss. Lsg. von NiSO<sub>4</sub> wird bei 70–80° eine verd. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Lsg. gegeben, bis die Reaktionsmasse alkal. ist. Dabei fällt Ni-Silicat aus. Dieses wird abfiltriert u. alkalifrei gewaschen. Dem filtrierten Prod. wird eine NiSO<sub>4</sub>-Lsg. zugesetzt in solcher Menge, daß das Prod. ca. 5% Schwefel, berechnet auf die Ni-Menge, enthält. Das getrocknete Prod. wird gemahlen u. mit H<sub>2</sub> bei 300–500° reduziert. — In einem anderen Beispiel wird eine NiSO<sub>4</sub>-Lsg. mit einer Lsg. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> gefällt. Das Gemisch von Ni-Carbonat u. -Silicat wird mit einer NiSO<sub>4</sub>-Lsg. getränkt, getrocknet u. mit H<sub>2</sub> reduziert. — NiSO<sub>4</sub>-Lsg. wird mit Infusorienerde im Verhältnis 2 : 1 bei 70–80° verrührt u. mit konz. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. das Nickel gefällt. Weiterverarbeitung wie vorher beschrieben. (F. P. 904 613 vom 26/5. 1944, ausg. 12/11. 1945. D. Prior. 31/5. 1943.) 808.7881/7903

\* **Detroit Rex Products Co.**, übert. von: **Clarence F. Dinley** und **William M. McCracken**, *Extraktion von ölhaltigem Material*. Das zerkleinerte Material, z. B. *Sojabohnen*, wird in einen horizontalen, geschlossenen Extraktionsapp. gebracht, an einem Ende die Extraktionsfl. kontinuierlich zugeführt u. am anderen Ende kontinuierlich abgelassen. Gleichzeitig wird das ölhaltige Material dem Flüssigkeitsstrom langsam entgegenbewegt. (Can. P. 428 376, ausg. 26/6. 1945.) 805.7895

\* **Aktieselskabet Skandinavisk Fedt Industri**, *Verfahren und Vorrichtung zum Trennen von Olein und Talg und ähnlichen Fettsubstanzen*, welche hochschm. Stoffe enthalten. Das geschmolzene Ausgangsprod. wird filtriert u. bei 50° in einem Krystallisationsgefäß stehen gelassen. Die hochschm. Anteile krystallisieren bei 30–35° aus. Das fl. Prod. wird abgesaugt. — Zeichnung. (Dän. P. 59 571, ausg. 16/3. 1942.) 808.7897

**Essiel Ratner**, Frankreich, *Talggewinnung*. Zur Gewinnung eines Talges, der geruchlos u. ohne weitere Reinigung für Genußzwecke verwendbar ist, wird das Rohmaterial mit Hilfe einer besonderen App., die Mühlesteine enthält, so fein zermahlen, daß ein dünnfl. Brei entsteht. Aus diesem können 88–92% des Talges in absol. geruchlosem Zustande schon bei 43–45° ausgeschmolzen werden, da die unangenehm riechenden Nebenprodd. erst bei Temp. von 65–68° entstehen. Auch das zurückbleibende Zellgewebe, das noch 5–6% Talg enthält, bleibt bei diesem Verf. geruchlos u. kann ohne weitere Reinigung zu Nahrungsmitteln verarbeitet werden. (F. P. 889 988 vom 12/5. 1942, ausg. 25/1. 1944.) 805.7897

**Soc. Générale d' Entreprises du Sud de la France**, Frankreich, *Chemische Verarbeitung von Kork*. Die Rückstände der Hydrolyse von Kork, die nach eigenen Verf. ausgeführt wird, werden zur Gewinnung von Wachsen in 2 Stufen mit HNO<sub>3</sub> oxydiert. Nach einem quantitativen Auswaschen des Alkalis wird das Material mit HNO<sub>3</sub> von 10° Bé zum Kochen erhitzt, wobei sich fl. Wachs an der Oberfläche der Lsg. abscheidet. Dieses Rohwachs wird zur Erstarrung gebracht, entwässert u. zur weiteren Reinigung einige Tage bei n. Temp. mit HNO<sub>3</sub> von 30° Bé behandelt. Dann wird es von der Säure abgetrennt, diese ausgewaschen u. das Wachs getrocknet. (F. P. 898 531 vom 6/7. 1943, ausg. 25/4. 1945.) 805.7905

\* **Allied Chemical & Dye Corp.**, übert. von: **Lawrence H. Flett**, *Herstellung von Seifen*, welche in hartem W., in Seewasser u. sauren wss. Lsgg. beständig sind, aus einer wasserlös. Seife u. einem Gemisch von *Monoalkylderivv.* des *Phenol-Na-sulfonats*, in welchen die Alkylgruppen aus einem Gemisch von Alkylchloriden gebildet werden. Die Alkylchloride werden durch Chlorieren eines Petroleumdestillats erhalten, das zu 80% in dem Siedeintervall von 210–275° übergeht. Auf 100 (Teile) Seife werden 24–54 der Alkylderivv. zugegeben. (Can. P. 433 360, ausg. 5/3. 1946.) 808.7907

**René Jean Benjamin Elissabide**, Frankreich (Basses-Pyrénées), *Seifenbereitung*. Man kann ein sulfoniertes Alkyl-naphthalin mit fett- oder harzsauren Seifen unter Erzielung sich addierender Schaummengen mischen, wenn man das sulfonierte Alkyl-naphthalin zunächst mit Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> oder einem Salz der gleichen Familie umsetzt u. dann das Prod. in beliebiger Menge in die Fett- oder Harzsäure einführt. — Beispiel. (F. P. 909 321 vom 12/10. 1944, ausg. 6/5. 1946.) 832.7907

**Charles William Kelley**, V. St. A., *Herstellung von Schwimmseife*. Einer Seife von n. Zus. wird in irgendeinem Stadium ihrer Herst. *Na-Bicarbonat* in Mengen von 1/2–1 Teelöffel auf 450 g zugesetzt. Es entwickelt sich CO<sub>2</sub>, das sich in der ganzen Seifenmasse verteilt u. ihre D. unter 1 herabsetzt. (F. P. 913 396 vom 16/8. 1945, ausg. 5/9. 1946. A. Prior. 19/6. 1942.) 805.7907



**Hans P. Kaufmann**, Deutschland, *Reinigungsmittel*. Seifen u. ähnliche Reinigungsmittel in Form von Stücken, Lsgg. oder Pulvern erhalten einen Zusatz von Alkalicellulose, die nicht nur mechan. zur Reinigung beiträgt, sondern auch bei festen Präpp. die Wiedertrocknung der angefeuchteten M. beschleunigt. Der Zusatz erfolgt durch einfaches Zumischen zur Seife, am besten in warmem Zustande, gleichzeitig können noch Alkalisulfonate von aliph. Säuren oder KW-stoffen, Saponine, Füllstoffe usw. zugegeben werden. Die Alkalicellulose kann bei der Seifenherst. auch zur partiellen oder vollständigen Neutralisation von Fettsäuren benutzt werden. Man löst z. B. 30 (Teile) Kerseife in möglichst wenig heißem W. u. setzt der Lsg. 30 Alkalicellulose u. 40 NaHCO<sub>3</sub> zu. (F. P. 904 765 vom 30/5. 1944, ausg. 15/11. 1945. D. Prior. 24/4. 1942.) 805.7907

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

**Ross Whitman**, *Kräuselungen in Geweben*. Es wird eine Theorie hinsichtlich des Bestrebens der Garne im Gewebe, in Quellungsmitteln sich aufzuzwinnen u. Kräuselungen zu bilden, entwickelt. Gezeigt wird, daß, wenn die tordierenden Kräfte im Kettgarn ausgeglichen werden, eine Kräuselung im Gewebe nicht auftritt. Eine Gleichung des Gleichgewichtszustandes bzgl. der Torsion der Kettfäden wird gegeben. (Physic. Rev. [2] 70. 802. 1/15.11. 1946.) 104.7950

—, *Über die Porosität der Garne*. Die Porosität oder Packungsdichte eines Garnes ist als wichtiger textiltechn. Faktor zu werten, dessen Ausmaß weitgehend durch den Spinnprozeß u. die Faserzus. beeinflusst werden kann. Vergleichende Zahlenwerte der Porosität können durch Best. des Garndurchmessers erhalten werden. (Textil-Praxis 1. 136—40. 13/12. 1946.) 104.7956

**D. H. Powers**, *Die Verwendung von Harzen und plastischen Massen für Textilerzeugnisse*. Es wird die große Bedeutung hervorgehoben, welche den künstlichen Harzen zur Verbesserung der Eigg. textiler Erzeugnisse zukommt, u. auf das Interesse hingewiesen, das die mit künstlichen Harzen ausgerüsteten textilen Werkstücke in Verbraucherkreisen gefunden hat. (Amer. Dyestuff Reporter 29. 492. 30/9. 1940.) 104.7960

**G. H. Piper**, *Über die Verwendung von Latex in der Strumpfindustrie*. Die Behandlung von Strümpfen mit Latex zur Erhöhung der Abreibefestigkeit an Zehen u. Fersen (Loch-bldg.) wird besprochen. Sie erfolgt durch Imprägnierung der Wollwaren mit Latex unter Verwendung von Netz- u. Stabilisierungsmitteln, wie sulfonierten Fettalkoholen u. deren Salzen, z. B. Na-Methylsulfat (Vulcastab V), Na-Oleylsulfat, sulfoniertes Lauroil, Gardinol. Verschied. Latexmischungen werden angegeben. (Textil-Praxis 1. 88—94. 1/10. 1946.) 104.7964

