

# Chemisches Zentralblatt

1946. I. Halbjahr

Nr. 5/6

Band 1

## Geschichte der Chemie.

**R. Plank**, *Arnold Eucken und die Verfahrenstechnik*. Es wird anlässlich einer Gratulation der Ingenieure zum 80. Geburtstag ARNOLD EUCKENS auf das weitgehende Verständnis hingewiesen, das dieser Wissenschaftler den Bedürfnissen der Technik entgegenbringt. Gemeinsam mit MAX JAKOB übernahm er die Herausgabe des Handbuchs „Der Chemie-Ingenieur“, dessen letzte Teillieferung erst 1940 erschien. Weiter hat er zahlreiche Abhandlungen über die in der Chemie auftauchenden Ingenieurprobleme veröffentlicht; ferner war er 1. Vorsitzender des Fachausschusses für Verfahrenstechnik (Chemie-Ingenieurwesen); er sah in der Verfahrenstechnik ein wirkliches Grenzgebiet, das nur gedeihen kann, wenn die naturwissenschaftlichen Grundlagen darin ebenso liebevoll gepflegt werden wie die Ingenieurprobleme. (Naturwiss. 32. 103—04. April/Juni 1944.)

313.1

**F. Patat**, *Arnold Eucken zum 60. Geburtstag, am 3. Juli 1944*. Die Persönlichkeit ARNOLD EUCKENS sowie seine Arbeitsweise werden gewürdigt. (Naturwiss. 32. 101—02. April/Juni 1944.)

313.1

**P. Karrer**, *Carl Naegeli †*. Nachruf für den am 25.6. 1942 im Alter von 47 Jahren verstorbenen Dozenten an der Univ. Zürich nebst einem Verzeichnis seiner Arbeiten u. der unter seiner Leitung ausgeführten Dissertationen. (Helv. chim. Acta 26. 730—33. 3/5. 1943.)

256.1

**C. Schneider**, *Henri Rivier. 1868—1946*. Nachruf. (Helv. chim. Acta 29. 1950—56. 2/12. 1946.)

180.1

**Hans Rupe**, *Paul Ruggli 1884—1945*. Beschreibung des Lebens u. der Arbeiten des am 4/9. 1945 verstorbenen organ. Chemikers PAUL RUGGLI nebst Zusammenstellung seiner Publikationen. (Helv. chim. Acta 29. 796—811. 15/6. 1946.)

129.1

**Max Planck**, *Persönliche Erinnerungen aus alten Zeiten*. VI. berichtet über seine persönlichen Erinnerungen an bedeutende Naturwissenschaftler von seiner Gymnasialzeit an bis zur Zeit BOLTZMANNs u. OSTWALDS. (Naturwiss. 33. 230—35. 30/10. 1946.)

207.1

**J. Zenneck**, *Zum 90. Geburtstag von Heinrich Hertz*. Rückblick auf das Leben von HEINRICH HERTZ u. Würdigung seiner Arbeiten, bes. im Hinblick auf die elektromagnet. Feldtheorie. (Naturwiss. 33. 225—230. 30/10. 1946.)

207.1

**Frederick G. Keyes**, *Fünf Jahre angewandter Wissenschaft auf dem Tieftemperaturgebiet*. Beschreibung von in der mit 1945 endenden Fünfjahrperiode entwickelten, auf der Dest. von fl. Luft beruhenden Apparaturen zur Erzeugung von O<sub>2</sub> als Gas (zur Atmung in Unterseebooten usw., zum Schneiden u. Schweißen) u. in fl. Form für andere Zwecke. (Chem. Reviews 39. 449—80. Dez. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.)

101.2

**Leopold Ther**, *100 Jahre Äthernarkose*. Geschichte der Anwendung des Ae. u. a. Stoffe als Narkotica vom Altertum bis zur Gegenwart. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 86. 97—98. Aug. 1946. Herbrechtlingen in Württ.)

121.2

I. Bernard Cohen, *Franklin's Experiments*. Cambridge, Mass.: Harvard Univ. Press. 1941. (453 S.) \$ 4,—

Joseph Maria Eder, *History of Photography*. New York: Columbia Univ. Press. 1945. (860 S.) \$ 10,—.

Rayleigh, *Life of J. J. Thomson*. London: Cambridge Univ. Press. (X + 299 S. m. Abb.) \$ 4,50.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**A. Eucken**, *Über den Zustand des Erdinneren*. Aus der Registrierung von Erdbebenwellen u. der Unters. ihrer Laufzeit u. Intensitäten der aus verschied. Entfernungen auf einer Station eintreffenden Wellen ergibt sich, daß in 2,9 Mm Tiefe eine stoffliche Diskontinuität des Erdinneren vorhanden ist. Unterss. über die Dichte- u. Druckverteilung im Erdinneren führen zu der Annahme, daß der Absolutwert der Dichte zwischen 10 u. 13 liegt. Die Hypothese, daß der Erdkern aus Solarmaterial (H<sub>2</sub>) besteht, wird auf Grund der quantenmechan. Berechnung als unhaltbar bezeichnet. Angaben über die Temperatur-

verteilung im Erdinneren sind vorläufig nur auf rohe Schätzungen beschränkt. Die Häufung der radioakt. Stoffe in der Nähe der Erdoberfläche ist gegenwärtig nicht erklärbar, solange nichts über die Entstehung der schweren radioakt. Atome bekannt ist. Entwicklungsgeschichtliche Betrachtungen, bei denen ein Anfangszustand der Erde als Gasball mit einer durchschnittlich erheblich geringeren Dichte als der heutigen zugrunde gelegt wird, lassen eine Erklärung der Abscheidung eines Eisenkernes zu. (Naturwiss. 32. 112—21. April/Juni 1944.) 313.10

**Wolfgang Finkelburg, Physik hoher Temperaturen.** Zur Physik hoher Temp. können etwa zugerechnet werden die Physik der Flammen, der Explosionen u. Detonationen, die Physik der Gasentladungen sowie Teile der Astrophysik. Es wird berichtet über Zustandsänderungen der Materie mit steigender Temp., über therm. Dissoziation, therm. Ionisation (die erforderliche Temp. liegt für die meisten Atomarten oberhalb von  $10000^{\circ}$ ) u. den Plasmazustand der Materie, den 4. Aggregatzustand, bei dem die Atome ihre sämtlichen Hüllenelektronen durch therm. Ionisation verloren haben, so daß ein Gemisch von nackten Atomkernen u. Elektronen vorhanden ist u. der im elektr. Lichtbogen u. anderen elektr. Entladungen sowie in der Sonne u. den Fixsternen verwirklicht ist. Ferner wird eingegangen auf die Messung hoher Temperaturen. Oberhalb von  $4000^{\circ}$  werden hierbei Veränderungen einer bestimmten meßbaren Plasmaeigenschaft herangezogen, etwa der Ionisierungsgrad eines Plasmas oder die Rotation u. die Schwingungsenergie der Plasmamoll., die aus dem vom Plasma ausgestrahlten Molekularspektr. nach dem Gesetz der Bandenspektroskopie entnommen werden können u. die für eine gegebene Molekulart nur von der Temp. abhängt. Endlich werden Methoden zur Erzeugung hoher u. höchster Temp. mitgeteilt. Neben den chem. spielen hierbei die elektr. Methoden eine hervorragende Rolle, etwa der elektr. Lichtbogen, in dem Grade bis zu  $15000^{\circ}$  erreicht werden können. Mit der systemat. Durchforschung des Temperaturgebietes oberhalb von  $4000^{\circ}$  ist noch kaum begonnen worden. Für diese Aufgabe wird der Hochstromkohlebogen in Zukunft zweifellos eine entscheidende Rolle spielen. (Naturwiss. 32. 105 bis 111. April/Juni 1944.) 313.10

**W. H. Furry und R. Clark Jones, Isotopentrennung durch Thermodiffusion: Der zylindrische Fall.** Die Theorie der therm. Diffusion war bisher nur für die Säule mit zwei parallelen ebenen Wänden, einer warmen u. einer kalten, entwickelt. In der Praxis bestehen aber fast alle Trennsäulen aus zwei konz. Zylindern, wobei der innere oft einfach ein Heizdraht ist. Die Theorie des ebenen Falles (FURRY, JONES u. ONSAGER) wird jetzt erweitert, so daß sie auch den zylindr. Fall einschließt. Die Erweiterung wird allg. durchgeführt für ein Gas, dessen physikal. Eigg. willkürliche Funktionen der Temp. sind. Die erweiterte Behandlung ist formal der des ebenen Falles sehr ähnlich. Die Schwierigkeiten der Berechnung steigern sich jedoch enorm, da der Radius in der charakterist. Differentialgleichung explizit als Temperaturfunktion erscheint. Die Lösung wird hier im einzelnen nur für ein vollkommenes Gas gegeben, dessen innere Reibung, Wärmeleitfähigkeit u. Diffusionsvermögen dieselbe Temperaturabhängigkeit wie bei einem MAXWELL-Gas haben. Für einige Fälle ergaben sich exakte numer. Lsgg., aber die Rechnungen waren so weitaufg., daß zwei Arten von Näherungslsgg. entwickelt wurden: Die eine Serie ist brauchbar, wenn das Verhältnis der Radien nicht größer als ca. 4 oder 5 ist, eine asymptot. Lösung gilt für großes Radienverhältnis, wie im Fall der Heizdrahttypen von Trennsäulen. (Physic. Rev. [2] 69. 459—71. 1/15. 5. 1946. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Res. Labor. of Physics.) 283.13

**Sherrerd B. Welles, Partialtrennung der Sauerstoffisotope durch Thermodiffusion und der Deutonenbeschuß von  $^{17}\text{O}$ .** In einer Säule von 18 m Länge wird  $^{18}\text{O}$  von der n. Konz. von 0,2% auf 17% u.  $^{17}\text{O}$  von 0,04% auf 0,8% angereichert. Die Zunahme an  $^{18}\text{O}$  wird mit dem Massenspektrometer bestimmt, die an  $^{17}\text{O}$  durch die Verstärkung der Aktivität (Positronenemission) von  $^{18}\text{F}$ , welches durch Deutonenbeschuß in dem Kernprozeß  $^{17}\text{O}(\text{d}, \text{n})^{18}\text{F}$  entsteht. Die  $^{18}\text{O}$ -Konz. wächst stufenförmig, was damit zusammenhängt, daß 6 konvektiv gekoppelte Rohre von 3 m Länge hintereinander geschaltet sind. Es wird eine qualitative Erklärung für diese schrittweise Konzentrationserhöhung gegeben. (Physic. Rev. [2] 69. 586—89. 1/15. 6. 1946. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Physics Labor.) 283.13

**E. F. Shrader, Partielle Trennung der Chlorisotope durch Thermodiffusion.** Die Isotopentrennung nach CLUSIUS-DICKEL wird modifiziert, um die Trennung der Chlorisotope in größerem Maßstab durchführen zu können. Techn. Einzelheiten der vierstufigen Säule werden angegeben, die Wirkungsweise mit der Theorie von FURRY, JONES u. ONSAGER verglichen. Die Anreicherung wird spektrograph., massenspektrograph. u. aus der künstlichen Radioaktivität nach Deutonenbeschuß bestimmt. Die gewonnene Chlorgasmenge (45%  $^{37}\text{Cl}$ -Geh. gegenüber 24,28% in n.  $\text{Cl}_2$ ) genügt für die spektrograph. Ermittlung des



Kernspins von  $^{87}\text{Cl}$ . (Physic. Rev. [2] 69. 439—42. 1/15. 5. 1946. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Physics Labor.) 283.13

Ralph Simon, Ausführung einer Hitzdrahtsäule nach Clusius und Dickel. Der Trennfaktor für Ar-Isotope wird in einer Hitzdrahtsäule in Abhängigkeit vom Gasdruck gemessen. Die erhaltene Veränderung stimmt mit den Vorhersagen der Theorie von FURRY, JONES u. ONSAGER überein. Es wird empir. gefunden, daß die expliziten Ausdrücke von FURRY, JONES u. ONSAGER für den Fall der ebenen, parallelen Wand so abgeändert werden können, daß sie genaue Resultate für den extremen zylindr. Fall liefern, falls die Konstanten des Gases bei den zugehörigen Mitteltemp. bestimmt werden. Turbulenz im Gas verursacht höchstens eine geringe Abnahme des Trennfaktors. Das ergibt sich durch Extrapolation der bei laminarer Strömung gewonnenen experimentellen Daten. (Physic. Rev. [2] 69. 596—603. 1/15. 6. 1946. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Physics Labor.) 283.13

C. T. Lane, Henry Fairbank, Howard Schultz und William Fairbank, „Sekundärschall“ in flüssigem He II. Nach der Theorie von LANDAU existiert in fl. He II (fl. He unter  $2,19^\circ$  absol.) neben den gewöhnlichen Schallschwingungen ein besonderer, für diese Fl. charakterist. Typ von Wellenbewegung, der nur durch Temperaturschwankungen angeregt werden kann (nach LANDAU „second sound“). PESHKOV wies diesen Sekundärschall experimentell nach u. fand für die schwach temperaturabhängige Geschwindigkeit dieser therm. Wellenbewegung einen Wert von  $1900 \pm 100$  cm/sec bei  $1,4^\circ$  absol., eine Größenordnung kleiner als die Geschwindigkeit der gewöhnlichen Schallschwingungen in He II, die etwa 24000 cm/sec beträgt. Nach Überlegungen von L. ONSAGER sollte sich der sek. Schall beim Durchgang durch eine Flüssigkeit-Dampf-Grenzfläche nach folgendem Mechanismus in n. Schall verwandeln können: Die Temperaturschwankungen in der Fl., aus denen der sek. Schall besteht, verursachen in der Grenzschicht Flüssigkeit-Dampf period. Verdampfung, welche im Dampf n. Schall entstehen läßt. ONSAGER schätzt die Größenordnung des Durchgangs durch die Flüssigkeitsoberfläche auf 70%. Vff. beschreiben eine Versuchsanordnung, mit der sie diese Voraussagen prüfen. Ihre Messungen liefern für die Sek. Schallgeschwindigkeit bei  $1,74^\circ$  absol. den Wert  $1918 \pm 10$  cm/sec. Ferner zeigt das Experiment, daß es in Übereinstimmung mit der Theorie von ONSAGER möglich ist, in einer Flüssigkeit-Dampf-Grenzfläche in He II sek. in n. Schall umzuwandeln. Schließlich ergibt sich die Unmöglichkeit des umgekehrten Effektes, nämlich gewöhnlichen Schall durch eine Dampf-Flüssigkeitsoberfläche hindurch in Sekundärschall zu verwandeln. (Physic. Rev. [2] 70. 431—32. 1/15. 9. 1946. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Physics Labor.) 283.19

G. Kortüm, Über die Struktur konzentrierter wässriger Salzlösungen. Während in verd. Lsgg. die DEBYE'sche Elektrolyththeorie gilt, kann diese bei den konz. Lsgg. wegen des Überwiegens der zwischenmol. (VAN DER WAALS'schen Kräfte) auch nicht durch Erweiterung der Theorie verwendet werden. Es wird daher der umgekehrte Weg eingeschlagen, indem von der Struktur u. den Eigg. hydratwasserhaltiger Krystalle ausgegangen wird. Am aussichtsreichsten für die Unters. sind opt. Methoden (Refraktions-, Absorptions-, Drehungs- u. RAMAN-Messungen). Bei höheren Konz., bei denen die Zahl der Ionen u. Lösungsmittelmoll. von gleicher Größenordnung sind, muß auch die Existenz von Ionendipolen angenommen werden. Es werden Absorptionsmessungen an  $\text{NO}_3$ -Ionen in einer Reihe von Salzlsgg. verschied. Konz. diskutiert. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 50. 144—49. Juni/Juli 1944. Tübingen, Univ., Inst. für physikal. Chem.) 417.21

K. G. Denbigh, Kontinuierliche Reaktionen. I. Mitt. Geschwindigkeit und Ausbeute bei kontinuierlichen Reaktionen. In ausführlicher Weise wird die Kinetik kontinuierlich (I) u. portionsweise (II) ausgeführter Rkk. gegenübergestellt. Die I ausgeführten Rkk. sind die im Labor. üblichen Methoden, während man in der Industrie II verlaufende Rkk. bevorzugt. Man unterscheidet in der Wahl der Reaktionsgefäße bei II Rkk. solche, die zwischen Gasen u. in Lsgg. ablaufen. Im 1. Falle läßt man die reagierenden Stoffe in gleichförmiger Bewegung durch einen einzigen Kessel fließen (röhrenartiges Reaktionsgefäß) (III), im letzteren läßt man sie durch eine Anzahl von Behältern fließen, wobei in allen geführt wird (continuous flow stirrer tank reactor) (IV). Die Kinetik der Reaktionsarten I u. III ist im allg. identisch. Rk. in IV unterscheidet sich in ihrer mathemat. Behandlung von I. In einigen Fällen tritt eine Vereinfachung ein. Es werden Gleichungen entwickelt, die die Größe des Reaktionsraumes ausdrücken, der für eine gewünschte Ausbeute notwendig ist. Ferner wird eine Gleichung angegeben für den Verlust an reagierenden Stoffen in IV dadurch, daß ein gewisser Bruchteil derselben aus dem Behälter herausläuft, ohne zu reagieren. Schließlich werden die Verhältnisse beim Nebeneinanderablaufen von Rkk. erörtert. Die Abhandlung wird zahlenmäßig angewandt auf den Fall der Ammoniaksynthese. (Trans. Faraday Soc. 40. 352—73. Sept. 1944. Southampton, Univ., Dep. of Chem.) 350.28

W. F. Luder und Saverio Zuffanti, *Katalyse vom Standpunkt der Elektronentheorie der Säuren und Basen*. Übersicht über die Säure-Basenkatalyse mit 103 Zitaten; vgl. die Besprechung des charakterist. Verh. von Säuren u. Basen gegen amphotere Lösungsmittel (LUDER, Chem. Reviews 27. [1940.] 547; C. 1941. I. 2905). (Chem. Reviews 34. 345—71. Juni 1944. Boston, Mass., Northeastern Univ.) 101.31

- Maurice R. Abrens, Morris F. Bush and Ray K. Easley, *Living Chemistry*. Boston: Ginn & Co. 1946. (536 S.)
- R. P. Bell, *Acid-Base Catalysis*. Oxford: Clarendon Press. 1941. (211 Bl.)
- Peter Gabriel Bergmann, *Introduction to the Theory of Relativity*. New York: Prentice-Hall. 1942. (287 S. m. Fig.) § 4,50.
- A. C. Cavell, *An Introduction to Chemistry*. Part I, Inorganic Chemistry. (512 S.) Part II & III, Physical and Organic Chemistry. (199 S.) London: Macmillan & Co. 1946.
- D. Davidson, W. F. Luder, L. F. Audreth, T. Moeller and R. Gwll, *Contributions to Chemical Education*, Number 3. More Acids and Bases. Easton, Penns.: Journal of Chemical Education. 1943. (79 S.) § 1,—.
- A. Wilmer Duff and Morton Maslus, *College Physics*. New York: Longmans, Green and Co. 1941. (588 S. m. 489 Fig.) § 3,80.
- Arthur L. Foley, *College Physics*. 3rd ed. Philadelphia: Blakiston Company. 1941. (757 S. m. 470 Fig.) § 3,75.
- E. Lecher, *Lehrbuch der Physik. Für Mediziner, Biologen und Psychologen*. 9. u. 10. Aufl. Bearb. v. Egon v. Schweißler. Leipzig, Berlin: Teubner. 1944. (Ausg. 1946.) (IX + 473 S. m. 525 Fig. im Text.) Gr.-8°. RM 15,80.
- Carl F. Prutton and Samuel H. Maron, *Fundamental Principles of Physical Chemistry*. New York: Macmillan. 1944. (X + 780 m. Abb.) § 4,50.
- Joseph Reilly and William Norman Rae, *Physico-Chemical Principles*. 4th ed. New York: D. Van Nostrand Co. 1944. Vol. I (IX + 610 S.) Vol. II (VIII + 585 S.) § 17,50.