**Karl Walter**, *Schlichten von Baumwolle*. Vf. behandelt das Problem des Schlichtens von Baumwolle unter Berücksichtigung der bestehenden Rohstoffknappheit, bes. hinsichtlich des Kartoffelmehls. Es wird eine Arbeitsweise zur Herst. einer brauchbaren Schlichte unter weitgehender Einsparung von Kartoffelmehl beschrieben. (Textil-Praxis 1. 75—76. 1/10. 1946.) 104.7970

**J. Airey**, *Das Verspinnen von Baumwolle und seine Anwendung*. Vf. führt aus, daß infolge der geringen Anlieferung dem Spinner zur Zeit keine so große Auswahl an einzelnen Baumwollsorten zur Verfügung steht, wie dies früher der Fall war. Während man sonst möglichst einheitliche Baumwolllieferungen, z. B. 100% amerikan. oder afrikan. Baumwolle, verarbeitete, muß man heute mit Baumwolle verschied. Herkunft vorliebnehmen. Anfänglich hatte durch diese Umstellung die Reinheit u. die Sauberkeit des Garnes gelitten, ein Übelstand, der nunmehr behoben werden konnte. Es wird dann auf die große Bedeutung der Baumwollqualität für die mechan. Verarbeitung hingewiesen, u. die einzelnen Garnsorten, die aus Baumwolle hergestellt werden, werden aufgeführt. Hieran schließt sich eine Beschreibung des Verarbeitungsvorganges der Baumwolle: das Öffnen u. Reinigen der gepackten Rohfaser, das Krepeln, Spinnen usw. Bzgl. des Verspinnens werden prakt. Hinweise techn. Natur gegeben. In einem weiteren Artikel werden die Verarbeitung des gesponnenen Fasergutes, das Winden der Garne sowie die sich hieran anschließenden Arbeitsprozesse sowie einige textiltechn. Prüfungen besprochen. Ferner werden Fragen der Produktion u. der Betriebswirtschaft behandelt. Beendet werden die Ausführungen mit allg. Richtlinien für die Spinnereien. (Text. Weekly 31. 458—60. 26/3. 494—97. 2/4. 1943.) 104.7970

**J. Buckley**, *Neuzeitliches Verspinnen von Baumwolle nach dem Kriege*. III. Mitt. *Öffnung und Vließbildung von Baumwolle. Staubextraktion und Abfallgewinnung*. (Text. Manufacturer 69. 161—64. April 1943.) 138.7970

**B. P. Ridge** und **A. H. Little**, *Das Bleichen von Jute für textile Zwecke*. Es werden Einzelheiten über Methoden zum Bleichen von Jute wiedergegeben, die sich in der Praxis bewährt haben. Eine milde Bleiche wird in einer alkal., kalten oder warmen Hypochloritlg. erzielt. Gute Ergebnisse lassen sich auch mit kalter alkal. Permanganatlg. mit nachfolgender Bisulfithandlung sowie mit heißem Natriumchlorit unter schwach sauren Bedingungen erreichen. Auch eine heiße Peroxydbleiche, der eine Hypochloritbehandlung vorausgegangen ist, mag empfehlenswert sein, allerdings ist es besser, das Material vorher mit einer Sodalslg. bei 65—75° zu reinigen, wobei die Sodamenge etwa 7,5% vom Gewicht der Jute betragen soll. Eine Verbesserung des Effektes kann durch Zusatz von etwas Peroxyd zum Reinigungsbad erzielt werden. Eine andere gebräuchliche Meth. ist die gewöhnliche Peroxydbleiche ohne vorherige Hypochloritbehandlung, die übliche Bleiche für Baumwollgut. Weiße oder nahezu weiße Jute kann man nur erhalten, wenn es gelingt, das Lignin zu entfernen. Es werden auch Hinweise über das Bleichen von Garn in gepackter Form sowie über das Bleichen von Mischungen aus Jute mit Baumwolle, Wolle, Leinen und Zellwolle gegeben. Trockenreinigungsmittel, wie z. B. Trichloräthylen, verursachen keine Verminderung der Festigkeitswerte, weder bei der gebleichten noch bei der ungebleichten Jute. Außer der Naßbleiche findet auch die Bleiche mit Gasen, wie schwefeliger Säure oder Chlor, Erwähnung. (*J. Textile Inst.* 35, 121—35. Nov. 1944.) 104.7980

**Fr. Mayer**, *Verhindern des Filzens von Wolle*. Um die Filzkraft der Wolle herabzusetzen, stehen verschied. Verff. zur Verfügung. Die Behandlung der Wolle in nassem Zustand mit Cl führt leicht zu Schädigungen, was dagegen durch Verwendung von Br oder SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub>, Trichloräthan oder Leichtbzn. vermieden werden kann. Der gleiche Effekt läßt sich nach dem LANASET-Verf. — Oberflächenbehandlung mit Melaminharz — erzielen. (*Textil-Praxis* 1, 84—86. 1/10. 1946.) 104.7992

**R. S. Hartley**, **F. F. Elsworth** und **J. Barritt**, *Mottenschutz für Wolle*. Einleitende Ausführungen allg. Art über die Motte u. deren Einteilung in verschiedene Spezies. Es wird auf den Lebensgang der gemeinen Kleidermotte eingegangen u. deren Brut- u. Lebensbedingungen werden beschrieben. Fernerhin werden die einzelnen Prüfmethode zur Ermittlung der Widerstandsfähigkeit der Wolle gegenüber dem Befall durch die Mottenlarve besprochen. Hieran schließen sich dann Betrachtungen über Mottenschutzmittel u. Verff. zum Mottenfestmachen von Wolle. (*J. Soc. Dyers Colourists* 59, 266—71. Dez. 1943.) 104.7994

**Lilly Gomez** und **Leonor S. Filoteo**, *Die Isolierung der Cellulose aus Manilahanf mittels wäßriger Salpetersäure und ihre Acetylierung*. Manilahanfabballe werden einer Druckkochung in 0,05%ig. NaOH 2 Stdn. bei 115° unterworfen u. 3 Stdn. in 2%ig. HNO<sub>3</sub> bei 98—101° behandelt. Das säurefreie Material wird dann 1 Stde. im Autoklaven bei 108° in 1%ig. NaOH gekocht, der alkalifreie Stoff mit Na-Hypochlorit gebleicht, mit HCl abgesäuert, gewaschen u. getrocknet. Die Überführung der Cellulose in das Acetat erfolgt nach den 4 angeführten Beispielen in an sich bekannter Weise mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Katalysator. Die Ergebnisse sind von der Vorbehandlung der Cellulose abhängig, die mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HNO<sub>3</sub> durchgeführt wird, wobei sich HNO<sub>3</sub> als das geeignetere Vorbehandlungsmittel erwiesen hat. (Univ. Philippines natur. appl. Sci. Bull. 8, 35—39. Nov. 1940. Univ. der Philippinen, Chem. Abtlg.) 104.8044

**August Noll**, *Über die Bestimmung der Tauchresistenz von Kunstfaserzellstoffen*. Zur Ermittlung der Tauchresistenz wird der zu prüfende Zellstoff in Streifenform bestimmten Ausmaßes unter Belastung mit einem Gewicht von 50 g in 17,5gew.-%ige Natronlauge bei 20° gebracht u. die Zeit vom Einbringen bis zur Deformation (Bruch) bestimmt. Die verwandte App. ist schemat. dargestellt, u. ihre Anwendung wird beschrieben. An Hand von Tabellen werden die Meßergebnisse diskutiert. (Papierfabrikant, Wbl. Papierfabrikat. 1945, 4—6. Jan.) 104.8044

**K. Wuhrmann**, *Über den Aufbau von Viscosefasern mit Mantelbildung*. An Viscosefasern mit Mantelbildg. werden quantitativ opt. Unters. durchgeführt u. die Beobachtungen u. Feststellungen anderer Forscher bestätigt. Die Mantelzonen zeigen bedeutend höhere Doppelbrechungswerte als der Faserkern. Orientierungsgrad u. Packungsdichte der Gitterbereiche der beiden Faserzonen lassen starke Unterschiede erkennen. Vf. nimmt an, daß die Unterschiede vor allem auf die Zus. der Fällbäder zurückzuführen sind, weniger auf den Spinnverzug. Die beiden Schichten zeigen in färber. Hinsicht ebenfalls starke Unterschiede. (*Helv. chim. Acta* 28, 666—73. 15/6. 1945.) 104.8048

**Frank Howlett**, *Die Struktur der Cellulose-Kunstseide*. I. Mitt. *Nichtabbauende Acetylierung, Deacetylierung von Cellulose und sekundärem Celluloseacetat*. Es werden eine



Meth. zur schonenden Acetylierung von regenerierter Kunstseidecellulose u. sek. Acetylcellulose sowie die Hydrolyse der Acetate besprochen. Die Acetylierung erfolgt mit Anhydrid in Ggw. von Pyridin. Der Beweis, daß bei der Acetylierung u. der Verseifung ein Abbau der Cellulose nicht eintritt, wird an Hand von Viscositätsmessungen der verseiften Acetylcellulose in Cupramin erbracht. Die Arbeitsweise der Acetylierung der sek. Acetylcellulose sowie der homogenen Hydrolyse werden beschrieben. Die Versuchsergebnisse, die tabellar. zusammengefaßt sind, werden diskutiert. (J. Textile Inst. 35. 123—32. Nov. 1944.) 104.8048