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

Karl Bollert, *Eine neue Methode zur Quantelung der freien Strahlung mit einem Beitrag zur Neutrinotheorie des Lichtes*. In der theoret. Arbeit wird die übliche Quantelung der freien Strahlung einer Revision unterzogen. Die Feldenergie darf nur nach den Formeln des harmonischen Oscillators in ganz bestimmter Weise gequantelt werden. Es ergeben sich für die Feldvektoren Doppelgleichungen, die das MAXWELLSche u. das quantenmechan. Bewegungsgesetz ohne Änderung einfach vereinigen. (Z. Physik 122. 98—119. 1944.) 286.78

Peter Havas, *Über die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie*. Die Quantentheorie der Strahlung beschreibt den Effekt der Verzögerung bei der wechselseitigen Einw. zweier geladener Teilchen für die gemeinsame Emission u. Absorption von Lichtquanten. Die in einer früheren Arbeit benutzte Meth. zur Best. der wechselseitigen Einw. zweier Teilchen wird ausgedehnt u. auf einen Prozeß angewendet, der die Wechselwrkg. irgendeiner Zahl geladener Teilchen (die der DIRACSchen Gleichung gehorchen) u. den Lichtquanten umschließt. Es wird gezeigt, daß bei der üblichen ersten Annäherung der Störungstheorie der sich ergebende Ausdruck für die Wechselwrkg. zweier freier Teilchen, der durch Summation über alle Zwischenstadien erlangt wird, von derselben Form für jeden anderen Prozeß ist. Durch Fortsetzung der Summation wird gezeigt, daß sich dieser Ausdruck red. auf die MÖLLERSche Formel. Die Ergebnisse sind relativist. invariant trotz der üblichen Vernachlässigung des Divergenzfaktors im HAMILTON-Operator. (Physic. Rev. [2] 68. 214—26. 1/15. 11. 1945. New York, Columbia Univ., Pupin Physics Laborr.) 417.78

Gilbert N. Plass and John A. Wheeler, *Die Strahlung des schwarzen Körpers in der Fernwirkungstheorie*. Die gewöhnliche u. wohlbestätigte Theorie der Strahlung eines schwarzen Körpers beruht auf RAYLEIGHs Abzählung der Freiheitsgrade des Feldes. Die Zahl der Schwingungen bis zu einer gegebenen Frequenz ist proportional dem Vol. des Behälters u. unabhängig von der Zahl der ihn bildenden Partikel. Demgegenüber ist die Zahl der Freiheitsgrade eines Syst. von n Teilchen unabhängig von dem von ihnen eingenommenen Volumen. Dieser Schluß hängt jedoch ab von der Existenz momentaner Kräfte zwischen den Teilchen u. ist nicht gültig für halbavancierte, halbretardierte Kräfte. Zur Illustration werden die charakterist. Frequenzen für ein Syst. von Teilchen berechnet, die gleichförmig im Innern einer Kugel verteilt sind. Die Forderung, daß die Felder halbavanciert, halbretardiert seien, im Verein mit den üblichen Grenzbedingungen auf der Oberfläche der Kugel für elektr. u. magnet. Felder, gibt eine Verteilung erlaubter Frequenzen, die mit der von RAYLEIGH ident. ist. (Physic. Rev. [2] 70. 793. 1/15. 11. 1946. Princeton Univ.) 388.78

John A. Wheeler, *Das Zweikörperproblem in der Fernwirkungstheorie*. Verbesserung der klass. Elektrodynamik in Übereinstimmung mit der Fernwirkungstheorie hat die



üblichen Unbeschränktheiten der elektromagnet. Energie eines Syst. von Punktladungen beseitigt. Die unendliche Zahl der Freiheitsgrade des Feldes hat in der Quantentheorie zur Divergenz der Nullpunktenergie des Feldes geführt. Eine nähere Analyse offenbart, daß sogar zwei Teilchen, die durch das Tetrode-Fokker-Fernwirkungsgesetz gekoppelt sind, ein Syst. mit einer unendlichen Zahl von Freiheitsgraden bilden wegen der nicht-momentanen Natur der Kräfte. Der Charakter dieser Freiheitsgrade wird untersucht u. ihre physikal. Bedeutung diskutiert. (Physic. Rev. [2] 70. 793. 1/15. 11. 1946. Princeton Univ.) 388.78

T. F. Morris, *Das Zweikörperproblem in Einsteins und Birkhoffs Theorien.* (Physic. Rev. [2] 69. 541. 1/15. 5. 1946.) 135.78

W. Opechowski, *Bemerkungen über Dr. Ma's „Überfließende Nullstellen im diskreten Energiespektrum in Heisenbergs Theorie der charakteristischen Matrix“.* Es wird kurz auf Unstimmigkeiten in der Arbeit von MA (Physic. Rev. [2] 69. [1946.] 668) hingewiesen. (Physic. Rev. [2] 70. 772. 1/15. 11. 1946. Eindhoven, N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Naturkundig Labor.) 286.78

H. J. Bhabha, *Über die Entwickelbarkeit von Lösungen nach Potenzen der Wechselwirkungskonstanten.* Nach einer kurzen Betrachtung der physikal. brauchbaren u. nicht brauchbaren Lsgg. der Bewegungsgleichung eines Elektrons (DIRAC, C. 1939. I. 582) gelangt Vf. zu folgendem allg. Theorem: „Die exakten Bewegungsgleichungen von Punktteilchen besitzen zwei Typen von Lsgg.; der erste Typ, die sogenannten physikal. Lsgg., sind kontinuierliche Funktionen der Wechselwirkungskonstanten für verschwindende Werte derselben u. können daher nach Potenzen der Wechselwirkungskonstanten entwickelt werden; der zweite Typ, die sogenannten nichtphysikal. Lsgg., haben eine wesentliche Singularität an der Stelle verschwindender Wechselwirkungskonstante u. können daher nicht nach Potenzen derselben entwickelt werden.“ (Physic. Rev. [2] 70. 759—60. 1/15. 11. 1946.) 292.78

Joseph Giarratana, *Bewegungsgleichungen für klassische dynamische Systeme mit veränderlicher Masse.* In der vorliegenden Arbeit stellt Vf. ein Syst. allg. Bewegungsgleichungen für dynam. Systeme mit veränderlicher M. auf. Die Massenveränderung kann entweder durch eine kontinuierliche Deformation u. Bewegung der bestimmenden Oberfläche oder durch Bewegungen der Materieteilchen oder durch beide hervorgerufen werden. Es werden die Bewegungsgleichungen für den allg. Fall hergeleitet u. spezielle Fälle der allg. Gleichungen behandelt. (Physic. Rev. [2] 68. 130—41. 1/15. 9. 1945. Annapolis, Md., U. S. Naval Acad.) 333.78

R. J. Van de Graaff, W. W. Buechner und H. Feshbach, *Experimente über die elastische Einzelstreuung von Elektronen durch Kerne.* Die elast. Einfachstreuung von Elektronen an Kernen wird bei Spannungen zwischen 1,27 u. 2,27 MeV u. im Winkelbereich von 20—50° zu beiden Seiten des einfallenden Elektronenstrahles gemessen. Die Unters. erstreckt sich auf Al, Cu, Ag, Pt u. Au mit Ordnungszahlen zwischen 13 u. 79. Bei dickeren Folien wird eine Korrektur wegen der Vielfachstreuung angebracht. Die Resultate stimmen gut mit der relativist. Theorie der Elektronenstreuung von MOTT überein, angenommen nur den Fall der 2,27 MeV-Elektronen bei Al. Die Abweichungen der sorgfältigen Messungen von der Theorie liegen im Gegensatz zu vielen früheren Arbeiten unter 1%. Zusammen mit spektroskop. Daten zeigen die Resultate, daß das COULOMBSche Gesetz der Anziehung zwischen Kern u. Elektron bis dicht an die Kernoberfläche gültig bleibt. Die Messungen der Streuung von 2,27 MeV-Elektronen an Al ergeben für größere Winkel eine interessante Abweichung der Kraft zwischen Elektron u. Al-Kern vom COULOMB-Charakter u. sollen wiederholt werden. (Physic. Rev. [2] 69. 452—59. 1/15. 5. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 283.81

W. W. Buechner und R. J. Van de Graaff, *Calorimetrischer Versuch zum Problem der Strahlungsverluste von 2-MeV-Elektronen.* Verschied. Unterr. mit Nebelkammern haben ergeben, daß der Energieverlust bei der Streuung von  $\beta$ -Strahlen von 2 MeV mehrmals so groß wie der nach der Theorie von BETHE-HEITLER berechnete ist. Andere Autoren jedoch haben gefunden, daß die Entstehung von Röntgenstrahlen in diesem Geschwindigkeitsbereich mit der Theorie in Einklang ist. Um den zu großen Energieverlust bei der Wechselwrkg. schneller Elektronen mit schweren Kernen zu erklären, haben KLARSMANN u. BOTHE sowie CHAMPION auf die Emission von Neutrinos neben der Röntgenstrahlung als Deutungsmöglichkeit hingewiesen. Zur Prüfung dieser Hypothese wurden Be, Au u. Hg mit einem Elektronenstrahl von 2 MeV beschossen. Die Calorimeterfl. bestand aus 42 kg Hg. Die Verss. an diesen Proben zeigen, daß innerhalb der Meßgenauigkeit (< 1%) keine Energie mit Neutrinos oder einer anderen durchdringenden Strahlung aus dem Calorimeter austritt. Es zeigt sich so, daß die Erzeugung derartiger Strahlungen nicht für die großen, zusätzlichen Energieverluste verantwortlich gemacht werden kann, wie

sie an Hand der Nebelkammerverss. beschrieben werden. (Physic. Rev. [2] 70. 174—77. 1/15. 8. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 283.81

**James F. Marvin**, *Breite des Resonanzprozesses im  $^{11}\text{Bor}$* . Es wurde versucht, die wahre Breite des Resonanzprozesses der langwelligen  $\alpha$ -Teilchen bei der ersten Wechsellr.  $^{11}\text{B} + ^1\text{H} \rightarrow ^8\text{Be} + ^4\text{He}$ ,  $\rightarrow 3 ^4\text{He}$  zu bestimmen. Es wurde hierbei mit bes. hoher Spannungskonstanz gearbeitet. Bei Spannungen über 225 kV wurden Abweichungen von weniger als  $\pm 1$  kV (Meßgenauigkeit 0,5%) erzielt. Die Meßscheiben waren aus Borax, der auf einem polierten Kupferträger in Schichtdicken von 10 u. 40  $\mu$  aufgetragen war. Die erforderliche Protonenenergie am Resonanzpunkt beträgt  $162 \pm 1$  kV. Die Halbwertsbreite ist für die 10- $\mu$ -Probe 5,5 kV, für die 40- $\mu$ -Probe 10,5 kV. Durch Kratzer auf dem polierten Kupferträger wird die Resonanzbreite vergrößert. Elektronenmikroskop. wurden Kratzer von 13—50  $\mu$  Tiefe festgestellt. Es kann daher angenommen werden, daß die wirkliche Resonanzbreite noch wesentlich geringer ist als die gemessene. (Physic. Rev. [2] 68. 228—29. 1/15.11. 1945. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota, Dep. of Phys. and Biophys.) 417.85

**H. H. Barschall** und **M. E. Battat**, *Umwandlung von Stickstoff durch schnelle Neutronen*. Die Querschnitte der Rkk.  $\text{N}(n, p)\text{C}$  u.  $\text{N}(n, \alpha)\text{B}$  wurden für Neutronen mit Energien zwischen 0,2 u. 1,7 MeV gemessen. Resonanzen wurden für Neutronenenergien von 0,55, 0,70 u. 1,45 MeV beobachtet. (Physic. Rev. [2] 70. 245—48. 1/15. 9. 1946. Los Alamos, New Mexico, Los Alamos Labor.) 283.85

**R. S. Krishnan** und **E. A. Nahum**, *Deutonenbombardement schwerer Elemente. II. Mitt. Platin*. Reines Pt wurde mit 9 MeV-Deutonen bestrahlt; dabei wurden folgende radioakt. Kerne gefunden: 1.  $32^{\text{min}}$  —  $^{199}\text{Pt}$ , gebildet durch  $^{198}\text{Pt} (^2\text{H} - ^1\text{H})$   $^{199}\text{Pt}$ , emittiert kontinuierliches  $\beta$ -Spektr. mit maximaler Energie 1,8 MeV. 2.  $18^{\text{d}}$  —  $^{197}\text{Pt}$ , gebildet durch  $^{196}\text{Pt} (^2\text{H} - ^1\text{H})$   $^{197}\text{Pt}$ , emittiert kontinuierliches  $\beta$ -Spektr. mit maximaler Energie  $0,72 \pm 0,03$  MeV. 3.  $2,8 \pm 0,2^{\text{d}}$  = Pt, emittiert  $\gamma$ -Strahlen u. Elektronen diskreter Energien, deren Maximum bei 120 keV liegt. 4.  $2,6^{\text{d}}$  —  $^{199}\text{Au}$ , gebildet durch  $^{198}\text{Pt} (^2\text{H} - ^1\text{H})$   $^{199}\text{Au}$  oder durch den  $\beta$ -Zerfall des  $32^{\text{min}}$  —  $^{199}\text{Pt}$  (s. oben unter 1); emittiert  $\beta$ -u.  $\gamma$ -Strahlen. Das  $\beta$ -Spektr. ist zusammengesetzt aus einer kontinuierlichen Komponente mit  $E_{\text{max}} = 1,01 \pm 0,04$  MeV u. einer entweder kontinuierlichen oder diskreten Komponente geringerer Energie. Die Energie der  $\gamma$ -Quanten ist ungefähr 450 keV. 5.  $5,6 \pm 0,4^{\text{d}}$  — Au, emittiert Elektronen von  $E_{\text{max}} = 335$  keV u. Quanten von wahrscheinlich mehr als 0,5 MeV Energie. (Proc. Cambridge philos. Soc. 37. 422—32. Okt. 1941. Cambridge, Cavendish Labor.) 214.85

**Otto Hahn**, *Künstliche Atomumwandlungen und die Spaltung schwerer Kerne*. Geschichte der Entdeckung der Uranspaltung bis zum Stande von Ende 1943. (Strahlentherapie 75. 16—27. 10/8. 1944.) 214.85

**N. O. Lassen**, *H $_q$ -Verteilung der durch Atomspaltung erzeugten Bruchstücke*. In früheren Verss. (N. O. LASSEN, Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 22. (1945)) hat Vf. die Gesamtladung der Spaltbruchstücke durch Ablenkung von Uranbruchstücken in dem Magnetfeld des Kopenhagener Cyclotrons bestimmt. In der vorliegenden Arbeit wird die Versuchsanordnung noch einmal beschrieben. Durch eine kleine Abänderung in der App. ist es Vf. möglich gewesen, die H $_q$ -Verteilung für jede der zwei Gruppen von Bruchstücken getrennt zu messen. Dabei ergibt sich deutlich aus einer beigefügten Kurve, daß die über 34 MeV liegenden Energiestöße durch leichte Bruchstücke verursacht worden sind, während die Energiebeträge zwischen 9 u. 34 MeV Bruchstücken der schweren Gruppe entsprechen. Ermittelt man die häufigsten mE-Werte in den Verss., gelangt man für die beiden Gruppen zu den Werten 20 bzw. 22 e ( $e$  = Elektronenladung). Dieses Ergebnis stimmt überein mit den theoret. Voraussagen von BOHR (C. 1942, I. 1342). (Physic. Rev. [2] 68. 142—43. 1/15. 9. 1945. Kopenhagen, Dänemark, Univ., Inst. für theoret. Physik.) 333.85

**Simon Freed**, **A. H. Jaffey** und **M. L. Schultz**, *Hohe Zentrifugalfelder und radioaktiver Zerfall*. Frühere Verss., einen Einfl. auf den Zerfallsprozeß einer natürlichen radioakt. Substanz mit Hilfe von zentrifugalen Feldern (20 000 g) nachzuweisen, hatten innerhalb 0,1% keinen Einfl. feststellen können. Vf. berichten über neuerliche Verss. in dieser Hinsicht an künstlichen radioakt. Substanzen unter Verwendung höherer zentrifugaler Felder bis zu 1 000 000 g. Es konnte nur in einem Fall eine systemat. Abweichung von der angenommenen Halbwertszeit beobachtet werden, u. zwar bei  $^{80}\text{Br}$  in einem Zentrifugalfeld von 632 000 g. Aber auch in diesem Fall könnten die Abweichungen innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegen. (Physic. Rev. [2] 63. 12—17. 1/15.1. 1943. Chicago, Ill., Univ., George-Herbert-Jones-Labor.) 110.85



**Swami Jnanananda**, *Die Beta-Strahlungen von Uran X<sub>1</sub>*. Die  $\beta$ -Strahlung von UX<sub>1</sub> wird mit einer magnet. Elektronenlinse spektrometr. untersucht. Im kontinuierlichen Spektr. werden drei diskrete Gruppen von  $\beta$ -Strahlen gefunden, die gut mit Beobachtungen von MEITNER übereinstimmen. Sie werden inneren Übergängen zugeordnet. Das kontinuierliche  $\beta$ -Spektr. von UX<sub>1</sub> endet bei 189,9 keV; dieser Wert ist in Übereinstimmung mit Messungen nach der Absorptionsmeth., während der aus Nebelkammermessungen gewonnene Wert von MARSHALL beträchtlich davon abweicht. Im Gegensatz zu dem von MARSHALL fällt der vorliegende Wert im SARGENT-Diagramm auf die Kurve der erlaubten Übergänge. (Physic. Rev. [2] 69, 570—74. 1/15. 6. 1946. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan, Harrison M. Randall Labor. of Physics.) 283.85

**Emil Jan Konopinski**, *Beta-Zerfall*. 1. Einleitung. 2. FERMIS-Formulierung. 3. Die theoret. erlaubten Spektren. 4. Die experimentell erlaubten Spektren. 5. Erlaubte u. verbotene Übergänge, a) theoret., b) empirisch. 6. Verbotener  $\beta$ -Zerfall, a) die Spektren, b) die Lebensdauer. 7. Weitere Auswahlregeln. 8. K-Einfang. 9. Zusammenfassung. (Rev. mod. Physics 15, 209—45. Okt. 1943. Bloomington, Ind., Univ.) 194.85

**Josef Schintlmeister**, *Über Beziehungen zwischen den Halbwertszeiten der radioaktiven  $\beta$ -Strahler*. Die Halbwertszeiten radioakt.  $\beta$ -Strahler werden statist. untersucht. Vf. trägt  $\log T$  über  $Z$  bei konstantem  $N-Z$  auf. Die Meßpunkte liegen dann noch nicht auf einer glatten Kurve, kommen aber auf eine solche durch Multiplikation oder Division mit einem der acht Faktoren, die sich aus Verhältnissen der Halbwertszeiten isomerer Kerne ergeben. (Z. Physik 122, 527—33. 19/5. 1944. Wien, Univ., II. Physikal. Inst.) 214.90

**Paul Gombás**, *Erweiterung der statistischen Theorie des Atoms*. Die statist. Behandlung des Atoms durch THOMAS u. FERMI wird erweitert unter Berücksichtigung der gegenseitigen Abdrängung auch der Elektronen antiparallelen Spins (vgl. WIGNER, Physic. Rev. [2] 46, 1002. 1534). Dadurch ergibt sich eine Verstärkung der Elektronendichte am Atomrand, was bes. die erste Ionisierungsenergie ziemlich stark beeinflusst, u. zwar vergrößert. Die Gitterkonstante des RbJ-Gitters wird besser wiedergegeben; die relative Abweichung des berechneten Wertes vom empir. wird bei Mitberücksichtigung der VAN DER WAALSschen Wechselwrkg. auf ca. 1% herabgedrückt. (Z. Physik 121, 523—42. 1943. Koloszar, Ungarn, Univ., Inst. für theoret. Phys.) 214.133

**Melvin A. Cook**, *Klassische Modelle und Vielelektronenatome*. Vf. leitet zunächst eine Gleichung für den Grundzustand des Heliums ab, die im wesentlichen Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt. Seine Überlegungen basieren auf der Interpretation der DE BROGLIESchen Wellen als elektromagnet. Atmosphäre, welche die Bahn u. die Wrkg. des Elektrons kontrolliert; dabei erfährt ein Elektron nur eine Änderung, wenn es seinen Quantenzustand ändert. Dies führt Vf. zu dem Schluß, daß die Bindungsenergie in Moll. ohne Elektronenübergänge nur durch eine Abnahme der mittleren potentiellen Energie verursacht wird, während die kinet. Energie der das Mol. bildenden Atome dieselbe bleibt. Dieser Schluß wird an den Moll. H<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub><sup>+</sup> verifiziert. Benutzt man noch die Annahme, daß der Resonanzbeitrag zur totalen Energie des Zustandes von einer adiabat. Bahnstörung herrührt u. der Bahnfrequenz proportional ist, so ist es möglich, Gleichungen abzuleiten, welche die Termwerte einer Zahl von Zuständen von Atomen mit 2, 3 u. 4 Elektronen wiedergeben. Die Meth. des Vf. scheint einer Verallgemeinerung fähig. (J. chem. Physics 14, 62. Febr. 1946.) 232.133

**W. R. Ham** und **C. H. Samans**, *Elektronenumlagerungen in Metallatomen der VIII. Gruppe bei mäßigen Temperaturen*. (Vgl. POST u. HAM, C. 1938, II. 1746; HAM u. RAST, C. 1939, I. 893.) Auf der Suche nach krit. Temp., bei denen offenbar Elektronenumlagerungen im Atom stattfinden, glauben Vf. durch Messung teils des elektr. Widerstands von Drähten, teils der elektrolyt. Leitfähigkeit von metallhellen Gläsern an allen Metallen der VIII. Gruppe ähnliche Serienbeziehungen für krit. Temp. feststellen zu können wie früher an Eisen (durch Messung der Wasserstoffdiffusion, C. 1938, II. 1746; 1939, I. 893). Danach gilt für jedes dieser Elemente eine der RYDBERG-RITZschen analoge Serienformel der Temp. mit natürlichen Laufzahlen, deren niedrigste jeweils mit der Nummer der Elementperiode übereinstimmt. Diese Temp. werden unabhängig von Konz. u. Form der chem. Bindung gefunden u. scheinen daher eine Atomeig. auszudrücken. Die magnet. CURIE-Temp. gehört jeweils zu einem bestimmten Term der Serienformel. (J. chem. Physics 14, 464. Juli 1946. Southbridge, Mass., Amer. Opt. Co.) 277.133

**Gilbert W. King**, **Paul C. Cross** und **George B. Thomas**, *Der asymmetrische Rotator*. III. Mitt. *Lochkartenmethoden bei der Darstellung von Bandenspektren*. Die Analyse der Banden mehratomiger Moll. ist schwierig, wenn die 3 Trägheitsmomente verschied. sind (asymm. Rotator). Sie gelingt nach der stochast. Meth., bei der Annahmen über die Dimen-

sionen des Mol. im oberen u. unteren Zustand gemacht werden u. die daraus berechneten Wellenzahlen u. Intensitäten mit den beobachteten verglichen werden. Die Berechnung umfaßt die schrittweise Änderung von 6 Molekülkonstanten so lange, bis befriedigende Übereinstimmung mit den Meßergebnissen erzielt wird. Darüber hinaus ist das Aussehen der Rotationsstruktur bei verschied. Spaltbreiten erfaßbar. Man bedient sich dabei vorteilhaft des Lochkartenverf. Die Berechnung wurde durchgeführt für das Mol. H<sub>2</sub>S unter Benutzung einiger genäherter Konstanten. Sehr befriedigende Darstellungen der beobachteten Spektren erhält man für völlige Auflösung, wie im photograph. Gebiet, für Spaltweiten von 1 u. 2 cm<sup>-1</sup> wie im nahen Ultrarot u. für Spaltweiten von 10 cm<sup>-1</sup> wie in wenig aufgelösten Ultrarotspektren. (J. chem. Physics 14. 35—42. Jan. 1946. Cambridge, Mass., Arthur D. Little Inc.; Providence, R. I., Brown Univ. u. Cambridge Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 194.136

G. Herzberg, *Über die Hochdruckbanden des Kohlenstoffs und die Bildung von C<sub>2</sub>-Molekülen*. Die bekannten sogenannten Hochdruckbanden des C gehören zu den SWAN-Banden des C<sub>2</sub>-Mol. (C. 1939. II. 3531). Unter Einbeziehung neuerer Veröffentlichungen zu diesem Thema wird diese Deutung der Banden erhärtet u. der Mechanismus der Erregung im einzelnen diskutiert. (Physic. Rev. [2] 70. 762—65. 1/15.11. 1946. Williams Bay, Wis., Yerkes Observatory.) 251.136

P. J. Flory und H. L. Johnston, *Prädissoziation in Stickoxyd*. Antwort der Vff. auf GAYDONs Arbeiten (C. 1943. I. 1746; 1944. II. 506 u. 1945. I. 1099), in denen dieser einen höheren Wert (9,764 eV) für die Dissoziationsenergie (DiE) DN<sub>2</sub> des Stickstoffs fordert gegenüber dem bisher angenommenen Wert von 7,384 eV. Aus dem von GAYDON geforderten Wert resultiert eine DiE des NO von 6,49 eV gegenüber 5,29 eV bei Zugrundelegung des niedrigeren DN<sub>2</sub>-Wertes. Ein Einwand gegen diesen höheren DN<sub>2</sub>-Wert war die Beobachtung KAPLANs (C. 1931. II. 1818), daß β-Banden im Spekt. des NO fehlen, wofür er Prodissoziation (PD) verantwortlich machte. Die zugehörige DiE von 6,12 eV des NO wäre im Widerspruch zu GAYDONs DN<sub>2</sub>-Wert. In der Unters. des photochem. NO-Zerfalls der Vff. (C. 1936. I. 3964) wird als Primärprozeß ebenfalls PD des NO angenommen, für die unter den von den Vff. angewandten Versuchsbedingungen nur die δ(1,0)-Bande verantwortlich sein kann. GAYDON hat nun durch Entdeckung von Emission im β-System (ν = 6), die die von den Vff. angenommene PD unwahrscheinlich machen würde, sich gegen die Vff. gewandt u. deren Forschungen als unkorrekt u. im Widerspruch zu MACDONALD (C. 1928. I. 2054) stehend bezeichnet. Demgegenüber stellen Vff. fest, daß es sich bei der von ihnen beobachteten photochem. Zers. des NO bei ihren Versuchsbedingungen nur um eine PD handeln könne. Wenn es auch schwer fällt, PD in der β-Bande anzunehmen, wenn Emission von <sup>2</sup>π,ν = 5 beobachtet worden ist, so muß doch Emission die PD nicht völlig ausschließen, sondern mag diese nur schwächen. Die Ergebnisse der Vff. stehen also nicht im Widerspruch zu spektroskop. Grundgesetzen, ebensowenig wie zu den Ergebnissen MACDONALDs, der bei höheren Drucken u. in einem anderen Spektralgebiet arbeitete. (J. chem. Physics 14. 212—13. März 1946. Columbus, Ohio State Univ., Dep. of Chem.) 224.136

Jesse B. Coon, *Die Rotationsstruktur einiger Elektronenbanden des Chlordinoxydes*. Vff. studiert die Rotationsfeinstruktur mehrerer Absorptionsbanden von ClO<sub>2</sub>, die im Violett zwischen 4000 u. 4700 Å beobachtet wurden. Diese Violettbanden entsprechen Übergängen der Oszillationsquantenzahl gemäß (ν<sub>1</sub>' 0 0) ← (0 0 0), worin die Oszillationsquantenzahlen ν<sub>1</sub>' die Werte 1, 2, 3, 4, 5 annehmen. Besonders wesentlich für die Rotationsstruktur dieser Einzelbanden ist ein qQ-Zweig, der Dublettcharakter besitzt. Die Wellenzahlen in cm<sup>-1</sup> dieser Zweige sind für ν<sub>1</sub>' = 1, 2, 3; ν<sub>1,2</sub> = -1/2 (0,0615 + 0,0042 ν<sub>1</sub>') L (L + 1) - 1/2 (1,188 + 0,008 ν<sub>1</sub>') K<sup>2</sup> + 0,13L + 0,174 (ν<sub>1</sub>' - 0,4) K ± [0,109 (2K - L) - 0,045 (ν<sub>1</sub>' - 1)]. ν<sub>1</sub>' bezieht sich auf die nach dem Rot zu liegenden Dublettkomponenten; für diese gilt das negative Zeichen der eckigen Klammer. ν<sub>2</sub>' sind die Wellenzahlen der nach dem Violett liegenden Dublettkomponenten; für sie gilt das positive Zeichen. Die Quantenzahlen K variieren zwischen 11 u. 20; die Quantenzahlen L zwischen K u. K + 8. Die ersten beiden Ausdrücke in der angegebenen Formel ergeben sich angenähert aus der Theorie eines symm. Kreisels, welcher dem ClO<sub>2</sub>-Mol. am nächsten kommt. Der letzte Ausdruck in der Formel beruht auf einer bestimmten Spinkopplung, die man als HUNDS Fall b bezeichnet. Die linearen Terme in L u. K können eine Folge dieser Kopplung sein. Der Term ν<sub>1</sub>'K wird noch nicht interpretiert. Unter Berücksichtigung auch der P- u. R-Zweige wird das wahrscheinlichste Molekülmodell des ClO<sub>2</sub> im Normalzustand auch unter Berücksichtigung der Asymmetrie der Kreismoll. u. im angeregten Schwingungszustand bestimmt. Im Normalzustand beträgt der Winkel O—Cl—O 109 ± 3° u. die Distanz Cl—O 1,53 ± 0,02 Å; im angeregten Zustand ist der entsprechende Winkel 92 ± 6°; die Distanz ist dann 1,805 ± 0,05 Å. (J. chem. Physics 14. 665. Nov. 1946.) 232.141



**W. H. Eberhardt**, *Über die Struktur des Ozons*. Unter Beschränkung auf spitzwinklige Molekülmodelle diskutierten GLOCKLER u. MATLACK (C. 1948. I. 974) die Bindungsenergien u. Molekülstruktur des Ozons auf Grund der bei anderen O—O-Verbb. gefundenen Beziehungen zwischen Bindungsenergie u. Atomabstand. Vf. weist darauf hin, daß das stumpfwinklige Modell, das sich aus Elektronenstreuungsmessungen von SHAND u. SPURR (J. Amer. chem. Soc. 65 [1943.] 179) ergibt, ebenso gute Übereinstimmung zwischen gefundener u. aus den Atomabständen berechneter Bindungsenergie liefert wie ein spitzwinkliges Modell. (J. chem. Physics 14. 641. Okt. 1946. Atlanta, Ga., Georgia School of Technol.) 254.141

**M. J. Buerger und Gilbert E. Klein**, *Berücksichtigung der Lorentz- und Polarisationsfaktoren von Röntgenstrahlenbeugungsintensitäten*. Vff. geben eine Meth. zur Berücksichtigung der LORENTZ- u. Polarisationsfaktoren an, die die übliche kompliziertere Berechnung umgeht. Die LORENTZ-Faktoren lassen sich auf die einfache Form  $L = 1/S \cdot 1/\sin \gamma$  bringen, in der S ein Parameter ist, der für eine bestimmte reziproke Gitternetzebene konstant ist, aber im einzelnen noch von der Aufnahmemeth. abhängt. Durch geeignete Wahl der Aufnahmezeiten der einzelnen reziproken Gitternetzebenen läßt sich S aus der Berechnung für alle reziproken Gitternetzebenen eliminieren, so daß die Intensitäten dann nur noch von  $\sin \gamma$  abhängen. — Die Polarisationsfaktoren hängen nur vom Glanzwinkel oder von dem Fahrstrahl in reziproken Gitter ( $\sigma$ ) u. nicht von der Aufnahmemeth. ab. Vff. geben 6 Tabellen zur Berechnung der beiden Faktoren u. Anwendungsbeispiele an. (J. appl. Physics 16. 408—18. Juli 1945. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 135.146