**Frank Howlett, Eric Minshall und Alex. R. Urquhart**, *Die Struktur der Cellulose-kunstseide*. II. Mitt. *Die Viscosität der Celluloseacetatlösungen*. (I. vgl. vorst. Ref.) Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Faktoren, durch die die Viscosität der Celluloseacetatlsgg. beeinflusst wird, wobei das Hauptaugenmerk auf die Ermittlung einer Meth. gerichtet wurde, die es gestattet, aus den gefundenen Viscositätswerten auf die Durchschnittskettenlänge der sich in gelöstem Zustand befindlichen Celluloseacetatmoll. zu schließen. Es werden die Gleichungen von BAKER u. STAUDINGER sowie diesbzgl. Arbeiten einiger anderer Autoren diskutiert. Die Veröffentlichung ist in zwei Gruppen eingeteilt. Die erste hat die Ausarbeitung einer zuverlässigen Meth. zur Best. der wahren Viscosität  $[\eta]$  aus den experimentell erhaltenen Viscositätswerten zum Gegenstand. Zur Best. des Wertes  $\eta$  sind drei Methoden bekannt: 1.  $\eta$  ist eine Funktion von  $c$  (Konz.):  $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$  ( $\eta_{sp}$  = spezif. Viscosität). 2. Log  $\eta_r$  (relative Viscosität) u.  $c$  ergeben über einen weiten Konzentrationsbereich eine angenäherte lineare Beziehung. Unter Verwendung des natürlichen Logarithmus gilt, wenn  $\eta_{sp} = \eta_r - 1$  sehr klein ist, die Gleichung:  $\log \eta_r/c \sim \eta_r - 1/c = [\eta]$ . 3. Es gilt ferner:  $\eta_{sp} = A c + B c^2 + C c^3 \dots$   $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} = A$  ( $c \rightarrow 0$ ). Diese Methoden erfordern, um genaue Werte für  $\eta$  zu erhalten, eine große Anzahl von Viscositätsbestimmungen der verschiedensten Konzentrationsbereiche. Es werden nun zwei besser geeignete Methoden beschrieben: 1. Setzt man den Wert  $\eta_r^{1/3}$  in Beziehung zu  $c$ , so erhält man angenähert eine Gerade, die sich über einen weiten Konzentrationsbereich erstreckt. Die wahre Viscosität ergibt sich aus der Gleichung:  $[\eta] = 8d \eta_r^{1/3}/d c$ . 2. Log  $\eta_{sp}/c$ , ebenfalls zu  $c$  in Beziehung gesetzt, ergibt gleichfalls eine angenäherte Gerade. Nach diesen beiden Methoden lassen sich aus den Viscositätsmessungen von nur drei Konzentrationsstufen genaue Werte für  $\eta$  ermitteln, wovon die letztere zu noch besseren Ergebnissen führt als die erstere. Die zweite Gruppe dieser Abhandlung beschäftigt sich mit der Ableitung der Konstanten  $K_m$ , welche für die Best. der Kettenlänge der Cellulosederiv. erforderlich ist. Weiterhin wurde der Einfl. der Temp. der Lsgg. u. der des Ausgangsmaterials, der Acetatseide, untersucht. (J. Textile Inst. 35. 133—68. Dez. 1944.) 104.8048

—, *Wollersatzstoffe. Einige Bemerkungen über den bisherigen Fortschritt in der Herstellung von wollähnlichen Kunstfasern*. Die Herst. von wollähnlichen Zellwollen erfolgt durch Kräuselung der Faser, durch Erzeugung einer schuppenartigen Struktur auf der Oberfläche mittels thermoplast. Verb. u. mechan. Behandlung. Erwähnt werden auch die Kaseinfasern u. deren beschränktes Filzvermögen sowie die Anfärbbarkeit animalisierter Cellulosefasern mit sauren Wollfarbstoffen. (Silk and Rayon 17. 910. 912. 914. Dez. 1943.) 138.8048

**Carl Aberle**, „Perlon“-Wirk- und -Strickwaren mit bisher unerreichter Haltbarkeit. Behandelt werden die physikal., technol. u. textiltechn. Eig. des Perlons, bes. im Hinblick auf die Verarbeitung in der Wirk- u. Strickwarenindustrie. (Allg. Text.-Z. Text.-Ring 2. Nr. 1, 24—26. 13/1. 1945.) 104.8052

**Loasby**, *Nylongarn und seine Eigenschaften*. I u. II. Mitt. Nylon wird für Korsettstoffe, Nähfaden, Angelschnüre, Krawattenstoff, Strümpfe, Socken usw. verwendet. Die Herst. der M. aus Adipinsäure u. einem Polymethylendiamin wird beschrieben. Die Festigkeit der Nylonfaser soll 6 g/den. u. die Dehnbarkeit 20% betragen. Die Naßfestigkeit wird mit 95% der Trockenfestigkeit, die Naßelastizität mit 22% u. die Trockenelastizität mit 20% angegeben. D. 1,14. Vf. geht dann näher auf die Wärmeeig. die Knitterbeständigkeit, die Feuchtigkeitsaufnahme, den Brechungsindex des Nylongarns sowie auf Insektenfraß u. Bakterienbefall ein. (Textil-Praxis 1. 5—6. 1/8; 39—43. 1/9. 1946.) 104.8052

\* **Arthur E. Everett, James A. Wallwork und Myer Briscoe**, *Herstellung eines mit Mineralölen mischbaren Netzmittels* aus einem Gemisch von einem oder mehreren cycloaliph. Aminsalzen von sulfonierten oder schwefelsäureveresterten prim., sek. oder tert. Alkoholen mit wenigstens 8 C-Atomen im Mol., welches in Lösungsmitteln, z. B. in Butylalkohol, Kienöl, Cyclohexanol, Methylcyclohexanol oder Cyclohexanon gelöst wird. Genannt ist u. a. der Schwefelsäureester des Laurinalkohols. (E. P. 564 359, ausg. 25/9. 1944.)

**Hansawerke Lürman, Schütte & Co.**, Deutschland, *Herstellung von Netz-, Emulgier- und Reinigungsmitteln* durch Umsetzung der Schwefelsäureester von Alkanolsulfonsäuren mit *aromat. oder hydroaromat. KW-stoffen* oder ihren Deriv. oder Substitutionsprodukten. Die  $H_2SO_4$ -Ester haben die allg. Formel  $HSO_3 \cdot OR \cdot SO_3H$ ; sie werden hergestellt durch Einw. von  $SO_3$  auf aliphat. Alkohole, welche in einem organ. Lösungsm. gelöst sind. Hierfür geeignete Alkohole sind Äthyl-, Propyl-, Butyl- u. Amylalkohol, Laurin-, Cetyl- u. Stearinalkohol sowie ungesätt. Alkohole, wie Oleinalkohol. Als aromat. Umsetzungs-komponente kommen z. B. in Betracht Bzl., Naphthalin, Anthracen u. ihre Hydrierungs-prodd., ferner Toluol, Xylol, Methyl- u. Äthyl-naphthalin u. ihre Sulfonsäuren. — In ein Gemisch aus 200 (Teilen) Trichloräthylen u. 60 *Isopropylalkohol* werden 160 fl.  $SO_3$  langsam eingetragen u. 1 Stde. verrührt. Dabei entsteht der  $H_2SO_4$ -Ester der *Isopropyl-sulfonsäure*. Zu der Lsg. werden 128 Teile *Naphthalin* gegeben, worauf 3 Stdn. bei 55° erwärmt wird. Danach wird mit W. verd. u. mit wss. Alkalilauge neutralisiert. Die Lsg. wird durch Zerstäuben zur Trockne gebracht. Man erhält ein Netz- u. Emulgierungs-mittel. — *Cetylalkohol* wird mit  $SO_3$  verestert u. danach mit *Methylnaphthalinsulfonsäure* kondensiert. Man erhält ein Wasch- u. Reinigungsmittel. (F. P. 903 995 vom 5/5. 1944, ausg. 23/10. 1945. D. Prior. 17/4. 1943.) 808.7961

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Karl Brodersen, Matthia-Quaedvlieg**, Dessau, und **Hans Meier-Bode**, Wolfen), *Wasch- und Textilhilfsmittel*, bestehend aus den *Amiden, Aryliden u. Estern höherer Fettsäuren*, welche in  $\alpha$ -Stellung hydrophile Gruppen u. noch weiterhin salzbildende Gruppen enthalten. Diese Deriv. werden z. B. hergestellt mit Äthylendiamin, Polyäthylenaminen, Aminoäthansulfonsäure (Taurin), Methylaminoäthansulfonsäure, Oxyäthansulfonsäure, Methylaminoessigsäure, Sulfanilsäure. — Durch Kondensation von *N-Methyltaurin* u.  $\alpha$ -Bromstearinsäurebromid wird ein Prod. erhalten, welche mit *Diäthanolamin* eine Verb. der Formel I liefert, welches als Wasch-mittel dient. Durch Umsetzung von  $\alpha$ -Ketotridecylsäurechlorid mit oxyäthansulfonsaurem Na erhält man das Na-Salz des  $\alpha$ -Ketotridecylsäureesters der Oxyäthansulfonsäure. Es dient zur Avivage von Kunstseide. (D. R. P. 750 877 Kl. 8o vom 26/10. 1934, ausg. 31/1. 1945.) 808.7961

$$R \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} - \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$$

$$\quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$$

$$\quad \quad \quad \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2 \quad \quad \quad \text{CH}_3$$

I

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Feuerschutzimprägnierung*. Ein elast. Feuerschutzmittel, das keine spröde Oberflächenschicht bildet u. deshalb bes. für die Anwendung auf Papier u. Textilien geeignet ist, wird durch Auftragen oder Tränken des Materials mit einer Lsg. hergestellt, die komplexe Salze von Zn u.  $NH_4$  einerseits u. Halogenwasserstoffsäuren, Sauerstoffsauren von P u.  $CO_2$  andererseits enthält u. frei von sonstigen Elektrolyten ist. Die Salze werden deshalb nicht durch doppelte Umsetzung aus Zn-Salzen hergestellt, sondern durch Neutralisation von ZnO. Diese kann mit 2 oder 3 der genannten Säuren erfolgen. Nach dem Auftragen bilden die Lsgg. in den Fasern durch Abgabe von W. u.  $NH_3$  unlösl. Niederschläge. Man mischt z. B. 50 (Gewichtsteile) elektrolytfreie ZnO-Paste (mit 60% Trockensubstanz) mit 7 Diammoniumphosphat, 6  $NH_4Cl$ , 5 Ammoniumcarbonat, 25 28%ig.  $NH_3$ -Lsg. u. 7 W., gegebenenfalls unter Zugabe eines farbigen Pigments, u. behandelt mit dieser Lsg. Papier oder Textilien. (F. P. 905 025 vom 13/6. 1944, ausg. 22/11. 1945. D. Prior. 2/7. 1941.) 805.7965