**Lawrence Bragg**, *Blitzrechnungen mit Licht*. Der Aufsatz gibt in gedrängter Form den Inhalt eines vor der Royal Institution gehaltenen Vortrags wieder. Er behandelt die vom Vf. u. seiner Schule erdachten opt. Methoden für die Auswertung von Röntgeninterferenzmessungen zur Best. der Atomlagen einer Krystalstruktur. Die übliche rechner. Auswertung ist oft außerordentlich zeitraubend, da man im Prinzip immer auf Probieren angewiesen ist (trial and error-Meth.). Die vom Vf. angegebene Meth. beruht darauf, daß die Röntgenreflexe der Ebenen einer Zone in ihrer Intensität dem Spektr. eines Kreuzgitters gleichen, dessen Muster gleich demjenigen ist, das durch Projektion des Krystallgitters auf eine zur Zonenachse senkrechte Ebene entsteht. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß man jede in Frage kommende Struktur maßstäblich zeichnet, an die Plätze der Atome der Reihe nach eine Lichtquelle bringt u. nun mit Hilfe einer Platte, die ein Muster von Löchern von 0,04 mm Durchmesser enthält, auf photograph. Weg ein Kreuzgitter herstellt. Die mit monochromat. Licht erzeugten Spektren der so erhaltenen Kreuzgitter werden mit den Röntgenreflexen verglichen. In ähnlicher Weise läßt sich mit Hilfe von Lichtinterferenzen auch der mol. Streufaktor bestimmen. Schließlich ist von ROBERTSON (Nature [London] 152. [1943.] 411) u. von HÄGG (Nature [London] 153. [1944.] 81; C. 1945. I. 1039) ein Verf. angegeben worden, um auf opt. Weg ein PATTERSON-Diagramm zu konstruieren. Auf frühere Verss. des Vf., durch Überlagerung von Beugungsbildern ein anschauliches Abbild des Krystallbaus zu erzeugen (Nature [London] 143. [1939.] 678; C. 1939. II. 3245; Nature [London] 149. [1942.] 470; C. 1943. I. 63), wird kurz hingewiesen. Alle diese Methoden befinden sich noch im Anfangszustand u. geben vorläufig noch nicht so genaue Resultate wie die Rechnung. Doch gewähren sie schnell einen Überblick u. ersparen viel Rechenarbeit. Die bisher erzielten Erfolge lassen erwarten, daß die Strukturforschung durch die Weiterentw. dieser opt. Verf. eine wertvolle Bereicherung erfährt. (Nature [London] 154. 69—72. 15/7. 1944.) 272.146

**Maurice L. Huggins**, *Photographie von Krystalstrukturen*. Die Arbeit stellt einen kurzen Hinweis auf die Unterss. des Vf. (C. 1941. II. 162) dar, wobei die Arbeiten von LAWRENCE BRAGG (Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 70. [1929.] 475 u., „The Crystalline State“, p. 229, London and New York, Macmillan. 1934) als Grundlage dienen. (Science [New York] 100. 570. 22/12. 1944., New York, Rochestr. 4. Kodak Res. Laborr.) 139.146

**H. Lipson und A. R. Weill**, *Der Mechanismus der Phasenänderung in einigen Eisen-Silicium-Legierungen*. Vff. haben eine Legierung aus 75% Fe u. 25% Si durch Glühen bei 1120° — also über der Temp. der peritekt. Rk. nach STOUGHTON u. GREINER (1030°) — hergestellt. Nach der Abkühlung haben sie Proben dieser Legierung verschieden lang bei 720° geglüht, also unter der Temp. der eutekt. Rk. (825°), u. haben durch photometr. Vgl. der Röntgenbeugungsbilder der aus den Proben erhaltenen Metallpulver mit denen eines Musters bekannter Phasenzus. die durch das Nachglühen bewirkte Änderung des Geh. an den verschied. Phasen aufgenommen. Nach einem Überblick über das bisher vorliegende Zustandsbild des Stoffpaares Fe—Si u. die Struktur seiner Phasen,  $\alpha$ ,  $\eta$  u.  $\epsilon$  werden die Ergebnisse der Auswertung des Röntgenphotogramms mitgeteilt. Nach dem

Glühen bei 1120° enthielt die Legierung überwiegend die  $\eta$ -Phase. Beim Glühen bei 720° C stieg der Anteil der  $\epsilon$ -Phase, der z. B. nach 2 $\frac{1}{2}$  std. Behandlung 24% betrug, rasch auf den nahezu konstanten Wert von 45%. Der Anteil der nach 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. noch mit 21% vertretenen  $\alpha$ -Phase war nach 4 Stdn. völlig verschwunden, um danach allmählich wieder auf 55% zu steigen. In umgekehrter Entsprechung stieg der Anteil der  $\eta$ -Phase zunächst auf ein Maximum von 70% (erreicht nach 4 Stdn.), um dann allmählich auf 0 abzusinken. Eine annähernd konstante Phasenverteilung war nach ca. 2 Wochen erreicht. Diese Ergebnisse interpretieren Vff. durch Betrachtungen über den mutmaßlichen Verlauf der Kurven der freien Energie der 3 Phasen in den verschied. Temperaturgebieten, die die  $\eta$ -Phase als eine Zwischenmodifikation erscheinen lassen, die gemäß der OSTWALD'schen Stufenregel auftritt. Die Kantenlängen der Elementarzelle der  $\eta$ -Phase ergaben sich zu  $a = 6,734 \text{ \AA}$  u.  $c = 4,703 \text{ \AA}$ . (Trans. Faraday Soc. 39. 13—18. Jan. 1943. Cambridge, Cavendish Labor.) 270.148

**Carl Wagner, Zur Deutung der Hystereseerscheinungen im System Palladium-Wasserstoff sowie bei Rotationsumwandlungen.** Bei der Beladung von Pd mit H<sub>2</sub> unterhalb 300° treten bekanntlich zwei verschiedene Phasen auf. Wenn beide Phasen nebeneinander vorliegen, dann sollte im vollständigen thermodynam. Gleichgewicht bei gegebener Temp. ein eindeutiger Wasserstoff-Partialdruck gefunden werden. Es wurden jedoch nach H<sub>2</sub>-Aufnahme höhere Drucke als nach H<sub>2</sub>-Entzug beobachtet; es ist somit kein vollständiges thermodynam. Gleichgewicht vorhanden. Vf. zeigt, daß die beobachteten Erscheinungen auf die Hemmung des Austausches von Pd-Atomen zwischen den nebeneinander vorhandenen Phasen zurückgeführt werden können. Die Breite der Hystereseschleife kann aus dem thermodynam. Verb. Pd-H-Phase oberhalb des krit. Mischungspunktes berechnet werden. In weitgehender Analogie hierzu wird auch eine Deutung der Hystereseerscheinungen bei Rotationsumwandlungen gegeben, indem eine Hemmung des Stoffaustausches zwischen räumlich benachbarten Bezirken eingeführt wird. Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß die oben angegebenen Hystereseerscheinungen von Verzögerungen infolge Keimbildungshemmung wohl zu unterscheiden sind. (Z. physik. Chem. 193. 386—406. Okt. 1944. Darmstadt. TH, Eduard Zintl-Inst. für anorgan. u. physikal. Chem.) 110.149

J. S. Allen, S. J. French, J. G. Woodruff, C. L. Henshaw and D. W. Tralner jr., Atoms, Rocks and Galaxies. New York: Harper and Brothers. 1942. (719 S.) \$ 3,—.

Pierre Auger, What Are Cosmic Rays? Univ. of Chicago Press. 1945. (VII + 128 S.) \$ 2,—.

Charles S. Barrett, Structure of Metals. New York: McGraw-Hill Book Co. (567 S. m. Abb.) \$ 6,—.

F. Dessauer und A. Loebenstein, Neue Karte der Atome. Zürich: Rascher. 1946.

P. J. Van Heerden, The Crystalcounter. A New Instrument on Nuclear Physics. Amsterdam: N. V. Noord-Hollandsche Uitgevers Maatschappij. 1945. (86 S.)

W. Heltler, Elementary wave mechanics. New York: Oxford Univ. Press. 1945. (136 S.) \$ 2,25.

Theodor Josef Hues, Versuch einer Theorie des Kernaufbaus. 1. (39 gez. Bl.) 4<sup>e</sup>. (Maschinenschr.) Münster, Phil.-u. naturwiss. F., Diss. v. 15/2. 1946.

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

**Charles P. Smyth, Molekulare Freiheit in festen Dielektrika.** Zusammenfassende qualitative Betrachtungen an Hand der bisher in der Literatur vorliegenden DE-Messungen über die Orientierungsfreiheit polarer Moll. oder polarer Teile derselben unter dem Einfl. äußerer Felder u. die Faktoren, von denen diese Rotationsfreiheit u. damit das dielektr. Verh. bei den verschied. Arten fester Körper abhängt. (Trans. Faraday Soc. 42 A. 175—80. 1946. Princeton, N. Y., Univ., Frick Chem. Labor.) 300.162

**C. H. Collie, D. M. Ritson und I. B. Hasted, Dielektrische Eigenschaften von Wasser.** Das dielektr. Verh. einer polaren Fl. bei hohen Frequenzen läßt sich darstellen durch eine komplexe DE.  $\epsilon = \epsilon_0 + (\epsilon_s - \epsilon_0)/1 + j\omega\tau$ , wenn eine einzige Relaxationszeit  $\tau$  zur Beschreibung ausreicht. Messungen der Dispersion u. Absorption von W. u. ihrer Temperaturabhängigkeit haben Vff. bei  $\lambda = 10,00 \text{ cm}$  u.  $\lambda = 1,26 \text{ cm}$  durchgeführt. Ein E<sub>010</sub>-Resonator, in dessen Achse sich eine Capillare zur Füllung mit W. befand, diente zur Messung von  $\epsilon^1$  (Realteil von  $\epsilon$ ) bei 10 cm; dazu wurde die Schwächung der H<sub>10</sub>-Welle in zwei verschied. teilweise mit H<sub>2</sub>O gefüllten Wellenleitern von rechteckigem Querschnitt bestimmt (Messung des komplexen Brechungsindex  $n - jk$ ). Bei  $\lambda = 1,26$  wurde  $k$  in entsprechender Weise in einem Wellenleiter gemessen. Die Ergebnisse werden für  $\lambda = 10 \text{ cm}$  in einer Tabelle angegeben, welche für Temp. von 0—100° die Größen  $n$  u.  $k$  enthält, für  $\lambda = 1,26 \text{ cm}$  in einer graph. Darst. von  $k$  als Funktion der Temperatur. In der anschließenden Diskussion wird von C. H. Collie mitgeteilt, daß die bei  $\lambda = 10 \text{ cm}$  gemessenen Schwächungskoeff. von D<sub>2</sub>O u. H<sub>2</sub>O sich bei Temp. zwischen 5 u. 60°



wie die Viscositäten verhalten. (Vgl. auch C. 1949. I. 961) (Trans. Faraday Soc. 42 A. 129—36. 1946. Oxford, Clarendon Labor.) 435.162

J. Lamb, *Messungen der dielektrischen Eigenschaften von Eis*. Es werden  $\epsilon$  u.  $\text{tg } \delta$  von Eis bei  $-5^\circ\text{C}$  im Frequenzgebiet von  $8 \cdot 10^3$  Hz bis  $1,25 \cdot 10^6$  Hz sowie ihre Temperaturabhängigkeit zwischen  $0$  u.  $-47^\circ$  bei  $10^{10}$  Hz bestimmt. Bei  $-5^\circ$  erreicht  $\text{tg } \delta$  mit 2,39 bei  $3,5 \cdot 10^4$  Hz (I) ein Maximum.  $\epsilon$  bleibt oberhalb dieser Frequenz nahezu konstant bei ca. 3, unterhalb derselben steigt es sehr steil an. Bei  $10^{10}$  Hz (II) bleibt zwischen  $0$  u.  $-47^\circ\text{C}$   $\epsilon$  konstant, bei  $3,05 \cdot \text{tg } \delta$  fällt von ca.  $11 \cdot 10^{-4}$  bei  $0^\circ$  bis  $-5^\circ$  sehr steil bis auf ca.  $4 \cdot 10^{-4}$  bei  $-47^\circ$  ab. Der aus dem Verlustmaximum bei I für  $-5^\circ\text{C}$  bei II nach der Theorie von DEBYE-ONSAGER (J. Amer. chem. Soc. 58. [1936.] 1486) berechnete Wert von  $\text{tg } \delta$  liegt mit  $0,17 \cdot 10^{-4}$  wesentlich niedriger als der gemessene. Diese Diskrepanz mag durch geringe Verunreinigungen im Eis bedingt sein, die vielleicht noch ein zweites Verlustmaximum bei höheren Frequenzen als  $10^{10}$  Hz ergeben. (Trans. Faraday Soc. 42 A. 238—44. 1946. Manchester, Victoria Univ., Electrotechn. Dep.) 300.162

Aaron Wexler, *Durchgang von Licht durch supraleitende Bleifilme*. Beim Übergang zur Supraleitung wird eine Änderung der opt. Eigg. erwartet. HIRSCHLAFF fand für sichtbares Licht keine merkliche Änderung des Reflexionsvermögens von Tantal- u. Bleisiegeln. DAUNT, KEEBLEY u. MENDELSSOHN zeigten für Blei u. Zinn, daß keine meßbare Differenz in der Absorption infraroter Strahlung (Gebiet von  $10 \mu$ ) bei Temp. oberhalb u. unterhalb des Sprungpunktes besteht. Da die vorher. Ergebnisse bei der Wechselwrg. der Strahlung mit den Oberflächenschichten gewonnen sind, erschien es wertvoll, den Durchgang von Licht durch supraleitende Folien zu untersuchen. Bleifilme wurden bei Zimmertemp. auf polierte Quarzglasplatten aufgedampft u. mit elektr. Zuführungsdrähten für die Widerstandsmessungen versehen. Die Lichtdurchlässigkeit wurde nach zwei Methoden, visuell u. photograph., beobachtet u. von  $300^\circ$  absol. bis  $5,1^\circ$  absol., also bis  $2^\circ$  unter die gemessene Übergangstemp., konstant gefunden. Allerdings zeigten mikrophotograph. Aufnahmen, daß die Folien körnig waren. Es wäre interessant, in einem weiten Frequenzbereich die Lichtdurchlässigkeit von Folien zu untersuchen, welche bei tiefen Temp. (unterhalb der der fl. Luft) niedergeschlagen wurden, wo keine Agglomeratbildg. möglich ist. (Physic. Rev. [2] 70. 219—20. 1/15. 8. 1946. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Dep. of Chem.) 283.166

F. Bitter, J. B. Garrison, J. Halpern, E. Maxwell, J. C. Slater und C. F. Squire, *Supraleitfähigkeit von Blei bei 3 cm Wellenlänge*. Supraleitfähigkeit tritt nicht nur bei Gleichstrom, sondern auch bei Wechselstrom bis zu sehr hohen Frequenzen auf. LONDON fand an Sn bei 20,5 cm Wellenlänge zwar kein plötzliches Verschwinden des Widerstandes am Sprungpunkt, aber doch einen sehr starken Abfall im Übergangsbereich. Andererseits hat man beim Studium der Infrarotreflexion keine Anzeichen für Supraleitung gefunden. Ziel der Unters. ist es, in das interessante Gebiet zwischen diesen Frequenzen weiter vorzudringen. Vorläufige u. noch nicht sehr zuverlässige Messungen der Supraleitfähigkeit von Pb bei einer Wellenlänge von ca. 3,2 cm zeigen Ergebnisse, welche den von LONDON bei 20,5 cm an Sn erhaltenen ähnlich sind. Die Leitfähigkeit bei  $4^\circ$  absol. ist danach ca.  $10^6$  mal so groß wie bei Zimmertemp., u. der Hauptanstieg erfolgt erst unterhalb  $30^\circ$  absol. in einem engen Temperaturintervall. Für die Eindringtiefe (Skinneffekt) ergibt sich eine Größenordnung von  $50 \text{ \AA}$ . Die Messungen sollen verfeinert u. auf andere Materialien u. Wellenlängen ausgedehnt werden. (Physic. Rev. [2] 70. 97—98. 1/15. 7. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Research Labor. of Electronics.) 283.166

Richard A. Ogg jr., *Supraleitfähigkeit in festen Metall-Ammoniaklösungen*. Vt. beschreibt Verss. an Natrium-Ammoniaklsgg., deren Widerstandsänderung beim Abkühlen unter den F. untersucht wird. Das Verh. der Proben ist bei langsamer u. schneller Abkühlung verschieden. Bei der rasch gekühlten, festen Lsg. zeigt sich am F. eine Diskontinuität, die nichts mit der exponentiellen Temperaturabhängigkeit des Widerstandes eines festen Halbleiters zu tun hat. Die Widerstandsabnahme beträgt drei Größenordnungen, die Restwiderstände von 10—50 Ohm werden als Kontaktwiderstände gedeutet. Annähernd 200 Dauerstromverss. lieferten negative Resultate, die ebenfalls mit Kontaktschwierigkeiten erklärt werden. Dagegen wird aus 7 positiv verlaufenen Verss. (die Dauerstromverss. beruhen auf der Messung des magnet. Moments eines Ringes) auf Supraleitfähigkeit geschlossen u. ein Restwiderstand von der Größenordnung  $10^{-12}$  Ohm oder weniger abgeleitet. (Physic. Rev. [2] 70. 93. 1/15. 7. 1946. California, Stanford Univ., Dep. of Chem.) 283.166

H. A. Boorse, D. B. Cook, R. B. Pontius und M. W. Zemansky, *Die elektrische Leitfähigkeit von rasch gefrorenen Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak*. In mehreren

Meßreihen mit wechselnder Versuchsanordnung prüfen Vff. die Angaben von OGG (vgl. vorst. Ref.) nach, ohne sie bestätigen zu können: In keinem Fall ergab sich irgendein Anzeichen für einen Dauerstrom. (Physic. Rev. [2] 70. 92—93. 1/15. 7. 1946. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Physics.) 283.166

**J. G. Daunt, M. Désirant, K. Mendelssohn und A. J. Birch, Leitfähigkeit von Natrium-Ammoniaklösungen.** (Vgl. vorst. Ref.) Vff. weisen darauf hin, daß alle bekannten Supraleiter Übergangstemp. in der Größenordnung von 5° absol. haben, so daß das Auftreten von Supraleitfähigkeit bei ca. 200° absol. kaum erwartet wird. Bei der Wiederholung der Leitfähigkeitsexperimente von OGG wird die sehr beträchtliche Widerstandsabnahme beim Gefrieren bestätigt; es zeigt sich jedoch, daß der Restwiderstand von der Lsg. selbst u. nicht, wie OGG vermutet, von Kontaktwiderständen an den Elektroden herrührt. Die Messungen erstrecken sich über einen Konzentrationsbereich von 0,7n bis 2n. Auch die OGG'sche Auslegung des beobachteten magnet. Moments in einem Ring wird kritisiert. Mit einer abgeänderten Beobachtungsmeth. gelingt es Vff. in einer erheblichen Anzahl von Ringvers. nicht, einen Dauerstrom zu induzieren u. ein magnet. Restmoment festzustellen. (Physic. Rev. [2] 70. 219. 1/15. 8. 1946.) 283.166

**Felix Ehrenhaft, Experimente, die ponderomotive Kräfte des Lichtes auf materielle Teilchen sichtbar machen.** Während Teilchen von Cr, Fe, Ni, Mn, CuO<sub>2</sub> usw. von der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes in einem vertikalen Lichtstrahl im allg. geradlinig fallen, beschreiben einige von ihnen deutlich schneckenförmige Bahnen. Vf. hat in Verss. mit **Richard Whitall** gefunden, daß die Teilchen 5—10 Umdrehungen pro Sek. um die Achse der Schneckenkurve ausführen. Der Radius dieser Schneckenbahnen ist sehr groß im Vgl. zu den Teilchendurchmessern. Die Bahnen wurden beobachtet in linear polarisiertem u. natürlichem Licht mit u. ohne parallelem äußerem Magnetfeld. Zusammen mit den Bewegungen der Lichtträger (vgl. Ann. Physik 56. [1918.] 81) zeigen diese Beobachtungen, daß Licht Stoß, Zug u. Drehung auf Materie mit drei Freiheitsgraden ausüben kann. (Physic. Rev. [2] 68. 102. 1/15. 8. 1945. New York City.) 333.167

**Felix Ehrenhaft, Das elektrische Gegenstück des Experimentes von Oersted.** Nach der Vorstellung von OERSTED u. AMPÈRE rotiert eine einzelne magnet. Ladung um den elektr. Strom. Zu seinem Vers. benutzt Vf. einen Alnico-5-Magnet — 60000 Maxwell — mit horizontal liegenden Polflächen, die mit einer dünnen Schicht aus Pizein bedeckt sind. Bringt man in das homogene Feld zwischen den Polen Fe-Hydroxyd-Teilchen, die in einer Fe-Chlorid-Lsg. schweben, rotieren diese im Uhrzeigersinn, gesehen vom Südpol aus. Diese Rotation ist unabhängig vom Licht der Projektionslampe (vgl. J. Franklin Inst. 233. [1942.] 236). Verringert man die Feldgröße, indem man die Pole durch ein Stück von weichem Fe überbrückt, kreisen die Teilchen langsamer. Ebenso vermindert sich die Rotation bei Zugabe von etwas NH<sub>4</sub>OH. Bei weiterer Zugabe tritt Stillstand u. sogar Umkehr des Umlaufsinn ein. Die Erscheinungen können nicht durch das BIOT-SAVART-LORENTZ-Gesetz erklärt werden. Wenn man den magnet. Wirbel als magnet. Wrkg. des elektr. Stromes bezeichnet, kann man den elektr. Wirbel in dem angegebenen Vers. als elektr. Wrkg. des magnet. Stromes bezeichnen. (Physic. Rev. [2] 68. 102. 1/15. 8. 1945. New York City.) 333.167

**Felix Ehrenhaft, Polarität des Magnetismus.** Vf. setzt seine früher (vgl. Physic. Rev. [2] 65. [1944.] 287; 63. [1943.] 461) berichteten Verss. mit einer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zelle, die in getrennten Kammern Magnetpole enthält, fort. Er beobachtet in einer Zelle mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die einen Fe-Elektromagneten enthält, eine bis zu 100% größere Gasentw., wenn das Magnetfeld in Tätigkeit trat. Da die Verss. auf diesem Gebiet nicht immer die gleichen Ergebnisse zeitigen, scheint es erforderlich, die ganze Materie zur Lsg. der FRESNEL-AMPÈRE-Streitfrage weiter zu erforschen. In all seinen Verss. an Zellen mit einer oder zwei Kammern beobachtete Vf. zwei Arten von Gassprudeln, wenn das Magnetfeld angelegt ist. Die erste Art zirkuliert im Uhrzeigersinn, gesehen vom Südpol aus, die zweite Art wird zurückgestoßen oder angezogen durch einen der Magnetpole. Die erste Art verhält sich so, als trüge sie eine elektr. Ladung, die zweite eine magnet. Ladung. Beide wechseln ihre Richtung mit dem Felde. Aus diesen Beobachtungen muß man schließen, daß der Magnetismus durch einen polaren Vektor dargestellt werden muß. (Physic. Rev. [2] 68. 102. 1/15. 8. 1945. New York City.) 333.167

**Felix Ehrenhaft, Magnetismus verhält sich wie ein polarer Vektor.** In früheren Arbeiten (vgl. Physic. Rev. [2] 64. [1943.] 43; C. 1945. II. 955) hat Vf. experimentelle Beweise dafür gebracht, daß magnet. Ionen u. ein magnet. Strom bestehen. Er hat weiter darin gezeigt, daß die magnet. Erscheinungen nicht durch axiale Vektoren, sondern durch polare Vektoren beschrieben werden sollten. Bes. deutlich hierfür sprechen die magnet. Erscheinungen in der im STEPHAN-LOSCHMIDT'schen Labor. entdeckten magnet. Zelle. In seinen Verss.,



die Vf. zusammen mit **Richard Whittall** durchgeführt hat, werden Magnete aus weichem schwed. Fe u. 4%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> benutzt. Die Potentialdifferenzen werden mit einem Potentiometer gemessen. Bei Verwendung von zwei Magneten ergaben sich für ein 5-Minutenintervall Durchschnittswerte von 0,0031 V, bei einem Magneten 0,0022 Volt. Diese Potentialdifferenz scheint von der Polstärke abzuhängen. Die polaren Eigg. des Magnetismus treten bei diesen Verss. deutlich in Erscheinung. (Physic. Rev. [2] 68. 105. 1/15. 8. 1945. New York City.) 333.167

**Aimé Cotton**, *Über die Ehrenhafteche Magnetophotophorese. Untersuchungen von Pierre Tauzin.* (Vgl. C. 1948. II 564. ) Im 1. Teil werden die EHRENHAFTSchen Verss. beschrieben, aus denen EHRENHAFt die Existenz isolierter magnet. Nord- oder Südpole glaubt folgern zu können. Die beobachtete magnet. Polstärke liegt danach in der Größenordnung 10<sup>-12</sup> CGS. Im 2. Teil werden die Ergebnisse von TAUZIN mitgeteilt, dessen Meth. u. App. in Cahiers de Physique 1943. Nr. 15 (Aug.) 76 u. 1944. Nr. 19 (März) 2 beschrieben sind: Eine Küvette mit Fe-Rauch wird lotrecht mit einer Hg-Hochdrucklampe durchstrahlt, das Magnetfeld in einer Stärke von 67 Gauß verläuft horizontal u. wird jede Sek. umgepolt. Es wird senkrecht zum Magnetfeld beobachtet. Die Teilchen führen von oben nach unten gerichtete Zickzackbewegungen aus, aus denen unter Anwendung der STOKESschen Formel für die innere Reibung die magnet. Ladung der Teilchen berechenbar ist. Es wurden Ladungen von 4,2—90,6·10<sup>-13</sup> CGS gefunden. (Mit 2 Reproduktionen.) (Ann. Physique [11] 20. 557—62. Sept./Okt. 1945.) 286.167

**Frank O. Ellenwood** und **Charles O. Mackey**, Thermodynamic Charts. New York: John Wiley & Sons. (IV + 46 S. m. Taf.) \$ 2,75.

**Josep Fourier**, Analytical Theory of Heat. New York: G. E. Stechert & Co. 1945. (466 S. m. Fig.) \$ 5,—.

**S. E. De Groot**, L'Effet Soret — Diffusion Thermique Dans Les Phases Condensées. Amsterdam: N. V. Noord Hollandse Uitgevers Maatschappij. 1945. (191 S.)

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

**Louis Goldstein**, *Über Phasenänderungen der Bose-Einstein-Flüssigkeitsmodelle.* Die ideale BOSE-EINSTEIN-Fl. kondensiert glatt, d. h. ohne Übersättigung, insoweit ihre thermodynam. charakterist. Funktionen u. ihre ersten Ableitungen in bezug auf die unabhängigen Variablen längs des Überganges oder der Sättigungskurve stetig sind; beispielsweise ist  $\delta p/\delta v$  stetig. Die nichtideale BOSE-EINSTEIN-Fl., bei der zwischenatomare Kräfte, die über das Flüssigkeitsvolumen zu mitteln sind, angenommen werden, unterliegen hingegen plötzlicher Kondensation. Dieser Prozeß ist von dem Auftreten von Unstetigkeiten der ersten Ableitungen der charakterist. Funktionen begleitet. Führt man geeignete abstoßende Kräfte ein, gemäß einer temperaturunabhängigen potentiellen Energie  $a/v$ , so zeigt sich folgendes:  $c_p$  besitzt eine Lambda-Punkt-Unstetigkeit entlang dem Übergang oder der Lambda-Linie. Das bedeutet Stetigkeit der Energie, Entropie u. a. charakterist. Funktionen mit ihren ersten Ableitungen. Die Ergebnisse des Vf. werden demnächst auf das fl. He angewandt. (J. chem. Physics 14. 276—82. April 1946. New York, 35 Hamilton Place New York 31.) 232.179

**O. K. Rice**, *Eine Note zur „Verbandsentropie“. Bemerkungen zu einer Veröffentlichung von Henry S. Frank.* FRANK hat in einer Veröffentlichung (J. chem. Physics 13. [1945.] 478) eine anschauliche Theorie des fl. Zustandes diskutiert. Bei einigen Bemerkungen über den festen Zustand, die hierin enthalten sind, kommt er in Konflikt mit vom Vf. aufgestellten Gleichungen für die Berechnung der Verbandsentropie auf statist. Weg bei Annahme eines 3-dimensionalen Gases von starren elast. Kugeln in dichtester Packung. Bei FRANK aufgetretene Irrtümer bzgl. der Verteilungsfunktion  $Q$  werden richtig gestellt. (J. chem. Physics 14. 348—50. Mai 1946. Chapel Hill, N. C., Univ. of North Carolina.) 224.179

**Henry S. Frank**, *Nachschrift zur vorhergehenden Note von O. K. Rice.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. drückt sein völliges Einverständnis mit RICES Ableitung für die Verteilungsfunktion bei einem einfachen kub. Gitter aus starren Kugeln ohne Anziehungskräfte untereinander aus. (J. chem. Physics 14. 350—51. Mai 1946. Canton, China, Lingnan Univ.) 224.179

**A. van Itterbeek** und **A. de Bock**, *Über die Erhöhung des Siedepunktes von flüssigem Sauerstoff unter der Wirkung eines magnetischen Feldes.* Es werden Messungen der durch Magnetfelder von 7500—21400 Gauß verursachten Kp.-Erhöhungen von fl. O<sub>2</sub> u. von N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Mischungen mitgeteilt. Der von JUSTI (C. 1941. I. 1520) mitgeteilte Wert von  $\Delta T = 1,4^\circ$  K bei einem Feld von 40000 Gauß wurde bestätigt. Die von KAPITZA u. MILNER (C. 1937. II. 1323) angegebene Formel für die Kp.-Erhöhung liefert zu kleine Werte. Es wurde weiter gefunden, daß die Temperaturänderung für jede Anordnung eine andere ist, so daß bei magnet. Messungen mit fl. O für jede Form des Thermostaten die Kp.-Erhöhung eigens bestimmt werden muß. (Ann. Physique [11] 20. 231—40. Mai/Juni 1945. Löwen, Belgien, Centre d'étude scientif. et techn. du froid.) 286.184

**Joseph Joffe**, *Das Maximum der Inversionstemperaturen von Helium, Wasserstoff und Neon*. Die Werte der red. Inversionstemp. für N<sub>2</sub>, Luft u. H<sub>2</sub> sind 4,93, 4,55 u. 5,89, wobei der Wert für H<sub>2</sub> verhältnismäßig hoch ist. Wenn jedoch die pseudokrit. Temp.  $T'c = Tc + 8$  verwendet wird, wird dieser Wert für H<sub>2</sub> 4,75 in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Werten für N<sub>2</sub> u. Luft. Die maximale Inversionstemp. für Neon soll dann ca. 250° K betragen. (Physic. Rev. [2] 70. 766—67. 1/15.11. 1946. Newark, New Jersey, Newark Coll. of Engineering.) 286.184

H. Jermain Creighton, *Principles and Applications of Electrochemistry*. New York: John Wiley. 1943. Vol. I. Principles. 4th ed. (477 S.) § 5,—. Vol. II. Applications. 2nd ed. (573 S.) § 5,—.

P. W. Selwood, *Magnetochemistry*. New York: Interscience Pub., Inc. 1943. (IX + 287 S. m. 80 Fig.) § 5,—.

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

**M. Wales**, *Eine Nährungsbeziehung zwischen der Oberflächenspannung und Konzentration für reguläre Lösungen*. Gleichungen für die Veränderung der Oberflächenspannung mit der Konz. in wahren Lsgg. werden abgeleitet, indem das HILDEBRANDSche Modell, das kugelförmige Symmetrie der Gestalt u. des mol. Feldes von zwei Molekülarten annimmt, u. eine Gleichung von MARGENAU, nach der die Arbeit pro Grenzflächeneinheit berechnet wird, die zur reversiblen Trennung einer Flüssigkeitssäule in zwei Teile nötig ist, als Grundlagen angewendet werden. Werte für einen Abweichungsfaktor von dem geometr. Mittel der Beziehung für intramol. Anziehung zwischen ungleichen, nicht polaren Molekülarten werden berechnet sowohl aus der Oberflächenspannung als auch aus Dampfdruckwerten u. stehen beide in guter Übereinstimmung miteinander bei den hier untersuchten folgenden Systemen: *Bzl./Äthylendichlorid, CCl<sub>4</sub>/Bzl., Bzl./Naphthalin, Bzl./Cyclohexan, Bzl./Toluol, CS<sub>2</sub>/Bzl. u. CS<sub>2</sub>/Chloroform*. Für ideale Systeme wird die Linearität der Oberflächenspannung mit Volumenbruchteilen experimentell bestätigt. (J. chem. Physics 12. 135—42. April 1944. Passaic, N. J., U. S. Rubber Co., General Labor.) 311.198

**Sydney Ross**, *Schaumvolumen und Schaumstabilität*. Schaumbldg., Schaumvol. u. seine Stabilität stehen nicht notwendigerweise zueinander in Beziehung. Die Unters. befaßt sich mit der Aufklärung einiger Beziehungen, unabhängig von den zufälligen mechan. Bedingungen der Schaumentstehung, bes. bei einer Reihe von KW-stoffen u. wss. Äthylenglykollösungen. Die Menge des erzeugten Schaumes hängt von den mechan. Entstehungsbedingungen u. seiner Stabilität ab. (Physic. Rev. [2] 68. 107. 1/15. 8. 1945. Ohio State Univ.) 205.198

**R. D. Present und W. G. Pollard**, *Über die Selbstdiffusion eines reinen Gases durch eine lange Capillare, wenn die mittlere freie Weglänge mit dem Capillarendurchmesser kommensurabel ist*. Der spezif. Durchfluß  $F/\Delta p$  ist, gegen den mittleren Druck  $p$  aufgetragen, linear bei hohen Drucken ( $\lambda \ll r$ ) u. zeigt ein Minimum, wenn die freie Weglänge  $\lambda$  in der Nähe des Capillarenradius  $r$  liegt. Bei der Berechnung des Selbstdiffusionskoeff. ergibt sich eine Beziehung, aus der heraus das von KNUDSEN gefundene Minimum erklärbar ist. Das Nichtauftreten des Minimums bei porösen Stoffen ist danach gleichfalls erklärbar. (Physic. Rev. [2] 69. 53. 1/15. 1. 1946. New York.) 205.203

**J. H. Hollomon und J. D. Lubahn**, *Plastisches Fließen von Metallen*. Es wird eine empir. Formel entwickelt für das Fließen von Metallen  $\ln \sigma - \ln C - E \ln \epsilon / F \ln \epsilon - D = -T \ln \alpha / \alpha_0$ , worin  $\sigma$  die Spannung,  $\epsilon$  die Dehnung (Streckung),  $\alpha =$  Dehnungsgrad, T absol. Temp. u.  $\alpha_0$ , C, D, E, F Materialkonstanten bedeuten. (Physic. Rev. [2] 70. 775. 1/15. 11. 1946. Schenectady, N. Y., General Electric Research Labor.) 147.204

**I. Amdur**, *Druckabhängigkeit von Akkomodationskoeffizienten*. Die Druckabhängigkeit des Akkomodationskoeff. von Gasen an Metallen läßt sich durch die Annahme einer linearen Abhängigkeit von dem mit adsorbiertem Gas bedeckten Bruchteil der Oberfläche erklären. Dabei hat für eine gasfreie Oberfläche der Akkomodationskoeff. einen vernachlässigbar kleinen Wert  $\alpha_0$  (He an Pt, Ni, W; Ne an W  $\alpha_0 = 0,03-0,07$ ) u. nähert sich asymptot. dem Wert  $\alpha \infty$  an der gesamten Oberfläche. Für die Adsorption kann für den in Frage kommenden Druck- u. Temperaturbereich Gültigkeit der LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme angenommen werden. Die unter diesen Voraussetzungen abgeleiteten Isothermen für den Akkomodationskoeff. gestatten, Meßwerte für 10 verschied. Gase an Pt (vgl. AMDUR, JONES u. PEARLMAN, J. chem. Physics 12. [1944.] 159) mit einer durchschnittlichen absol. Abweichung von nur 1,5% wiederzugeben. (J. chem. Physics 14. 339 bis 342. Mai 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Chem.) 254.207