\* **John L. Raynes, Francis M. Stevenson und Stevensons (Dyers) Ltd.**, *Antischrumpfbehandlung von tierischen Fasern*. Ganz oder teilweise aus Wolle oder anderen tier. Fasern bestehende Textilstoffe behandelt man zur Verminderung ihrer natürlichen Schrumpfung beim Waschen zuerst durch Eintauchen des Textilstoffes in eine verd. Lsg. oder Dispersion einer zweiwertigen Zinnverb. bei einer Temp. von 70—100° u. einem  $pH$ -Wert von 5—7 u. dann durch Behandeln des Stoffes in einer wss. Lsg. oder Dispersion einer Stickstoff-Chlor-Verb., wie  $NCl_3$ ,  $NH_2Cl$  oder p-Toluolsulfonsäurechloramid, bei einem  $pH$ -Wert von 1—3. Anstatt der wss. Lsg. der Stickstoff-Chlor-Verb. kann bei der letzteren Behandlung auch eine verd. wss. Lsg. eines Alkalimetall- oder Alkalierdmetallhypochlorites oder -hypobromites bei einem  $pH$ -Wert von 7,5—11 angewandt werden. (E. P. 570 582, ausg. 12/7. 1945.) 812.7967

\* **N. P. Batzyn und L. Ss. Schub**, *Alkalisches Beuchen von Baumwolle*. Der Zweck dieses Verf. ist die Ersparnis von Lauge beim Beuchen von Baumwolle. Man versieht hierzu das Baumwollgewebe mit einem dünnen, gleichförmigen Überzug aus einer Fettsäure. Beim Erhitzen löst die Fettsäure die fetten Baumwollwachse, wodurch deren Verseifung, Emulgierung u. schließliche Entfernung erleichtert wird. Zum Zwecke des Auf-



bringens der Fettsäure sättigt man das Gewebe mit einer Seifenlg. u. behandelt es alsdann mit einer Mineralsäure. (Russ. P. 65 936, ausg. 28/2. 1946.) 812.7971

\* **Camille Dreyfus**, übert. von: **George W. Seymour** und **George C. Ward**, *Wiedergewinnung von Wolle aus Gemischen mit Celluloseacetatfasern*. Woll- u. celluloseacetatfaserhaltige Mischtextilstoffe taucht man bei 20—50° 2—20 Min. lang in ein 15—35% A. u. 4—8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltendes Bad, trocknet u. erhitzt 5—30 Min. lang bei 100—150° zwecks Carbonisierung der Celluloseacetatfasern. (Can. P. 436 021, ausg. 23/7. 1946.) 812.7993

\* **Camille Dreyfus**, übert. von: **Roger U. Genazzani** und **George C. Ward**, *Wiedergewinnung von Wolle aus Gemischen mit Celluloseacetatfasern*. Woll- u. celluloseacetatfaserhaltige Mischtextilstoffe taucht man bei 20° 16 Stdn. lang in eine 0,2% NaOH u. 15% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthaltende wss. Lsg., um das Celluloseacetat zu verseifen. Die regenerierte Cellulose wird durch Eintauchen in eine 7% ig. wss. AlCl<sub>3</sub>-Lsg. bei 28° während einer Zeitdauer von 10 Min., Trocknen u. 10 Min. langes Erhitzen auf 110° carbonisiert. Alsdann klopft oder bürstet man den Stoff aus u. spült ihn in 1% ig. wss. HCl-Lsg. u. danach in warmem Wasser. (Can. P. 436 022, ausg. 23/7. 1946.) 812.7993

**André Herenc**, Frankreich, *Leimungsmittel für Papier, Pappen, Leder und dergleichen*, bestehend aus Na-Silicat, gefällttem CaCO<sub>3</sub>, Formaldehyd, Harnstoff u. AlCl<sub>3</sub>. Die Mengenverhältnisse sind von dem zu leimenden Stoff abhängig. (F. P. 833 960 vom 1/2. 1943, ausg. 11/12. 1944.) 808.8021

\* **R. T. Vanderbilt Co., Inc.**, übert. von: **Wm. L. Craig**, *Papierstreichmasse*. 100 (Teile) Kaolin werden in 204 W. suspendiert, 15—25 rohe Maisstärke zugesetzt u. nach Homogenisierung noch 0,15—0,50 eines Verflüssigungsenzyms zugegeben. Dann wird der pH-Wert auf 6,5—7,5 eingestellt u. die Mischung unter dauerndem Rühren zuerst 15—20 Min. auf 160—170°, dann 10 Min. auf 200° F (93° C) erhitzt. Das Enzym soll einen hohen Geh. von  $\alpha$ -Amylase besitzen u. frei von  $\beta$ -Amylase sein. (A. P. 2 388 526, ausg. 6/11. 1945.) 805.8021

**Jagenberg-Werke A.-G.**, Düsseldorf, *Gummiertes Papier*, dad. gek., daß der Klebstoffauftrag aus wasserlösl. Celluloseverb., wie *Celluloseäthern*, *Celluloseestern* oder deren Salzen, bestehe. Bes. gut ist z. B. der *Methylcelluloseäther* geeignet. An Stelle der Methylgruppe können auch die Äthyl-, Aminoäthyl-, Sulfoäthyl-, Oxyäthyl- oder ähnliche Gruppen treten. Ebenso können auch wasserlösl. Celluloseester, z. B. solche der Bernsteinsäure, verwendet werden. Eine entsprechende Eignung besitzen auch die Salze dieser Celluloseverbindungen. — Auf ein mittelstarkes geleimtes Papier mit glatter Oberfläche, z. B. Schreibpapier, wird eine Lsg. von Methylcelluloseäther aufgetragen, so daß 5 g aufgetragene Trockensubstanz auf 1 qm Papier kommen. (D. R. P. 750 892 Kl. 55f vom 22/6. 1938, ausg. 31/1. 1945.) 808.8037

**Wilhelm Becker**, Frankreich, *Herstellung von Cellulose hohen Reinheitsgrades* unter Verwendung von Kochlaugen, die durch Elektrolyse von salzhaltigem Meerwasser erhalten worden sind. Als Ausgangsmaterial für die Cellulosegewinnung dienen Monokotyledonen, wie Schilfrohr, Bambus u. Arundo Donax. Diese enthalten beträchtliche Mengen Pentosane, welche nicht ohne weiteres zur Herst. von Viscose oder Celluloseestern, wie Nitrocellulose, geeignet sind. Das Ausgangsmaterial wird zunächst einer Kochung in einer Lauge, welche bei der Elektrolyse von verd. NaCl-Lsg. im Anodenraum erzeugt worden ist, unterworfen. Die zweite Kochung wird mit einer Lauge ausgeführt, welche im Kathodenraum desselben Elektrolyseurs erzeugt worden ist. — Zeichnung. (F. P. 899 264 vom 8/7. 1943, ausg. 25/5. 1945.) 808.8045

**Zellstoffabrik Waldhof**, Deutschland, *Herstellung eines Edelzellstoffs*. Man unterwirft ligninhaltige Pflanzen, bes. Laubholz, einer voraufgehenden milden Extraktion unter Verwendung einer aus früheren Extraktionen stammenden, mit W. noch verd. Abfallauge u. läßt hierauf eine Behandlung mit Kochlauge folgen. So fügt man z. B. zu 1 t Ahornholz 4,6 t W., dem eine geringe Menge von einer früheren Behandlung stammende Abfallauge zugesetzt worden ist, steigert die Temp. hierauf auf 160° u. hält sie dabei 2 Stdn., gegen Ende besitzt die wss. Extraktionsfl. ein pH von 3,8; jetzt preßt man ab, um den Extrakt zu entfernen u. fügt nun 4,6 t Kochlauge, die 0,19 t akt. Na<sub>2</sub>O in Gestalt von NaOH oder Na<sub>2</sub>S enthalten, hinzu, bringt die Temp. innerhalb 2 Stdn. auf 150° u. kocht bei dieser Temp. 3 Stdn.; man erhält mit 36,4% ig. Ausbeute (bezogen auf absolut trockenes Holz) ein Gut, welches 2,5% Pentosane enthält u. einen Polymerisationsgrad von 1250 aufweist. (F. P. 902 527 vom 9/3. 1944, ausg. 3/9. 1945. D. Prior. 11/3. 1943.) 819.8045

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Celluloseestern von hoher Haltbarkeit und Temperaturbeständigkeit*. Für die Stabilisierung u. Nachbehandlung

von Celluloseestern, die unter Verwendung von  $H_2SO_4$  als Katalysator bereitet wurden, verwendet man neutrales, prakt. von Salzen u. organ. Stoffen freies Wasser. — Beispiel für die Behandlung von hydrolysiertem Celluloseacetat mit einer 0,03%ig.  $HNO_3$ , die mit dest. W. bereitet wurde. Im allg. genügt es, den Salzgeh. von gewöhnlichem W. auf  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{20}$  seines ursprünglichen Wertes herabzusetzen. (F. P. 896 616 vom 20/7. 1943, ausg. 27/2. 1945. D. Prior. 26/5. 1942.) 832.8047