## B. Anorganische Chemie.

Donald Ray Martin, *Koordinationsverbindungen von Bortrichlorid*. I. Mitt. Übersicht mit 72 Zitaten. (Chem. Reviews 34. 461—74. Juni 1944. Urbana, Univ. of Illinois.) 101.271

R. M. Keefer, *Polarographische Bestimmung von Glykokoll- und Alanin-Kupfer-Komplexionen*. Vf. untersuchte die in Lsgg. von Glykokoll u. Alanin in Ggw. von Kupfersalzen vorliegenden Komplexverb. mit Hilfe der Quecksilbertropfelektrode auf polarograph. Wege. In den Vers. lagen die Anionen von Glykokoll bzw. Alanin im Überschuß vor. Es ergab sich, daß bei einem Überschuß von 0,01—0,08 Mol die Formulierung  $\text{CuG}_2$  bzw.  $\text{CuA}_2$  in der Hauptsache vorliegt; bei Erhöhung des Überschlusses bis 1,0 Mol liegt das Komplexion  $\text{CuG}_3$  vor. Es wurden weiterhin die Dissoziationskonstanten der genannten Komplexionen ermittelt. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2329—31. Nov. 1946. Davis, California-Univ., Agriculture Coll.) 178.358

W. Feitknecht, *Über die Fällung von Hydroxysalzen aus Cadmiumlösungen*. 26. Mitt. über Hydroxysalze zweiwertiger Metalle. (25. vgl. C. 1945. II. 4.) Es werden Hydroxysalze des Cd präparativ dargestellt, ihre analyt. Zus. bestimmt u. röntgenograph. untersucht u. die Ergebnisse mit den Titrationskurven von MOELLER u. RBYMER (vgl. C 1943. II. 607) verglichen. Aus diesen Kurven werden außerdem die Löslichkeitsprod. u. Gleichgewichtskonz. berechnet. Das Löslichkeitsprod. ist für die Formel:  $\text{MeX}_2 \cdot n\text{Me}(\text{OH})_2$  gleich  $L_B = [\text{Me}^{++}]^n \cdot [\text{X}^-]^n \cdot [\text{OH}^-]^{2n}$ ; für die Formel:  $\text{M}_n\text{X} \cdot (\text{OH})_m$ , wobei  $n + m = 2$  ist, gleich  $L_B = [\text{Me}^{++}] \cdot [\text{X}^-]^n \cdot [\text{OH}^-]^m$ . Statt der Ionenaktivitäten können, da es sich um verd. Lsgg. handelt, die Ionenkonz. gesetzt werden.

Die Gleichgewichtskonz. ist:  $C_G = \sqrt[3]{L_B/4L_H^2}$ , bzw. für zweiwertige Anionen:  $C_G = \sqrt{L_B/L_H^2}$ , wobei  $L_H$  das Löslichkeitsprod. des Hydroxyds ist. Aus den Ergebnissen folgt, daß  $L_B$  für die Hydroxysalze  $\text{CdSO}_4 \cdot 3,5 \text{ Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{ Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CdBr}_2 \cdot 2,33 \text{ Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CdJ}_2 \cdot 3 \text{ Cd}(\text{OH})_2$  u.  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ Cd}(\text{OH})_2$  annähernd gleich groß ist (ca.  $4 \cdot 10^{-12}$ ) u. ihre Beständigkeit, gemessen an der Gleichgewichtskonz. zwischen Hydroxysalz u. Hydroxyd, in derselben Reihenfolge von  $C_G = 3 \cdot 10^{-3}$  bis  $1 \cdot 10^{-1}$  abnimmt. Die Salze zeigen, mit Ausnahme des Nitrats, einfache, auf das Hydroxyd zurückführbare Gitter mit Einfachschichtenstruktur. Das Nitratgitter ist dem des Zinkhydroxynitrats ähnlich. Es ist ein Doppelschichtengitter. Die Hauptschichten bestehen aus  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , die Zwischenschichten aus  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . (Helv. chim. Acta 28. 1444—54. 1/12. 1945. Bern, Univ., Inst. für anorgan., analyt. u. physikal. Chem.) 296.363

W. Feitknecht und W. Gerber, *Die Hydroxysulfate des Cadmiums*. 27. Mitt. über Hydroxysalze zweiwertiger Metalle. (26. vgl. vorst. Ref.) Es wurden drei verschied. Hydroxysulfate des Cd hergestellt:  $\text{CdSO}_4 \cdot 2 \text{ Cd}(\text{OH})_2$  (I);  $\text{CdSO}_4 \cdot 3 \text{ Cd}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II) u.  $\text{CdSO}_4 \cdot 3,5 \text{ Cd}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (III). Bei der Fällung mit NaOH entsteht immer zuerst III, welches sich bei steigender Temp. u. Konz. immer schneller in I umwandelt. Bei Konz. unter 0,08 mol. entsteht sehr langsam II. Bei hohen Laugenkonz. entsteht als Endprod.  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Mit Ammoniak bildet sich auch zuerst III. Die Alterung führt bei Konz. über 0,1 mol. zu I, unter 0,017 mol. zu II. Hydroxyd wird nicht gebildet. Bei der Umsetzung von Hydroxyd mit Sulfat können alle drei Hydroxysulfate entstehen. Die Bldg. wird durch das Alter des Hydroxyds stark beeinflusst. Pulveraufnahmen von III lassen sich mit HULLSchen Kurven hexagonal indizieren:  $a = 6,90 \text{ \AA}$ ;  $c = 15,0 \text{ \AA}$ . Die Dichte beträgt, experimentell bestimmt, 3,91. Es sind 2 Moll.  $[\text{CdSO}_4 \cdot 3,5 \text{ Cd}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  in der Elementarzelle. Es wird ein Konstitutionsvorschlag diskutiert, der einem Einfachschichtengitter entspricht. Eine Festlegung der Punktlagen durch Intensitätsberechnung ist zur Zeit nicht möglich. II tritt in mkr. Einzelindividuen auf. Die röntgenograph. u. kristallograph. Unters. (LAUE-Drehkristall- u. Pulveraufnahmen) führten bisher nur zur Best. des monoklinen Kristallsyst. (Identitätsperiode der b-Achse: 5,87 Å). Die Röntgenunters. von I läßt keine Schlüsse auf die Konst. zu. (Helv. chim. Acta 28. 1454—62. 1/12. 1945. Bern, Univ., Inst. für anorg., analyt. u. physikal. Chem.) 296.363

W. Lotmar, *Zur Struktur des Zinkhydroxychlorids II*,  $\text{ZnCl}_4 \cdot 4 \text{ Zn}(\text{OH})_2$ . Von Einkristallen von 0,5—1 mm Durchmesser konnten LAUE-Dreh- u. Schwenkkristallaufnahmen gemacht werden. Es ergab sich trigonales Kristallsyst., Translationsgruppe rhomboedrisch. Die hexagonale Elementarzelle hat die Dimensionen  $a = 6,34 \text{ \AA}$  u.  $c = 23,60 \text{ \AA}$  ( $\rho = 3,292$ ) u. enthält ein Mol,  $[\text{ZnCl}_4 \cdot 4 \text{ Zn}(\text{OH})_2]$ . Da keine Piezoelektrizität auftritt, ist das Vorhandensein eines Symmetriezentrum wahrscheinlich. LAUE-Symmetrie  $D_{2h}$ ; Raumgruppe  $D_{2d}^2$ . Eine befriedigende Übereinstimmung der berechneten u. beobachteten Intensitäten konnte bisher nicht erreicht werden. Es handelt sich um ein Doppel-

schichtengitter nach FEITKNECHT, in dem zwischen hexagonalen Schichten von reinem Hydroxyd Schichten von Salz oder Hydroxysalz eingelagert sind. (Helv. chim. Acta 29. 14—21. 1/2. 1946. Aarau.) 296.363

Koloman Benigni, Untersuchungen über die Verbesserung der Gewinnung aktiver Tonerdepräparate. (52 gez. Bl. m. 2 Tab.) 4<sup>o</sup>. (Maschinenschr.) Jena, Math.-naturwiss. F., Diss. v. 25/5. 1945.

Jack DeMent, Fluorochemistry. Brooklyn, New York: Chemical Pub. Co. 1945. (XVII + 796 S.) \$ 14.50.

Hans-Ulrich Dütseh, Photochemische Theorie des atmosphärischen Ozons unter Berücksichtigung von Nichtgleichgewichtszuständen und Luftbewegungen. Zürich: Leemann. 1946. (113 S. m. Tab. u. Fig.) 8<sup>o</sup>. Phil. F. II. Sekt., Diss.

Folke Lindstrand, Über die Reduktion von 6wertigem Molybdän und deren Anwendung. Göteborg: Gurnert. 1945. (12 S.) Gr.-8<sup>o</sup> = Chalmers Tekniska Högskolas Handlingar. Nr. 41. skr. 1,50.

S. K. Mitra, Active Nitrogen — A New Theory. Calcutta: Indian Association for the Cultivation of Science. 1945. (73 S.)

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

R. M. Garrels, *Die Löslichkeit von Metallsulfiden in verdünnten gangbildenden Lösungen*. Theorie u. Meth. einer quantitativen Berechnung der Löslichkeit von Sulfiden in komplexen verd. Ganglsgg. werden dargelegt. Die Löslichkeit von Cu in verd. sauren Lsgg. wird bis 400<sup>o</sup> berechnet. Solche sind nicht in der Lage, Metallsulfide in Lsgg. zu transportieren. Die Löslichkeit von Cu in verd. Alkalisulfidlsgg. wird bis 75<sup>o</sup> berechnet. Cu wird hier als Komplex  $CuS_3^{-4}$  geführt. Alkalisulfidlsgg. vermögen nicht Fe in Lsgg. zu transportieren. Chem. u. geolog. Beweise (z. B. Verdrängungen) werden erbracht, daß der Transport der Metallsulfide wahrscheinlich in einem dispersen festen Zustand, d. h. in koll. Form, zum Teil unter Peptisierung durch  $H_2S$  erfolgt. (Econ. Geol. 39. 472—83. Nov. 1944.) 231.370

N. W. Buerger, *Nachweis des Minerals Digenit  $Cu_9S_5$  mittels Röntgenstrahlen*. Röntgenunters. im Syst.  $Cu_9S-CuS$  ergaben eine selbständige Phase bei 13 Gewichts-%  $CuS$ -Geh. u. 87 Gewichts-%  $Cu_2S$ . Dies entspricht 80 Atom-%  $Cu_2S$ , 20%  $CuS$ , so daß ihr die Formel  $4 Cu_9S \cdot CuS$  oder  $Cu_9S_5$  zukommt. Die DEBYE-Linien stimmen mit „isometr. Kupferglanz“ von Kennecott Alaska u. a. (KERR, KURZ) überein, wie 2 Tabellen zeigen. DEBYE-Linien sind ohne Intensitätsangaben (vgl. KURZ, 1935) aufgeführt. Vergleichunters. mit sogenanntem Digenit von Mansfeld stimmte röntgenograph. mit der neuen Phase überein. (BREITHAUPT, 1844:  $\approx Cu_5S_4$ .) *Carmenit* ( $Cu_3S_2$ ) erwies sich als Gemenge von Covellin u. a. Vf. verwendet daher mit Recht wieder den getilgten Namen Digenit für „blauen isometr. Kupferglanz“ von der Zus.  $Cu_9S_5$ . Die Widersprüche in den bisherigen experimentellen u. erzmkr. Beobachtungen werden erklärt. Rhomb. Kupferglanz wandelt sich nicht in eine reguläre Hochtemperaturmodifikation um, sondern in eine hexagonale. Digenit behält seine isometr. Struktur auch bei hohen Temperaturen. (Amer. Mineralogist 27. 712—16. Okt. 1942.) 231.373

F. E. Hawley, G. L. Colgrove und H. F. Zurbrigg, *Das System Fe-Ni-S. Eine Übersicht mit neuen Daten über die Krystallisation von Magnetkies und Pentlandit*. Die vorhandenen mineralog. u. metallurg. Daten über das Syst. Fe-Ni-S werden sehr ausführlich diskutiert u. durch eigene Unters. an Schmelzen mittels therm. Analyse, mkr. u. röntgenograph. Methoden zu ergänzen versucht. Im wesentlichen werden die Zustandsdiagramme (bin., tern. u. bin. Schnitte) von VOGEL u. TONN (1930), URZAWO u. FILIN (1938), JENSEN (1942) u. a. bestätigt. Die tern. Verb.  $(FeS)_2 \cdot Ni_3S_2$  (VOGEL u. TONN, 1930) wird als Variante des Pentlandit  $(Fe, Ni)_9S_8$  erkannt u. aus Schmelzen mit 45 FeS bis 10 FeS dargestellt. Die Flächen der Erstausscheidung für Magnetkies u. Pentlandit erstrecken sich über die Verbindungslinie FeS-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> hinaus bis zur Linie FeS-NiS. Magnetkies zerfällt durch peritekt. Rk. in Pentlandit u. nickelreiche Schmelze; synthet. Pentlandite haben nicht derart konstante Zus. wie die natürlichen. Die Bldg. zweier nicht mischbarer Sulfidschmelzen wird weder experimentell noch aus der Struktur der Erze bestätigt. Entmischungerscheinungen u. Verwachsungen in Erzen u. aus Schmelzen werden beschrieben u. physikochem. gedeutet. Magnetkies kann niemals jünger als Pentlandit sein, abgesehen von Entmischungen im festen Zustand oder unter (unbekannten) hydrothermalen Bedingungen. (Econ. Geol. 38. 335—88. Aug. 1943.) 231.373

C. Schouten, *Beobachtungen über Mikropseudomorphosen*. Ausgehend von der erzmkr. Unters. der Pb-Zn-Erze des Mount Isa, Australien, erkennt der Vf., daß Sulfidkörnchen mit rechteckigen Umrisen oder gleich große Kügelchen Verdrängungen nach Pyrit darstellen. Zahlreiche Formen u. Stadien dieser Verdrängung werden von Mount Isa, Rammelsberg, Mansfeld, Meggen, Evje abgebildet u. beschrieben. Neu gedeutet werden Einschlüsse als Relikte. Als Verdrängungerscheinungen nach Pyrit durch Cu-, Pb-, Zn-Sulfide werden auch die winzigen, aus Kryställchen zusammengesetzten kugeligen



„Schwefelbakterien“ der Mansfelder Kupferschiefer beschrieben, die dort bis zu 10000 im Kubikmillimeter vorkommen, ohne daß die Zufuhr metasomat. Lsgg. im Großen nachgewiesen werden kann. Sind die Einzelkryställchen „weniger empfänglich für den Angriff durch die Lsgg.“, bleiben sie erhalten, werden sie teilweise verdrängt, erscheinen die Kügelchen nur dünner gepackt. Die Ursachen, weshalb Pyrit derart eigentümliche Aggregate bildet, werden nicht erörtert. (Vgl. C. 1946. I. 167.) (Econ. Geol. 41. 348 bis 382. Juni/Juli 1946.) 231.383

**Paul Ramdohr**, *Myrmekitische Verwachsungen von Erzen*. In einer Tabelle sind 92 verschied. myrmekit. Verwachsungen von Erzminerale angegeben, die teils der Literatur entnommen sind, teils vom Vf. zum 1. Male beobachtet worden sind. In Anlehnung an einen unveröffentlichten Entwurf von H. SCHNEIDERHÖHN werden die Bildungsvorgänge folgendermaßen eingeteilt: 1. Gleichzeitige Bldg. der Verwachsung in einem selbständigen Vorgang a) aus Schmelzfluß oder bei kontaktmetasomat. Bldg., b) hydrothermal, c) Tief-temperaturbildung. Zur Gruppe 1 käme als 1 A Eutektoidisch. 2. Prim. orientierte Verwachsung. 3. Reaktionssaumbildung. 4. Entmischung u. damit nahe verwandt: 5. Sammelkrystallisation nach Entmischung. 6. Zerfall von Verb. u. Mischkrystallen a) intermetall. u. ähnliche Verb., b) gewöhnliche Sulfide, c) Sulfosalze, d) Oxyde. Zu 6. gehört ohne scharfe Abgrenzungsmöglichkeit 6 A. Zerfall von Verb. unter (oft geringer!) Stoffzu- oder -abfuhr. 7. Verdrängung. 8. „Entglasung“ (= „Umstehen“) von Sulfidgelen. 9. Oxydation einer Verbindung. Es wird versucht, auch für die sehr zahlreich bisher nicht genet. deutbaren Paragenesen Hinweise zu geben bzw. Möglichkeiten zu besprechen. Bei ziemlicher oder auch völlig gleicher Entw. ist die Entstehung bei verschied. Paaren, oft auch bei derselben Paragenese, völlig verschieden. Vf. lehnt alle im Schrifttum enthaltenen sogenannten „Allgemeinlsgg.“ ab. Die wahrscheinlich immer gegebene Voraussetzung dieser Verwachsungen, nämlich eine gewisse Übereinstimmung im Gitter, bleibt weiteren Unters. vorbehalten. (Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont., Abh. Abt. A 79. 161—91. Sept. 1945. Berlin.) 139.384

**B. W. Pjasskowski**, *Löß als eine tiefe Bodenformation*. Unter Berücksichtigung der vorliegenden Literatur begründet Vf. seine Auffassung über die Entstehung des Lößes als eines tiefen Horizontes trockener oder halbtrockener Steppen, wobei das Eindringen von Mikroorganismen in den Boden von wesentlicher Bedeutung ist. Als lößbildende Böden kommen Schwarzerden in Betracht, aber auch „Kastanienböden“ u. Grauerden bieten die Möglichkeit der Lößbildung. (Почвоведение [Pedology] 1946. 686—96.) 146.384

**Oliver Perry Ferrell**, *Mit Radaroscilloskopen beobachtete meteorische Stoßionisation*. Beobachtungen über die Zerstreung von Radiowellen mit Hilfe des Radargerätes, die Vf. in den Kriegsjahren 1940/41 gemacht hat, bilden die Grundlage für ein weiteres Studium zur Erforschung der Stoßionisation durch Meteore. Bes. wurden Fortschritte bei der Best. der krit. Zerstreungsfrequenzen, die etwa bei 100 000 kc/sec liegen, u. in der Messung der Feldintensitäten erzielt. „Daraus dürften sich wertvolle quantitative Aussagen über die MM., Geschwindigkeiten u. Zahl der Meteore ergeben. (Physic. Rev. [2] 69. 32—33. 1/15. 1. 1946. Atlantic City, New Jersey.) 333.397

**L. A. Manning, R. A. Helliwell, O. G. Villard jr. u. W. E. Evans jr.**, *Über die Anzeige von Meteoren durch Radio*. Meteore können durch eine Art Funkmeßanordnung mit einer Stärke von ca. 1 kW im Gebiet von 30 MHz angezeigt werden. (Physic. Rev. [2] 70. 767—68. 1/15.11. 1946. California, Stanford Univ., Dep. of Electrical Engng.) 286.397

**Friedrich Leutwein**, *Geochemische Untersuchungen an Alaun- und Kieselschiefern Thüringens mit besonderer Berücksichtigung des Vorkommens von Vanadin und Molybdän*. (72 gez. Bl., 17 Taf.) 4<sup>e</sup>. (Maschinenschr.) Freiberg, Bergak., Hab.-Schr. v. 29/4. 1946.