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Herstellung von Methylcellulose mit weniger als einer Methylgruppe auf die  $C_6H_{10}O_5$ -Einheit*. Eine Methylcellulose mit vermindertem Methylierungsgrad von ausreichender Löslichkeit in verd. alk. Lsgg. erhält man dadurch, daß man Rohcellulose zunächst in einem wss., nicht mercerisierend wirkenden Medium (in dem die gesamte Wassermenge weit geringer ist als die zur Erzielung einer Verätherung erforderliche) mechan. zersäuert u. gleichzeitig oder anschließend in dem Faserbrei Dimethylsulfat mechan. verteilt, dann konz. Natronlauge zusetzt, so daß die Mischung Mercerisierstärke annimmt u. schließlich durch Erhitzung auf 40—85° die Methylierung durchführt. Die mechan. Zersäuerung kann in Ggw. eines neutralen oder alk., die M. geschmeidig machenden Mittels, wie Glycerin, Türkischrotöl, Seife, ein wasserlös. Celluloseäther oder auch 2—5% NaOH, erfolgen. Die Menge des Dimethylsulfats darf  $\frac{1}{2}$  Mol nicht übersteigen, ausgezeichnete Ergebnisse werden mit  $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{3}$  Mol erzielt. — Man zersäuert z. B. 125 (Teile) Sulfitcellulose mit 8% Feuchtigkeit u. mit einem Geh. von 110  $\alpha$ -Cellulose in Form von quadrat. geschnittenen Stücken von 3 mm Seitenlänge 16 Stdn. in einem Werner-Pfleiderer unter Zusatz von 150 5%ig. Natronlauge bei ca. 20° u. fügt gegen Ende der Zersäuerung 21 Dimethylsulfat zu. Nach Beendigung des Zusatzes läßt man den Zersäurer noch 1 Stde. laufen, stellt die Kühlung ab u. setzt allmählich im Verlauf einer Stde. 75 einer Lsg. zu, die zu gleichen Teilen aus W. u. NaOH besteht. Nachdem der Zersäurer noch 1 Stde. gelaufen ist, bringt man die M. auf flache Bleche, die man 16 Stdn. in einem 60° warmen Raum beläßt. Schließlich mischt man das Gut mit einem Überschuß an 4%ig.  $H_2SO_4$ , wäscht mit W. bis zur Säurefreiheit u. stellt daraus unter Verwendung von 7 NaOH u. 86 W. (auf 7 trockene Methylcellulose) eine Lsg. her, die prakt. faserfrei ist u. zur Herst. von Häutchen oder zur Imprägnierung von Geweben ausgezeichnete Eignung besitzt. (F. P. 911 345 vom 7/6. 1945, ausg. 4/7. 1946. E. Priorr. 3/1. 1939 u. 2/1. 1940.) 819.8047

\* Henry Dreyfus, *Künstliche Fäden und ähnliche Gebilde*. Celluloseacetatfäden mit einer Trockenfestigkeit von 5,5—6,0 g je Denier werden durch nachträgliches Strecken der gesponnenen Fäden oder ähnlicher Gebilde erhalten. Als Ausgangsmaterial findet ein acetonlös. Celluloseacetat von einer Viscosität von mindestens 40 Verwendung, das durch Reifen eines prim. Celluloseacetats mit einer Menge W., die mindestens 40% des Gewichtes der ursprünglichen Cellulose beträgt, erhalten wird. (E. P. 557 004, ausg. 1/11. 1943.) 812.8048

Schlesische Zellwolle A.-G., Hirschberg (Erfinder: Richard-Eugen Dörr, Hamburg, und Ernst Wachendorf, Krefeld), *Herstellung von künstlichen Gebilden aus Viscose*, dad. gek., daß als Ausgangsmaterial ein durch alk. Aufschluß erhaltener ungleicher Zellstoff direkt verwendet wird. — 1000 kg lufttrockene Kiefernhackschnittel werden mit 4300 Liter reiner Sulfatlauge, die insgesamt, auf NaOH berechnet, 420 kg Alkali enthält, in 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. auf 170° hochgekocht u. 2 Stdn. auf 170° gehalten. Es wird abgast, der Kocherinhalt ausgeblasen, entlaugt, ausgewaschen u. aufgeschlagen, sortiert u. entwässert. Es resultiert ein bleichfähiger Zellstoff mit ca. 4,7% Holzgummi u. einer Xanthatviscosität von 17 Sekunden. Der Zellstoff wird alkalisiert, wobei in der Lauge ein Alkali-geh. von 220 g NaOH im Liter eingestellt wird u. nach dem Abpressen der Lauge die zersäuerte Alkalicellulose, gegebenenfalls nach Einschaltung einer Vorreife, auf Viscose verarbeitet. (D. R. P. 750 759 Kl. 29b vom 30/7. 1937, ausg. 29/1. 1945.) 808.8049

Zellwolle- & Kunstseidering G. m. b. H., Deutschland, *Gewinnung von Natronlauge aus Viscosospinnbädern*. Das Glaubersalz, das sich bei der Konzentrierung von gebrauchten Viscosospinnbädern abscheidet, wird abfiltriert u. ohne weitere Behandlung mit einer etwas geringeren als stöchiometr. notwendigen Menge  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  gemischt. Unter Abkühlung bildet sich dann mit Hilfe des Krystallwassers der beiden Verb. eine Lsg. von etwa 340 g NaOH im Liter, aus der leicht das darin entstehende  $BaSO_4$  abfiltriert werden kann. An Stelle von  $Ba(OH)_2$  kann sogar BaO verwendet werden, da die 10 Moll. Krystallwassers des Glaubersalzes genügen, um das feste Gemisch zu verflüssigen. (F. P. 897 592 vom 30/8. 1943, ausg. 26/3. 1945. D. Priorr. 7/9. 1942 u. 20/10. 1942.) 805.8049

Soc. Rhodiaceta (Erfinder: Gabriel Georges Pelanjon), Frankreich, *Textilgut, wie Gewebe und Trikotwaren aus Superpolyamiden*. Man verarbeitet solche Superpolyamid-



fasern zu Geweben oder anderem Textilgut, die sich bei Raumtemp. plast. längen lassen. Die Fasern können Überzüge aus Stoffen besitzen, die ihrerseits gleichfalls geeignet sind für eine Längung im plast. Zustand, bes. Überzüge aus Superpolyamiden. (F. P. 912 479 vom 17/4. 1943, ausg. 9/8. 1946.) 819.8053

**Soc. Rhodiaceta** (Erfinder: Guy Lapairy), Frankreich, *Textilgut aus Superpolyamiden*. Um das am Rande, bes. an Schnittstellen, von Geweben u. a. aus Superpolyamiden hergestellten Textilwaren übliche Ausfransen zu vermeiden, wird an den fraglichen Stellen durch Hitze ein Schmelzen oder Erweichen der Randfäden bewirkt u. da durch eine innige Verfestigung der Randpartien erzielt. (F. P. 912 495 vom 19/1. 1944, ausg. 9/8. 1946.) 819.8053

**Soc. Rhodiaceta** (Erfinder: Georges Pelanjon), Frankreich, *Sammete aus Superpolyamiden*. Sammete mit Reliefwrkg., z. B. Krep- u. Kräuselsammete, erhält man dadurch, daß man solche Sammete einer Schrumpfung unterwirft, deren Grundgewebe aus zumindest teilweise geschrumpften Superpolyamidfäden u. aus Fäden besteht, die ein höheres Schrumpfermögen besitzen als die ersteren, z. B. nicht geschrumpfte Superpolyamidfäden sind. (F. P. 912 494 vom 18/1. 1944, ausg. 9/8. 1946.) 819.8053

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Gasgemischen mit hohem CO-Gehalt aus Koks. Braunkohlenhalbkoks (I) oder Steinkohlenkoks (II)* werden mit einem Gemisch von CO<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> erhitzt, wodurch ein Gasgemisch mit mehr CO u. weniger CO<sub>2</sub> als bei der üblichen Wassergasherst. entsteht, ohne daß trotz der erhöhten Reaktionstemp. ein Zusammensintern der Schlacken stattfindet. Der O<sub>2</sub>-Geh. der dem Rost zugeführten Gase richtet sich nach der Zus. des verwendeten Kokses u. beträgt z. B. bei Vergasung von I 25—40%, bei Vergasung von II 33—45%. Das entstehende Gasgemisch enthält in beiden Fällen nicht mehr als 20—25% CO<sub>2</sub>. In einem Generator von 3 m Durchmesser mit einem Rost nach BRASSERT vergast man z. B. 4,24 t I unter stündlicher Zuführung eines Gemisches aus 2000 cbm O<sub>2</sub> + 4800 cbm CO<sub>2</sub>. Man erhält dann in der gleichen Zeit ein Gasgemisch mit 68% CO, 23,1% CO<sub>2</sub>, 8,3% H<sub>2</sub>, 0,2% CH<sub>4</sub> u. 0,5% N<sub>2</sub>. (F. P. 898 590 vom 5/10. 1943, ausg. 26/4. 1945. D. Priorr. 9/12. 1941 u. 3/2. 1943.) 805.8157

**De Directie van de Staatsmijnen in Limburg**, Holland, *Verfahren und Vorrichtung zur Trennung von Gasgemischen durch fraktionierte Kondensation beziehungsweise Verflüssigung unter Druck*; dabei wird zunächst überschüssige Kälte zugeführt u. ein oder mehrere Anteile des Gasgemisches verflüssigt. Um die zugeführte überschüssige Kälte, welche das Temperaturniveau verhältnismäßig hoch in die Kältezone verlegt hat, z. B. um -75° zu tiefe Temp., wiederzugewinnen, werden die unter höheren Drucken verflüssigten Gase auf niederen oder Atmosphärendruck entspannt. Dabei verdampft ein Teil des Gases unter Erzeugung von Kälte. Das Verf. dient z. B. zur Gewinnung von Methan aus Koksöfengas. (F. P. 902 079 vom 22/2. 1944, ausg. 17/8. 1945.) 808.8163