**F. Machatschki**, *Grundlagen der allgemeinen Mineralogie und Krystallochemie*. Wien: Springer. 1946. (VII + 209 S. m. 151 Abb.) 8<sup>o</sup>. S 16,—.

**Charles Palache, Harry Berman und Clifford F. F. F. F.**, *Dana's System of Mineralogy*. 7th ed. New York: Wiley. 1944. (834 S. m. Abb.) § 10,—.

## D. Organische Chemie.

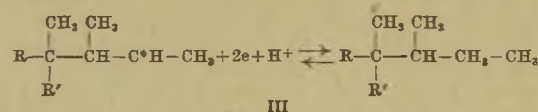
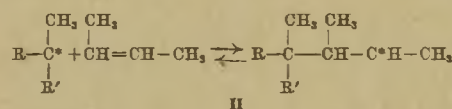
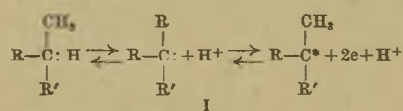
### D<sub>1</sub>. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

**William A. Waters**, *Einige neuere Entwicklungen in der Chemie der freien Radikale*. Übersicht im Rahmen einer TILDEN-Vorlesung mit 40 Literaturzitaten. (J. chem. Soc. [London] 1946. 409—15. Mai.) 101.400

**G. W. Wheland und J. T. Pinkston**, *Hyperkonjugation bei Paraffinkohlenwasserstoffen*. Empir. ist festgestellt worden, daß die Verbrennungswärmen der n-Paraffine

nahezu eine lineare Funktion der C-Zahl sind, abgesehen von den niedrigsten Gliedern. Da nun die Hyperkonjugation (vgl. J. Amer. chem. Soc. 63. [1941.] 41) auch ein Charakteristikum der gesätt. KW-stoffe zu sein scheint, erhob sich die Frage, ob die daraus resultierende Resonanzenergie einen Einfl. auf diese angenäherte Linearität der Verbrennungswärmen haben kann. Die Rechnung zeigt nun, daß die aus der Hyperkonjugation resultierende Resonanzenergie die Energie der einzelnen C—C-Bindung erhöht, der Einfl. aber von Verb. zu Verb. nahezu konstant bleibt. Der Einfl. der Hyperkonjugation auf die Molekularenergie kann daher außer Betracht bleiben. (J. chem. Physics 12. 69. Febr. 1944. Chicago, Univ. u. Riverside, Ill., Universal Oil Products Co.) 205.400

F. G. Ciapetta, *Alkylierung von Isoparaffinen*. Trotz ausgedehnter prakt. Anwendung gab es bisher für die Alkylierung von Isoparaffinen mit Olefinen in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> keine befriedigende Erklärung für den Reaktionsmechanismus, die den gebildeten Prodd. u. der Rolle des Katalysators Rechnung trägt. Eine krit. Durchsicht der Veröffentlichungen ließ vermuten, daß der Alkylierungsmechanismus enger als im allg. angenommen mit den Hydrierungs-Dehydrierungs-Eigg. der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verknüpft ist. Viele Prodd. entstehen anscheinend durch eine intramol. Umordnung, ähnlich wie bei der Polymerisation von Olefinen in geringer konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die von WHITMORE (Ind. Engng. Chem. ind. Ed. t. 26. [1934] 94) für die Polymerisationsrkk. postulierte intermediäre Bldg. eines C-Ions bietet auch für viele Erscheinungen der Alkylierung eine Erklärung, die außerdem gestützt wird durch die bemerkenswerte Ähnlichkeit der C-Skelette der durch Alkylierung von Isobutanen mit Butenen erhaltenen höher verzweigten Octane u. der durch Mischpolymerisation von Isobutenen mit n-Butenen erhaltenen Octane. —



Der erste Schritt ist die Ionisierung u. teilweise Dehydrierung des in der Säure gelösten Isoparaffins, wobei C\* das C-Atom ohne Elektronen bezeichnet. Das aus dem Isoparaffin gebildete C-Ion (I) verbindet sich dann mit dem Olefin zu einem höhermol. C-Ion (II), dessen Hydrierung das gesätt. Prod. (III) ergibt. Zur Theorie von WHITMORE gehört auch die Annahme einer intramol. Neuordnung der Elektronenstruktur des positiven Ions u. einer Verschiebung einer Alkylgruppe oder eines H-Atoms. Olefine erfahren in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine Depolymerisation, bei der gleichfalls intermediäre C-Atom-Bldg. stattfindet. Derartige Nebenrkk. sind der Grund für die außerordentliche Vielfalt der bei allen Alkylierungsrkk. erhaltenen Produkte. 30 Literaturangaben. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 1210—16. Dez. 1945.) 190.400

Hertert C. Brown und Geraldine K. Barbaras, *Sterische Spannung bei Verbindungen mit tertiären Butylgruppen; sterische Spannung beim Polyisobutylene*. Verb. wie Di-tert-butyläther (I), Di-tert-butylamin (II), Di-tert-butylmethan (III), tert-Butylamintrimethylbor (IV) weisen Valenzwinkelspreitung auf. Die Dissoziationswärme von IV beträgt 13,0 ± 0,2 kcal/Mol; diejenige von Additionsverb. von Trimethylbor mit prim. Aminen, bei denen ster. Hinderung nicht besteht, 18,0 kcal/Mol. Der Valenzwinkelspreitung bei IV (u. auch bei I—III) entsprechen daher 5 kcal/Mol. Auch beim Polyisobutylene (V) ist Spreitung zu erwarten. EVANS u. POLANYI (C. 1945. I. 881) fanden für V eine Polymerisationswärme von 12,8 kcal/Mol; dieser Wert ist ca. um 9 kcal/Mol niedriger als für analoge spannungsfreie Polymere. Da bei I—IV auf 2, bei V auf 1 tert-Butylgruppe je 1 gespreizter Valenzwinkel kommt, besteht gute Übereinstimmung (2 × 5 : 9). (J. chem. Physics 14. 114. Febr. 1946. Detroit, Mich., Wayne Univ.; Chicago, Ill., Univ.) 102.400

W. Heller und H. B. Klevens, *Spektralphotometrische Untersuchungen über die Löslichkeitserhöhung von Kohlenwasserstoffen*. Beim Überschreiten der Grenzkonz. C<sub>1</sub> eines KW-stoffs, die seine Löslichkeit in einer Seifenlsg. bestimmt, bildet sich eine stark lichtstreuende Emulsion. Darauf gründet sich eine quantitative spektralphotometr. Meth. zur Unters. der Löslichkeitserhöhung. Bei der Grenzkonz. zeigt die Lichtstreuung ein Minimum, das bei Konz. < C<sub>1</sub> auf der Größenabnahme der mol. Seifenaggregate beruht, wenn die Ölkonz. erhöht wird. Bei Äthylbenzol wurden im Bereich von 20—25° folgende Resultate erhalten: C<sub>1</sub> nimmt mit der Zeit zu, ein Grenzwert wird erst nach 60 Stdn. erreicht. Die Zahl der Äthylbenzoldmole, die in 1 Mol Seife gelöst werden, R<sub>m</sub>. wächst



bei gegebener Konz. mit wachsender Kettenlänge der Seifenmoll. u. mit abnehmender krit. Seifenkonz.,  $C_{kr}$ , oberhalb deren sich Micellen bilden. Bei wachsender Konz. einer gegebenen Seife durchläuft  $R_m$  ein Minimum u. erreicht bei 15% Konz. noch keine Sättigung. Das Minimum wird erreicht bei  $C_{kr}$ . Unter gewissen Annahmen kann  $R_m$  berechnet werden. (J. chem. Physics 14, 567. Sept. 1946. Detroit, Mich., Wayne Univ. u. Chicago, Ill., Univ.) 194.400

**A. W. Ralston und C. W. Hoerr**, *Löslichkeiten binärer Mischungen von gesättigten Fettsäuren*. Zur Feststellung der Löslichkeiten bin. Mischungen von *Palmitin-* u. *Stearinsäure* wurden die beiden Säuren in verschied. Mengenverhältnissen zusammengesmolzen, worauf von den reinen Säuren u. den Mischungen die Löslichkeiten in Bzl. Aceton, Chlf. u. Äthylacetat untersucht wurden. Dabei zeigte sich, daß die Natur des Lösungsm. (polar oder nichtpolar) ohne Einfl. war u. daß ein Maximum an Löslichkeit bei einem eutekt. Gemisch eintrat. Dieses lag bei 70% Palmitinsäure u. 30% Stearinsäure. Solche Mischungen, die kein Eutektikum aufweisen, besitzen auch kein Löslichkeitsmaximum. Z. B. nehmen die Löslichkeiten von Mischungen aus *Palmitinsäure* u. *Heptadecan* in 2-Butanon regelmäßig von der reinen Säure bis zum reinen KW-stoff zu. Die Zunahme entspricht dem Abfall der FF. der beiden Verbb. bzw. ihrer Mischungen. (J. org. Chemistry 10, 170—74. März 1945. Chicago, Ill., Armour and Co.) 132.400

**S. Winstein und Ernest Grunwald**, *Benachbarte Gruppen und Reaktionsfähigkeit*. Die Best. der relativen Reaktivitäten von 2-substituierten Cyclohexyl-p-brombenzolsulfonaten bestätigt die schon früher (WINSTEIN u. SEYMORE, J. Amer. chem. Soc. 68, [1946.] 119) betonten stereochem. Einflüsse benachbarter Gruppen, wie O-Acetyl, Br,  $OCH_3$  bei Austauschreaktionen. (J. Amer. chem. Soc. 68, 536—37. März 1946. Los Angeles, Univ.) 107.400

**Orville C. Wetmore und H. Austin Taylor**, *Die Photolyse von Methylamin*. Es wird gezeigt, daß die Photolyse von Methylamin aus zwei aufeinander folgenden Rkk. erster Ordnung besteht. Bei der ersten entstehen Wasserstoff, Ammoniak u.  $CH_2:NCH_3$ , bei der zweiten wird letzteres dehydriert zu  $C_2H_3N + H_2$ , u. zwar mit fast doppelt so großer Geschwindigkeit als bei der ersten Reaktion. (J. chem. Physics 12, 61—68. Febr. 1944. New York, Univ., Dep. of Chem.) 286.400

**Ralph G. Asch, Milton Burton, John E. Ricei und Thomas W. Davis**, *Bestimmung freier Radikale bei der Biacetylphotolyse*. Biacetyldämpfe werden im strömenden Syst. bei Drucken von 1,6—3,6 mm Hg u. bei einer Temp. von ca. 105° durch Strahlung der Wellenlänge 2537 Å zersetzt. Die gesamte zersetzte Menge wird durch Analyse der gasförmigen Prodd. bestimmt, die Menge an gebildeten Methylradikalen durch Überleiten über einen bei 100° gehaltenen Pb-Spiegel unter Korrektur für die bereits auf dem Weg bis zum Spiegel verschwundenen Methylradikale. Da Acetylradikale an Pb zersetzt werden, liefert die transportierte Pb-Menge bei Annahme eines Verhältnisses  $CH_3:Pb = 4:1$  die Summe der ursprünglich vorhandenen freien Radikale u. damit jedenfalls eine obere Grenze für die prim.  $CH_3$ -Menge. Für je 2—3 Moll. CO in den Prodd. wird 1  $CH_3$ -Gruppe gefunden. Unter der bereits früher (vgl. FELDMANN, BURTON, RICCI u. DAVIS, J. chem. Physics 13, [1945.] 440) eingehend erörterten Voraussetzung, daß alle auftreffenden Radikale unter Bldg. von  $Pb(CH_3)_4$  reagieren, verläuft danach die Rk. etwa zur Hälfte ohne die prim. Bldg. von freien Radikalen. Ähnlich wie bei der Photolyse von Aceton lassen sich die Ergebnisse durch ein Reaktionsschema nach SPENCE u. WILD (vgl. C. 1942, II, 2126) erklären: Das durch Licht angeregte Diacetylmol. soll danach entweder direkt unter Radikalbildg. zerfallen oder in eine metastabile Form (z. B. eine tautomere Form) übergehen können, die ihrerseits nur in gesätt. Moll. ( $C_2H_6 + 2CO$ ) zerfällt. Zum Unterschied von den bei höheren Temp. u. Drucken ausgeführten Vers. von ROOF u. BLACET (C. 1941, II, 2548) wird in den vorliegenden Vers. keine Methanbildg. beobachtet. (J. chem. Physics 14, 487—94. Aug. 1946. New York, New York Univ., Dep. of Chem.) 254.400

**Charles O. Ahonen**, *Theoretische Berechnung der Normalschwingungsfrequenzen isomerer Octane*. Die Normalschwingungsfrequenzen werden für n-Octan, 2,5- u. 3,4-Dimethylhexan, 4-Methylheptan, 2,3,4-Trimethylpentan, 2-Methyl-3-äthylpentan, 2,2,3,3-Tetramethylbutan u. zum Vgl. für n-Butan u. n-Hexan aus dem Valenzkraftmodell mit den Kraftkonstanten  $4,12 \cdot 10^5$  dyn/cm für die Dehnung der C—C-Bindungen u.  $0,37 \cdot 10^5$  dyn/cm für die Knickschwingungen berechnet. Die Ergebnisse werden tabellar. u. graph. zusammengestellt u. mit experimentellen Daten verglichen. Eine Zuordnung ist bei ca. der Hälfte der Linien möglich; eine bessere Übereinstimmung ist auf Grund des großen Einfl. kleiner Änderungen der Molekülform oder der Konstanten der Potentialfunktionen auf die Lage der Banden kaum zu erwarten, jedoch dürften die Daten trotz-

dem bei der Interpretation von Spektren der Octanderivv. gute Dienste leisten können. (J. chem. Physics 14, 625—36. Okt. 1946. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ.) 254.400

**Kenneth S. Pitzer und N. K. Freeman**, *Biegungskraftkonstanten für halogenierte Athylene*. Für die aus der Ebene herausführenden Biegungsbewegungen von Vinylhalogeniden u. für cis- u. trans-Dichloräthylen werden die Kraftkonstanten nach der Meth. von WILSON (C. 1941, II, 2788) berechnet, wobei im allg. Schwingungszuordnungen aus der Literatur zugrundegelegt werden, im Falle des Vinylfluorids aber sich Abänderungen als notwendig erweisen, da die bisherigen Zuordnungen zu unvernünftigen Werten für die Kraftkonstanten führen. Nach der gewählten Zuordnung wird allerdings eine völlige Deutung des Spekt. schwierig, so daß diese Frage noch nicht als endgültig geklärt anzusehen ist. Die Rechnungen führen zu einem widerspruchsfreien Satz von Kraftkonstanten, die außerdem denen für die Methylhalogenide ähnlich sind. (J. chem. Physics 14, 586—88. Okt. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Chem.) 254.400

**Foil A. Miller und Bryce L. Crawford jr.**, *Die nicht ebenen Schwingungen von Benzol*. Die nicht ebenen Schwingungen von Bzl. u. seinen Deuteriumverb. wurden untersucht u. Werte für alle 8 Kraftkonstanten der vollständigen harmon. Potentialfunktion berechnet. Für 4 dieser Konstanten wurden 2 Reihen von Werten erhalten, die physikal. möglich sind u. gleich gut die entsprechenden Frequenzen ergeben. Eine Unterscheidung zwischen ihnen war nicht möglich. Die Kraftkonstanten wurden zur Berechnung der Frequenzen der verschied. Deuterobenzole verwendet. 60 derartige Frequenzen wurden ermittelt, von denen 40 mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden konnten. Der Fehler ist meist kleiner als 1,5%. Die Valenzkraftkonstanten, die zur Wasserstoffschwingung gehören, wurden ermittelt. (J. chem. Physics 14, 282—92. April 1946. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) 286.400