**Metallgesellschaft Akt.-Ges.**, Deutschland, *Entschwefelung von Gasen*. Gasförmige S-haltige Verb. können aus Gasgemischen durch Fe(OH)<sub>3</sub> ohne den üblichen Alkalizusatz entfernt werden, wenn man dabei Drucke von mindestens 2, vorzugsweise 5—30 at anwendet u. Temp. von 150—350°. Dann kann man zur Entschwefelung Fe(OH)<sub>3</sub>-haltige Abfallprod. benutzen, wie sie unter den Bezeichnungen *Lautmasse*, *Luzmasse*, *Roter Schlamm* usw. bekannt sind. u. beim Aufschluß von Bauxit entstehen. Das Material wird zu einer Korngröße von 0,5 mm granuliert u. in Schichten von 1—4 mm Dicke angewandt. Die Entschwefelungsrk. wird begünstigt, wenn man die Absorptionsmasse mit H<sub>2</sub> vorbehandelt. Die Absorption kann solange ausgedehnt werden, bis 50% der M. in niedrigere Oxyde oder in metall. Fe verwandelt worden sind. Man läßt z. B. über 2 kg Luzmasse bei 180° u. 17 at Druck H<sub>2</sub>S-freies Wassergas mit 15 g organ. S in 100 cbm mit einer Geschwindigkeit von 2000 Liter/Stde. strömen. Das austretende Gas enthält dann nur noch 0,2 g S in 100 cbm. (F. P. 898 822 vom 13/10. 1943, ausg. 8/5. 1945. D. Priorr. 17/10. 1942 u. 12/3. 1943.) 805.8165

**Le Gas Comprimé**, Frankreich, *Entfernung der schwefelhaltigen Verunreinigungen aus Leuchtgas* unter Hindurchleiten durch eine M. aus Eisenoxyd u. Alkalicarbonaten u. gegebenenfalls anschließend über Kupfermetall, welches auf 250° erhitzt worden ist. Das geschwefelte Cu wird durch Überleiten von Luft bei 300° regeneriert. (F. P. 907 990 vom 25/5. 1944, ausg. 27/3. 1946.) 808.8165

**Derrick Raoley**, England, *Reinigen von rohen Naphthalin- und höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen*, welche bis zu 10% Olefine oder Diolefine als Verunreinigungen ent-

halten, durch Behandlung mit einem Polymerisationskatalysator, wie  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$  oder  $BF_3$ , bei 80—250°, bes. 100° während einiger Minuten. Anschließend wird dest., wobei die polymerisierten Olefine zurückbleiben. (F. P. 912 344 vom 13/7. 1945, ausg. 6/8. 1946. E. Prior. 31/5. 1943.) 808.8167

**Standard Oil Development Co.** (Erfinder: Wilfred O. Taff und Charles E. Jahnig, V. St. A.), *Einwirkung und feine Verteilung von festen Stoffen in einem Gasstrom*, z. B. für die Regenerierung von Crackkatalysatoren unter Zuführung eines Luftstromes durch Verbrennen. Die festen Stoffe wandern von oben nach unten im Gegenstrom zu dem eingeleiteten Gas. Die vom Gasstrom mitgerissenen festen Teilchen werden in einer Trennkammer voneinander geschieden. Die festen Teilchen gehen in die Regenerierkammer zurück. — Dazu mehrere Zeichnungen. (F. P. 917 123 vom 8/11. 1945, ausg. 26/12. 1946. A. Prior. 24/8. 1944.) 808.8197

**Standard Oil Development Co.** (Erfinder: Joseph V. Marancils, V. St. A.), *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, bes. zum Cracken, wobei der Katalysator in feiner Verteilung oder in Staubform angewandt wird. Bei der Umwandlung, z. B. beim Cracken der KW-stoffe, wird der Katalysator allmählich unwirksam, indem er sich mit Kohleteilchen belädt. Das Regenerieren des Katalysators geschieht in derselben Kammer, wo auch die Umwandlung stattgefunden hat. Zur Durchführung des Verf. wird in mehreren Reaktionstürmen gearbeitet derart, daß während in den einen Türmen regeneriert wird, in den anderen Türmen die katalyt. Umsetzung durchgeführt wird; dabei werden ununterbrochen die KW-stoff-Dämpfe durch den Katalysator geleitet. Die Reaktionstemp. beträgt beim Cracken 455—557°. Als Katalysator dient dabei Bentonitton von 200 bis 400 Maschen u. feiner. Einwirkungsdauer 8 Minuten. Man arbeitet z. B. mit drei Reaktionskammern bei einer Crackdauer von 8 Min. u. einer Regenerierzeit von 16 Minuten. (F. P. 917 222 vom 12/11. 1945, ausg. 30/12. 1946. A. Prior. 2/10. 1942.) 808.8197

\* **Texaco Development Corp.**, übert. von: Preston L. Veltman und Arthur R. Goldsby, *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*. KW-stoff-Dämpfe werden auf 700° F (371° C) u. darüber erhitzt u. für kurze Zeit mit einem festen Na-freien Katalysator aus Mg- oder Al-Fluorid in Gemeinschaft mit einem Adsorptionsmittel zusammengebracht. Dabei entsteht vornehmlich ein *Gasolin* mit einer hohen Octanzahl bei geringer Kohlenstoffabscheidung. (Can. P. 433 723, ausg. 19/3. 1946.) 808.8201

**Standard Oil Development Co.** (Erfinder: Fred William Scheineman, V. St. A.), *Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen* in Gas- oder Dampfform mit einem festen Katalysator in Pulverform, welcher sich im Kreislauf im Fließzustande bei innigster Durchmischung in Form einer Suspension mit den Gasen u. Dämpfen innerhalb des Reaktionsraumes befindet. Die Umsetzung findet in einer Batterie von Reaktionskammern statt, wobei in den Kammern verschied. Drucke eingehalten werden, derart, daß der Katalysator in einer gewünschten dichten Form aus einer Kammer abgezogen, von den Begleitstoffen befreit u. wieder mit der gleichen D. in die nächste Reaktionskammer befördert wird. Dabei ist vorgesehen, daß die Mengenverhältnisse, der Druck u. die Temp. in dem in den Reaktionskammern aufsteigenden Gasstrom nach Möglichkeit gleichmäßig gehalten werden. Das aus der Reaktionskammer entweichende Gemisch von festen Stoffen u. gas- u. dampfförmigen Stoffen wird in einer Trennkammer oder in einem Syst. von Trennkammern unter Verwendung einer Zentrifuge oder eines Cyclon geschieden. Dasselbe gilt für das der Regenerierkammer zu- u. abgeleitete Katalysatorgemisch. Das Verf. ist bes. anwendbar zum katalyt. Cracken, bes. von Gasölen u. Schwerölen zwecks Gewinnung von Treibstoffgasolinen, ferner zum Hydrieren, Dehydrieren, Entschwefeln, Isomerisieren, Alkylieren, Polymerisieren, Aromatisieren, Reformieren u. Isoformieren von KW-stoffen. (F. P. 916 711 vom 31/10. 1945, ausg. 13/12. 1946. A. Prior. 3/7. 1941.) 808.8201

**Ruhrchemie A.-G.**, Deutschland, *Cracken von Kohlenwasserstoffen* in Ggw. von Katalysatoren, bes. von Al-Hydraten, unter Zuführung von Monoolefin-KW-stoffen mit 4—6 C-Atomen in gerader Kette u. von Wasserdampf. — Ein Crackgefäß von 1 m Durchmesser u. 2 m Höhe wird mit 1400 Liter Crackkatalysator in Form von Al-Silicaten gefüllt u. darin werden 39 kg einer KW-stoff-Fraktion von der FISCHER-Synth. (Kp. 180—350°) u. 48 kg Crackrückflußgemisch unter Zuführung von 113 kg auf Cracktemp. erhitzter Wasserdampf bei ca. 500° gcrackt. Reaktionsdauer 40 Minuten. Danach leitet man 1 Min. lang Wasserdampf u. danach 15 Min. lang Luft ein, um den niedergeschlagenen Kohlenstoff zu verbrennen. Man erhält neben niederen KW-stoffen 17 Gewichts-% KW-stoffe vom Kp. 50—180° u. 73 Gewichts-% KW-stoffe mit 3—5 C-Atomen, die leicht polymerisiert werden u. dabei ein als Motortreibmittel geeignetes KW-stoff-Gemisch ergeben. Octanzahl 97. (F. P. 899 045 vom 21/10. 1943, ausg. 15/5. 1945. D. Prior. 2/5. 1941.) 808.8201



**Standard Oil Development Co. und James F. Black, V. St. A.,** *Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.* Man verwendet als Katalysator ein gegebenenfalls vorher mit Wasserstoff red. Ni-Chromit, das man auch als Gemisch von Ni- u. Cr-Oxyd auffassen kann. — Z. B. werden 1163 g Ni-Nitrat in 3200 ccm W. gelöst, die Lsg. auf 74° erwärmt; dann gibt man eine Lsg. von 504 g NH<sub>4</sub>-Bichromat in 2400 ccm W., die mit 500 ccm konz. NH<sub>4</sub>OH versetzt wurde, unter Rühren hinzu, filtriert den Nd. ab, trocknet ihn bei 150°, erhitzt ihn 1 Stde. auf 370° u. granuliert ihn. — Aus den der Herst. der KW-stoffe dienenden Ausgangsmaterialien, wie Wassergas, bei der Hydrierung von Kohle anfallenden Gasen usw. muß der vorhandene S durch Behandlung mit Ätzalkalien, Triäthanolamin u. dgl. entfernt werden. Das Verhältnis zwischen H<sub>2</sub> u. CO soll etwa 1,8:1 bis 2,5:1 (Volumeneinheiten), die Durchsatzgeschwindigkeit 50—150 Voll. Gas pro Vol. Katalysator u. Stde. betragen. — Beginnt der Katalysator seine Wirksamkeit zu verlieren, so kann er oxydiert u. wieder red. werden. — Man red. z. B. den oben beschriebenen Katalysator mit H<sub>2</sub> während 5 Stdn. bei 404°, füllt ihn in eine auf 182° geheizte Reaktionskammer u. leitet ein Gemisch von H<sub>2</sub> u. CO (1,97:1) mit der Geschwindigkeit 118 durch. Ausbeute: 179 ccm normaler Weise fl. KW-stoffe pro cbm Gas (n. Druck u. n. Temperatur). Der Katalysator kann auch auf Trägerstoffe aufgebracht werden. (F. P. 915 586 vom 8/10. 1945, ausg. 12/11. 1946. A. Prior. 20/4. 1944.) 832.8201

**Kurt Olof Alsmark, Schweden,** *Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen* für Schmier- u. Kühlzwecke von Drehstäben u. dergleichen durch Verseifen eines Gemisches aus einem tier. oder pflanzlichen Öl oder aus Fettsäuren davon mit einem Mineralöl mit Alkalilauge. Als Fettstoff werden vorteilhaft *Olein*, *Tallöl* oder *Tallölfettsäuren* (I) verwendet. Der Säuregrad in dem Gemisch soll vor der Verseifung nicht unter 70 betragen. — Ein Gemisch aus 2,4 (kg) *Mineralöl* u. 1,6 I wird bei 100° mit 0,3 kg einer 47%ig. KOH gemischt u. kurze Zeit bei dieser Temp. gehalten. Dazu werden allmählich 5,6 kg heißes W. eingebracht, u. danach wird 0,1 kg NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> u. gegebenenfalls ein Parfümierungsmittel zugegeben. — In einem anderen Beispiel wird von einem Gemisch aus 2,5 (kg) *Mineralöl* u. 1,5 *Olein* ausgegangen u. dieses mit 0,3 einer 47%ig. wss. KOH verseift. Zusatz von 0,1 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> u. später von 0,14 einer 47%ig. KOH. (F. P. 893 864 vom 21/5. 1943, ausg. 8/11. 1944.) 808.8221

**Aktiebolaget Separator, Schweden,** *Trennung von Emulsionen oder kolloidalen Lösungen* gegebenenfalls in Form von Gemischen mit Fl. durch Erhitzen in Autoklaven auf mindestens 130° u. durch Abkühlen auf eine Temp., welche die Trennung der Stoffe gestattet, z. B. in einer Zentrifuge. Das Verf. dient bes. zum Brechen von Schmieröl-emulsionen. (F. P. 899 331 vom 30/10. 1943, ausg. 28/5. 1945. Schwed. Prior. 30/10. 1942.) 808.8221

**American Cyanamid Co., V. St. A.,** *Reinigung von gebrauchten Schmierölen.* Zur Entfernung von Metallteilen u. a. Fremdkörpern aus Ölen u. a. Fetten sowie aus Emulsionen, die als Schmiermittel, Bohr- u. Kühflf. verwendet werden, wird ein kombiniertes Flotations- u. Dekantierungsverf. angewandt, das in einer einzigen App. ausgeführt werden kann, die in 11 Abb. ausführlich beschrieben wird. Zunächst wird die Dekantation ausgeführt u. dann die Flotation mit einer Vorr. nach dem Syst. FAGREGREEN. (F. P. 913 053 vom 2/8. 1945, ausg. 28/8. 1946. A. Prior. 19/4. 1943.) 805.8221

**Jean Georges Coustolle, Frankreich,** *Verfahren zum Raffinieren und Regenerieren von Schmierölen.* Diese werden zunächst in einem Lösungsm., wie Leichtbzn., Bzl., Cyclohexan, CS<sub>2</sub>, Ac., Diisopropyläther, wasserunlös. Alkohole, Ketone u. Aldehyde, gelöst, u. die nicht gelösten Stoffe werden durch Filtrieren oder Abgießen abgetrennt. Danach wird die Lsg. mit einer wss. Lsg. eines Metallsalzes, wie Alkali- oder Erdalkalichloride, -sulfate, -nitrate, verrührt, u. nach Entfernung der wss. Schicht wird die Lsg. mit einer organ. oder Mineralsäure behandelt, um die Abbauprod. u. Asphaltstoffe zu entfernen. Hierfür geeignete saure Reagenzien sind z. B. Schwefel-, Phosphor-, Essig- oder Oxalsäure sowie cycl. u. polycycl. Nitro- u. Polynitro- sowie Nitroso- u. Polynitrosoverbb., z. B. Phenole, Sulfonsäuren oder Amine. Gegebenenfalls folgt danach eine Behandlung mit alkal. Mitteln, z. B. NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub> oder Ba(OH)<sub>2</sub> u. eine Nachbehandlung mit Entfärbungsmitteln, z. B. Kieselsäure- oder Tonerdegel oder wasserfreies Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zum Schluß wird das Öl dest.; dabei wird gleichzeitig das Lösungsm. von dem Öl entfernt. (F. P. 895 373 vom 23/2. 1943, ausg. 23/1. 1945.) 808.8221

**Standard Oil Development Co. (Erfinder: Eugène Lieber und Martin M. Sadlon), V. St. A.,** *Kondensationsprodukte zur Herabsetzung des Stockpunktes und zur Verbesserung der Viscosität von Mineralölschmierölen.* Die Kondensationsprod. werden hergestellt durch Umsetzung von chloriertem Paraffinwachs mit 15, bes. 20—30% Chlorgeh., welches zum größten Teil aus Trichlorparaffinen besteht, aber daneben noch geringere Mengen Mono-

u. Dichlorparaffin enthält, mit *aromat. KW-stoffen*, z. B. *Naphthalin*, in Ggw. von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren, z. B.  $\text{AlCl}_3$ . An Stelle von chloriertem Paraffinwachs kann auch von anderen chlorierten höhermol. aliph. Substanzen ausgegangen werden, z. B. von chlorierter Vaseline (Petrolatum), chloriertem Bienenwachs u. chlorierten polymeren aliph. KW-stoffen, z. B. von chloriertem Polyäthylen. — Für die Herst. des Kondensationsprod. werden gewöhnlich auf 100 (Gewichtsteile) chloriertes Paraffin ca. 5—30, bes. 10—15 der *aromat. Verb.* u. 0,5—5,0%  $\text{AlCl}_3$ -Katalysator verwendet. — Die Reaktionstemp. wird unter  $93^\circ$ , bes. bei  $65^\circ$  u. die Reaktionsdauer auf 5 Min. bis zu 10 Stdn., bes. bei 15 Min. bis 5 Stdn. gehalten. Gegebenenfalls wird in Ggw. eines chlorierten KW-stoff-Lösungsm. in einer Menge von 20—100 Voll. bes. 10—200 Voll., auf je 100 Voll. chloriertes Paraffin gearbeitet. Eventuell wird das Reaktionsprod. nach der Kondensation mit einem zusätzlichen Lösungsm. verdünnt. Als Lösungsm. kommen in Betracht z. B. Tetrachloräthan oder Dichloräthylene. — 3—8 Mol chloriertes Paraffin (I) mit 21—30% Chlorgeh. werden mit 1 Mol Naphthalin u. 20—100 Voll. Tetrachloräthan auf 100 Voll. I bei einer Temp. von  $21$ — $65^\circ$  kondensiert. Nach der Rk. wird das Gemisch hydrolysiert, der Katalysatorschlamm abgetrennt u. unter vermindertem Druck dest., wobei das Reaktionsprod. als Destillationsrückstand zurückbleibt. (F. P. 917 082 vom 7/11. 1945, ausg. 24/12. 1946. A. Prior. 28/10. 1941.) 808.8221

**Böhme Fettchemie G. m. b. H.**, Deutschland, *Herstellung von festen Schmierfetten* aus *Mineralschmierölen* u. gegebenenfalls anderen Schmiermitteln durch Zusatz von *Al-* u. bzw. *Zn-Salzen* von den *Vorlaufettsäuren* der *Paraffinoxydation*. Diese Säuren gehen bei der Dest. des Rohsäuregemisches vor den höheren Fettsäuren über, welche zur Herst. von Seifen benutzt werden. — 100 (Gewichtsteile) *Vorlaufettsäuren* (SZ. 451) werden mit 100 Mineralöldestillat auf  $100^\circ$  erwärmt u. dazu 34 koll.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  mit 48%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Geh., welches in 200 W. suspendiert war, verrührt. Man erhitzt weiter unter Entfernung des W. allmählich bis auf  $150^\circ$  u. setzt dann 300 des Mineralöldestillat zu. Es wird noch weiter gerührt u. die Temp. auf  $250^\circ$  gesteigert; danach läßt man unter Rühren abkühlen. Man erhält ein *Stauferfett*. (F. P. 898 237 vom 22/9. 1943, ausg. 13/4. 1945. D. Prior. 4/11. 1942.) 808.8223

\* **Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Eugene Lieber**, *Kondensationsprodukte von Tallöl*. 25 (Teile) *Tallöl* werden bei  $80$ — $88^\circ$  mit  $\text{PCl}_3$  chloriert u. dann mit 100 einer *aromat. Verb.* in Ggw. eines inerten Lösungsm. u. von 10  $\text{AlCl}_3$  bei Temp. nicht höher als  $85^\circ$  kondensiert. Das Reaktionsprod. wird hydrolysiert, der Katalysator entfernt u. dann bei  $315^\circ$  destilliert. Die Kondensationsprodd. werden wachsartigen *Schmiermitteln* zur Erniedrigung des F. zugesetzt. (A. P. 2 389 203, ausg. 20/11. 1945.) 805.8223

**Georges Mouscadet**, Frankreich, *Schmier- und Zieh fett* zum Ziehen von Metall, bes. von Eisen in Form von Röhren, Stäben oder Barren. Das Fett besteht aus einer wss. Suspension von koll. *Graphit* (I), einem Mineralstoff, wie *Talk*, u. aus dem *Na-Salz* von *Alkylnaphthalinsulfonsäuren* (II). — Z. B. werden benutzt 1000 (g) W., 400 I, 100 *Talk* u. je 20 von II, welche unter dem Handelsnamen „*Emulger*“ u. „*Brecolane*“ bekannt sind. (F. P. 895 375 vom 24/2. 1943, ausg. 23/1. 1945.) 808.8223

**N. V. De Bataafsche Petroleum Mij.**, Holland, *Herstellung von asphaltischen Bitumenstoffen* aus *asphaltischen Mineralölen* oder ihren Dest.-, Extraktions- oder Fällungsprodd. oder aus Rückständen von der Crackhydrierung der Mineralöle oder Mineralölprodukte. Die Ausgangsstoffe werden mit cycl. Verbb., welche eine oder mehrere Nitro- oder Nitrosogruppen sowie eine oder mehrere sauerstoffhaltige saure Gruppen im Kern als Substituenten enthalten, bei Temp. bes. über  $100^\circ$  behandelt. Saure Gruppen, welche neben den Nitro- oder Nitrosogruppen substituiert sind, sind z. B. OH,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_2\text{H}$ ,  $\text{SO}_2\text{-Cl}$ , COOH, CO-Cl, CO-NH<sub>2</sub>. Außerdem können noch andere Substituenten vorhanden sein, z. B. Alkyl-, Oxalkyl-, Aldehyd-, Keto-, Amino- u. Iminogruppen sowie Halogenatome. Genannt sind z. B. folgende Verbb.: Pikrinsäure, Dinitrokresol, Nitrosophenol, Nitrocyclohexylalkohol, Nitrooxychinolin, Nitrobenzolsulfonsäure, Dinitrobenzolsulfonsäure, Nitrosobenzolsulfonsäure, Nitronaphthalinsulfonsäure, Nitrobenzolsulfocchlorid, Nitrobenzolsulfamid, Chlornitrobenzolsulfonsäure, Nitrobenzoesäure, Trinitrobenzoylchlorid. — *Mexikan. asphalt. Bitumen*, erhalten durch direkte Dest. (F. 57°, Durchdringung ( $25^\circ$ ) (I) = 45, Durchdringungsindex (II) = +0,2) wird mit 1 Gew.-% *Dinitrokresol* einige Min. bei  $180^\circ$  erhitzt. Die veränderten Konstanten sind danach F.  $74^\circ$ , I = 24, II = +1,8. — *Venezuela-Asphaltbitumen* [geblasen, F.  $86^\circ$ , I ( $25^\circ$ ) = 40, II = +4,6] wird mit 0,5 bzw. 1 oder 2 Gew.-% *Pikrinsäure* bei  $200^\circ$  erhitzt. Die veränderten Konstanten sind danach F. = 106 bzw.  $135^\circ$  oder  $205^\circ$ , I = 29 bzw. 18,5 oder 12 u. II = +5,9 bzw. +7,3 oder +10. (F. P. 903 106 vom 30/3. 1944, ausg. 25/9. 1945. D. Prior. 1/5. 1940.) 808.8225



## XXI. Leder. Gerbstoffe.

\* **Distillers Co. Ltd., Herbert M. Stanky und Karl H. W. Tuerck, Leder.** Zum Entkalken oder Schwellen von Fellen u. Häuten verwendet man verd. wss. Lsgg. von  $\beta$ -Oxybuttersäure. Diese ist schwächer als die gewöhnlich benutzte Milchsäure u. wirkt auf die Hautsubstanz milder ein. Gleichzeitig dient sie zum Fixieren von Farbstoffen auf dem Leder. (E. P. 577 797, ausg. 31/5. 1946.) 809.8337

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, Kondensationsprodukte.** Bei der Kondensation von Sulfitablauge mit arom. Sulfamiden (I) u. Aldehyden (II) oder den aus I u. II erhaltenen Derivv. erhält man bedeutend bessere Ausbeuten an *gerbenden* Stoffen, wenn man die Kondensation bei  $p_H$ -Werten um 7 vorteilhaft zwischen 7 u. 8 durchführt. — 318 (Gewichtsteile) eines mit Na-Carbonat leicht alkal. gemachten Sulfitablaugeextrakts, der aus 22,42% *gerbenden* Substanzen, 33% nicht *gerbenden* Substanzen u. 44,58% W. besteht, einen Aschegeh. von 11,92% aufweist u. dessen  $p_H$ -Wert (bei 5facher Verdünnung) 7,35 beträgt, mischt man bei Raumtemp. mit 80 m-Disulfamidobenzol u. 55 einer 37%ig. Formaldehydls., erwärmt das Gemisch auf 90° u. verrührt 12 Stdn. bei 90—97°. Nach dem Erkalten erhält man 439 einer klaren gelbbraunen, viscosen M. mit einem Aschegeh. von 10,05%, die aus 37,3% *gerbenden* Substanzen, 26,7% nicht *gerbenden* Substanzen u. 36,0% W. besteht. Trocknet man das Prod. an der Luft bei 98—100°, so erhält man 264 eines trockenen Rückstandes mit einem Aschegeh. von 15,3%, der aus 61,7% *gerbenden* Substanzen, 36,9% nicht *gerbenden* Substanzen u. 1,4% W. besteht. (F. P. 52 800 vom 19/3. 1943, ausg. 1/6. 1945. D. Prior. 20/3. 1942. Zusatz zu F. P. 873 135; C. 1942. II. 2553.) 813.8347

**Oskar Albert Müller, Schweiz, Herstellung von Gerbstoffen aus Sulfitzellstoffablaugen,** die gegebenenfalls vorgoren u. vorher von A. befreit worden sind, nach Entfernung der freien SO<sub>2</sub> durch *Chlorieren*, zweckmäßig unter gleichzeitigem oder nachfolgendem Zusatz von Natronlauge oder Ätzkalklösung. — Eine mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vorbehandelte u. von Ca- u. Fe-Verbb. befreite Sulfitablauge wird auf 30° Bé konz. u. anschließend mit Chlorgas behandelt. Dazu werden 10—30% Chlor, berechnet auf die in der Ablauge enthaltene Menge an organ. Substanzen, gegeben. Es bildet sich dabei in diesem Falle keine Ausscheidung, u. die erhaltene Lsg. kann direkt als Gerbstoff verwendet werden. — Für den Fall, daß vor oder während der Chlorbehandlung noch eine zur schwach alkal. Rk. ausreichende Menge Ca(OH)<sub>2</sub> zugesetzt wird, entsteht ein Nd., welcher aus dem Ca-Salz der als Gerbmittel verwendbaren Säure besteht. Dieser Nd. wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zersetzt. Nach Abtrennung des ausgeschiedenen CaSO<sub>4</sub> werden die letzten Reste des in der Lsg. noch vorhandenen Ca-Salzes mittels Oxalsäure oder ihrer Salze abgeschieden. Die filtrierte Lsg. des Gerbmittels wird konz. oder zur Trockne gedampft u. gegebenenfalls mit anderen Gerbmitteln versetzt. (F. P. 391 269 vom 17/2. 1943, ausg. 2/3. 1944. Schw. Prior. 28/1. 1942.) 808.8347

**M. Léon-Sylvain-Max Lejeune, Lederersatz und Verfahren zu seiner Herstellung.** Es wird ein Verf. zur Herst. von Lederersatz beschrieben, das darin besteht, daß man Pflanzenhaargewirrknäuel von „*Posidonia oceanica*“ — gegebenenfalls im Gemisch mit vorzugsweise 50% Lederabfällen — durch Zerkleinern öffnet u. nach etwaigem Gerben mit Tannin in wss. Dispersion zusammenballt, zum Teil entwässert u. preßt, wobei man als zusammenballende Mittel Latices von Natur-, Kunst- oder regeneriertem Kautschuk oder auch Kunstharze, vorzugsweise Vinyl- oder Acrylsäurekunstharze, verwendet. (F. P. 904 693 vom 10/1. 1944, ausg. 13/11. 1945.) 812.8359

**Charles Jean Schmidt, Frankreich, Verwendung von Korkabfall.** Korkabfälle werden gleichmäßig gekörnt, mit einem Bindemittel zusammengepreßt u. zwischen 2 Schichten Leder eingelagert, mit denen sie ebenfalls durch ein Klebemittel verbunden werden. Die Kombination kann zur Herst. von Gebrauchsgegenständen u. techn. Artikeln aus Leder, z. B. von Dichtungsringen, verwendet werden. Für manche techn. Zwecke ist es vorteilhaft, das Ganze noch durch ein eingelegtes Drahtnetz zu verstärken. (F. P. 905 518 vom 19/2. 1944, ausg. 6/12. 1945.) 805.8359

**Le Cuir Synthétique G. m. b. H. und Marcel-Eugène Faidutti, Frankreich, Rhone, Herstellung von Kunstleder (Synderm) durch Mischung von Thioplastlatex mit Lederfasern.** — Man zerfasert 15 kg Lederabfälle (die ganz oder zum Teil durch andere Faserstoffe, wie Wolle, Baumwolle, ersetzt sein können) in 750 Liter W., wobei die Lederfaser entgerbt u. neugegerbt werden kann, u. gibt zu der neutralen M. 30 Liter einer 20—25%ig. Thioplastemulsion, koaguliert, wäscht, siebt ab u. preßt zu einer Platte. (F. P. 904 408 vom 24/12. 1943, ausg. 6/11. 1945.) 811.8359