**Myron L. Corrin, Howard B. Klevens und William D. Harkins**, *Die kritische Konzentration für die Micellenbildung und ihr Nachweis durch das Absorptionsspektrum eines Cyaninfarbstoffes*. Vff. bestimmen die Absorptionsspektren ein u. desselben Cyaninfarbstoffes in wss. Lsgg. von Kaliumlaurat u. Kaliummyristat von verschied. Seifenkonz. bei  $10^{-4}$ -mol. Farbkonz. u. 25,6°. Bei der krit. Konz. für Micellenbildung findet eine rasche Änderung des Spekt. statt, die somit am einfachsten bestimmt werden kann. Bei zunehmender Seifenkonz. ändert sich das Spekt. in Richtung auf die typ. Form von Farblsgg. in einem nichtpolaren Medium. In konzentrierteren Lsgg. erscheint eine Bande bei 4800 Å; sie macht 2 Banden bei 5700 u. 6150 Å Platz, wenn die Seifenkonz. von  $2,3 \cdot 10^{-2}$  auf  $2,4 \cdot 10^{-2}$  mol. geändert wird. Letztere Bande ist charakterist. für Pinacyanolchloridlsgg. in organ. Lösungsmitteln. Beim Kaliummyristat findet die Umwandlung des Spekt. bei  $6,0 \cdot 10^{-3}$  mol. Seifenkonz. statt. Eine Erklärung der Erscheinungen wird versucht u. weitere Unters. werden angekündigt. (J. chem. Physics 14, 216—17. März 1946. Chicago, Ill., Univ.) 194.400

**M. L. Corrin, H. B. Klevens und William D. Harkins**, *Die Bestimmung der kritischen Konzentration für die Bildung von Seifenmicellen auf Grund des spektralen Verhaltens von Pinacyanolchlorid*. Das Absorptionsspektrum einer wss. Lsg. des Farbstoffs Pinacyanolchlorid (I) wird durch Zugabe von Seifen innerhalb eines ziemlich engen Konzentrationsbereiches in charakterist. Weise verändert. So verschwinden in  $1 \cdot 10^{-4}$  mol. I-Lsg. bei Zusatz minimaler Mengen von *K-Laurat* die Banden bei 5200 u. 5500 Å, während eine neue Bande bei etwa 4800 Å auftritt; bei einer Konz. von  $2,3 \cdot 10^{-2}$  mol. nimmt die Intensität dieser Bande ab u. gleichzeitig diejenige der Banden bei 5700 Å u. 6150 Å zu; diese beiden letzteren sind für I in organ. Lösungsmitteln typisch. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei anderen Seifen gemacht u. dabei folgende krit. Konz. gemessen, die einem Übergang in den micellaren Zustand entsprechen: *K-Dilinoleat*  $1,7-2,5 \cdot 10^{-4}$  mol., *K-Dehydroabietat*  $2,5-3,2 \cdot 10^{-2}$  mol., *K-Oleat*  $7-12 \cdot 10^{-4}$  mol., *K-Laurat*  $2,3-2,4 \cdot 10^{-2}$  mol., *Na-Cetylsulfat*  $3,6-5,2 \cdot 10^{-4}$  mol., *K-Myristat*  $6 \cdot 10^{-3}$  mol. Die Versuchstemp. betrug 25,8° mit Ausnahme der Messungen von Na-Cetylsulfat (35,8°). Diese für die „krit. Micellenkonz.“ gefundenen Werte stehen mit den nach anderen Methoden bestimmten (Leitfähigkeit, Oberflächenspannung) in guter Übereinstimmung; nur für die K-Salze der ungesätt. Säuren lassen sich die krit. Konz. weniger scharf ermitteln. Da jedoch der Effekt in der spektralen Verschiebung im Bereich der krit. Konz. recht erheblich ist, kann diese Konz. auch ohne Benutzung eines Spektrophotometers visuell ermittelt werden; es läßt sich darauf ein Titrationsverf. zur Best. der krit. Konz. der (anion.) Seifen gründen. (J. chem. Physics 14, 480—86. Aug. 1946. Chicago, Ill., Univ.) 116.400

**F. A. French und R. S. Rasmussen**, *Eine Beziehung zwischen Kernabstand und Potentialschwellen von Methylgruppen*. Der Potentialbeitrag einer Methylgruppe bei Schwingungen um die C—C-Achse soll sich aus dem Gesamtbetrag einfach berechnen



lassen: Bei Äthan z. B. ist das Potential 2750 cal u. da bei einer Drehung um die C—C-Achse 3mal eine Hemmung auftritt, soll der Beitrag einer C—H-Bindung 920 cal sein. Bei Propan beträgt das Potential 3300 cal, so daß, nach Abzug des Beitrags der 2 H-Atome des Zentralatoms, ein Betrag von 1460 cal verbleibt. Diese u. die entsprechenden Werte für Methanol, Tetramethylsilan, Dimethyläther liegen auf einer glatten Kurve in Abhängigkeit vom kleinsten Abstand der H-Kerne der gegenüberliegenden Gruppen. Bei Kenntnis dieses Minimalabstands wird dann aus dieser Kurve der jeweilige Beitrag zum Potentialberg entnommen u. gefunden für Monomethylamin 2220 cal, für Dimethylamin 3260 cal u. für Trimethylamin 4260 cal. Eine Erweiterung auf andere Moll. ergibt dann z. B. für Methylmercaptan 1010—930 cal, Dimethylsulfid 1870 cal, Aceton 920 cal, Isobutan 3850 cal, Trimethylboran 1720 cal, Trimethylphosphin 2420 cal, Methylhydroxolenin 800 cal, Methylhydrotellurid 470 cal, Tetramethylgermanium ~1200 cal, Tetramethylzinn ~0 cal u. Tetramethylblei ~0 cal. (J. chem. Physics 14. 389—94. Juni 1946. San Francisco u. Emeryville, Shell Development Comp.) 286.400

K. G. Denbigh, *Elektronenbeweglichkeit in großen Molekülen*. Nach einem Überblick über die verschied. Arten von Elektronenbeweglichkeit speziell in organ. Moll. wird auf die Rolle dieser Erscheinung im Polypeptidgitter der Proteine eingegangen, in denen die C=O-Bindungen in der 1:5-Lage zueinander stehen. Die beiden möglichen Strukturformeln sind von HUGGINS (Chem. Review 32. [1943.] 195; C. 1945. II. 26) angegeben. In diesem Syst. kann man eine erhebliche Elektronenbeweglichkeit über die volle Länge des Mol. längs der Achse der Proteinfaser erwarten. Diese spielt möglicherweise eine Rolle im Nerven- u. Muskelmechanismus. Pflanzen, die kein Nervensyst. nach Art der Tiere haben, besitzen auf Cellulose aufgebaute Fasern, bei denen die Möglichkeiten für eine Elektronenbeweglichkeit viel geringer sind. Man kann erwarten, daß Cellulosefasern eine geringere opt. u. elektr. Aktivität u. höhere chem. Stabilität zeigen als die entsprechenden Proteinfasern. (Nature [London] 154. 642—43. 18/11. 1944. Southampton, Univ. Coll.) 194.400

Paul J. Flory, *Grundprinzipien der Kondensationspolymerisation*. Theoret. Übersicht über Konst., Bldg. u. Rkk. von Kondensationspolymeren, bei denen nach der Definition von CABOTTERS (J. Amer. chem. Soc. 51. [1929.] 2548) im Gegensatz zu den Additionspolymeren den Struktureinheiten bestimmte Atome fehlen, die in dem Monomeren vorhanden sind, aus dem das Polymere gebildet ist oder zu dem es durch chem. Einw. abgebaut werden kann. 92 Literaturzitate. (Chem. Reviews 39. 137—98. Aug. 1946. Akron, O., Goodyear Tire and Rubber Co.) 101.400

Turner Alfrey und George Goldfinger, *Mischpolymerisation von Systemen, die drei Komponenten enthalten*. In einer früheren Arbeit (J. chem. Physics 12. [1944.] 322) wurden Gleichungen angegeben, mit deren Hilfe die Zus. eines aus 3 Komponenten gebildeten Mischpolymerisates berechnet werden kann, wenn die Verhältnisse jedes Paares der betreffenden 3 Komponenten bekannt sind. Dies ist jedoch nicht möglich, wenn eine Komponente nur sehr langsam mit sich selbst polymerisiert. Es ist dann nötig, außerdem noch eine Unters. am 3-Komponenten-Syst. durchzuführen. (J. chem. Physics 14. 115—16. Febr. 1946. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.; Buffalo, N. Y., Univ.) 102.400

Walter H. Stockmayer, *Theorie der Molekülgrößenverteilung und der Bildung von verzweigten Polymeren*. II. Mitt. *Allgemeine Vernetzung*. (I. vgl. J. chem. Physics 11. [1943.] 45.) Statist. Berechnung des Gelpunktes u. der Molekülgrößenverteilung für vernetzte Hochpolymere. Der Polymerisationsgrad (Gewichtsdurchschnitt) der vernetzten Polymeren hängt nur vom Polymerisationsgrad (Gewichtsdurchschnitt) des Ausgangspolymeren u. vom Vernetzungsgrad ab. Die Ergebnisse können auf Vinyl-Divinyl-Mischpolymere angewendet werden. Die Polymerisationsgrade lassen sich aus dem Gelpunkt ermitteln. (J. chem. Physics 12. 125—31. April 1944. New York, Columbia Univ.) 102.400

W. H. Stockmayer, *Die stationäre Zustandsannäherung in der Polymerisationskinetik*. Es wird eine Näherungsgleichung für den stationären Zustand der Polymerisation abgeleitet:  $v_2 = k_2 m (v_1/k_2)^{1/2}$ .  $v_1$  = Keimbildungsgeschwindigkeit;  $v_2$  = Wachstumsgeschwindigkeit;  $k_2$  = Geschwindigkeitskonstante der Kettenwachstumsrsk.;  $k_2$  = Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs;  $m$  = Konz. des Monomeren. (J. chem. Physics 12. 143—44. April 1944. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Res. Labor. of Physical Chemistry.) 257.400

W. Zwetkow und E. Frissman, *Die Strömungsdoppelbrechung als Verfahren zur Untersuchung der Polymerisationskinetik*. An verschieden weitgehend polymerisiertem Styrol werden Unters. der Strömungsdoppelbrechung, des Depolarisationsgrades des Streulichtes u. der Viscosität vorgenommen; während monomeres Styrol eine positive Strömungsdoppelbrechung aufweist, ist diejenige des teilweise polymerisierten Syst.

negativ. Die für die Anfangsstadien der Polymerisation gefundenen anomalen dynamo-opt. Eigg. der Substanz lassen sich leicht erklären, wenn man die Polydispersität des untersuchten Syst. (Styrol-Polystyrol) berücksichtigt. Die Ergebnisse der Messungen des Auslöschungswinkels u. der Viscosität gestatten, die Konz. u. das durchschnittliche Mol.-Gew. des polymerisierten Anteils zu berechnen. Hiernach scheint es, als ob das Mol.-Gew. des Polymerisationsprod. schon in einem frühen Stadium der Polymerisation seinen Höchstwert erreicht u. mit fortschreitender Polymerisation absinkt. Die Änderung der berechneten dynamo-opt. Konstanten  $x = \Delta n/g \cdot \eta_0 \sqrt{\eta_r \cdot c_p}$  ( $\Delta n =$  Doppelbrechung,  $c_p =$  Konz. des Polymeren in cem,  $g =$  Geschwindigkeitsgradient,  $\eta_0 =$  Viscosität des Lösungsm.,  $\eta_r =$  relative Viscosität) im Verlauf der Polymerisation verläuft ähnlich wie diejenige des Mol.-Gewichtes. (Acta physicochim. URSS 21. 978—1000. 1946. Leningrad, Staats-Univ., Physikal. Inst.) 116.400

**L. H. Cragg** und **Hanna Hammerschlag**, *Die Fraktionierung von hochpolymeren Substanzen*. Übersicht über die Fraktionierung durch Fälln, Lösen, Diffusion, Ultrazentrifuge, chromatograph. Adsorption, Ultrafiltration u. Molekulardest. hauptsächlich von *Kautschuk* sowie *Cellulose* u. deren Estern u. Äthern. 312 Literaturzitate. (Chem. Reviews 39. 79—136. Aug. 1946. Hamilton, Ontario, Canada, McMaster Univ.) 101.400

**Boleslaw Ludwik Dunicz**, *Eine Anwendung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen auf den Mechanismus der photochemischen Polymerisation von Acetylen*. In Fortführung einer früheren Arbeit (C. 1942. I. 1485) werden auf Grund der dort entwickelten Vorstellungen die Quantenausbeute u. die Reaktionswärme der photochem. Polymerisation von Acetylen berechnet. Die berechneten Werte stimmen mit den gemessenen gut überein. (J. chem. Physics 12. 37—45. Jan. 1944. Lwów (Lemberg), Polen, Univ.) 102.400

**D. J. Le Roy** und **E. W. R. Steacie**, *Durch Quecksilber photosensibilisierte Polymerisation von Acetylen*. Es wird die durch Hg ( $^3P_1$ ) photosensibilisierte Polymerisation von Acetylen untersucht. Die Polymerisation wird durch Stickoxyd verhindert; als Grund hierfür wird ein Mechanismus angesehen, an dem freie Radikale beteiligt sind. Die Quantenausbeute der unbehinderten Rk. beträgt  $4,5 \pm 1,2$ . Zwischen 25 u. 300° ist nur ein kleiner Temperaturkoeff. festzustellen. Einige Messungen wurden auch unter Verwendung von Cd ( $^3P_1$ ) u. Cd ( $^1P_1$ ) durchgeführt. (J. chem. Physics 12. 117—24. April 1944. Ottawa, Canada, Nat. Res. Labor.) 102.400

**P. M. Doty**, **B. H. Zimm** und **H. Mark**, *Einige Lichtstreuungsversuche an Lösungen von Hochpolymeren*. Es wird die Trübung einer Anzahl von Polystyrolsgg. in Toluol u. Methyläthylketon in Abhängigkeit von der Konz. gemessen u. daraus das Mol.-Gew. berechnet. Eine Gegenüberstellung mit dem osmot. bestimmten Mol.-Gew. ergibt keine sehr gute Übereinstimmung. (J. chem. Physics 12. 144—45. April 1944. New York, Columbia Univ.) 102.400

**Paul Doty**, *Über die Diffusion von Gasen durch Polymere*. BARRER (C. 1939. II. 833. 1045; 1942. II. 504) fand, daß bei der Diffusion von permanenten Gasen durch eine Reihe von Hochpolymeren die Gleichung  $P = DS$  ( $P =$  Permeabilitätskonstante,  $D =$  Diffusionskonstante,  $S =$  Löslichkeitskoeff.) gilt. In Fortführung dieser Arbeiten wurde festgestellt, daß für die Temperaturabhängigkeit gilt:  $P = P_0 \exp(-E/RT)$ . Aus dem vorliegenden Material geht hervor, daß  $\log P_0 \sim E$ . Durch Zusatz von Weichmachern findet eine rasche Wanderung von Wasserdampf durch den polymeren Stoff statt, wobei die Erniedrigung der Lösungswärme der bestimmende Vorgang ist, wie auch aus Entropiebetrachtungen geschlossen werden kann. (J. chem. Physics 14. 244—51. April 1946. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.) 102.400

**Hans Kuhn**, *Gestalt und Größe gelöster Fadenmolekel aus Streulichtdepolarisationsmessungen*. (Vorläufige Mitt.) Werden verd. Lsgg. von Fadenmoll. mit polarisiertem Licht bestrahlt, dann stimmt der elektr. Vektor des Streulichtes mit dem des einfallenden Lichtes nicht genau überein, infolge von Schwankungen der Richtungsverteilung der opt. anisotropen Fadenelemente. Der Depolarisationsgrad des Streulichtes kann auf Grund des von WERNER KUHN (C. 1939. I. 2060) begründeten Bildes des statist. Knäuels berechnet u. zur Best. von Gestalt u. Größe der gelösten Fadenmoll. verwendet werden. — Der Depolarisationsgrad  $\Delta$  verd. Lsgg. von Fadenmoll. von relativ kleinem Polymerisationsgrad (Mittelwert des Abstandes  $h$  zwischen Fadenanfangs- u. -endpunkt klein gegenüber der Wellenlänge  $\lambda$ ) wächst innerhalb einer polymerhomologen Reihe umgekehrt proportional mit dem Polymerisationsgrad  $Z$  an. Bei mittlerem  $Z$  ( $h$  ungefähr  $\lambda/4$ ) steigt  $1/\Delta$  schwächer als proportional mit  $Z$  an. Bei großem  $Z$  ist  $\Delta$  in einer polymerhomologen Reihe unabhängig von  $Z$ . (Helv. chim. Acta 29. 432—36. 15/3. 1946. Basel, Univ.) 257.400



**Werner Kuhn und Hans Kuhn, Bedeutung beschränkt freier Drehbarkeit für die Viscosität und Strömungsdoppelbrechung von Fadenmoleküllösungen.** I. Mitt. Die Zeit, die ein in Lsg. befindliches Fadenmol. von statist. Knäuelgestalt für einen Wechsel seiner Konstellation benötigt, ist nicht nur von der Viscosität des Lösungsm. abhängig, sondern auch von der inneren Bereitschaft des Fadens, Konstellationsänderungen rasch vorzunehmen (innere Viscosität). Fadenmol. mit kleiner innerer Viscosität folgen den in der strömenden Lsg. auftretenden Kräften leicht; solche mit großer innerer Viscosität ändern die einmal angenommene Gestalt während der Translation u. Umwirbelung in der Lsg. langsam oder kaum. Die hierdurch auftretenden Unterschiede im prakt. Verh. der Lsgg., bes. bei der Abhängigkeit der Viscosität vom Strömungsgefälle u. bei der Strömungsdoppelbrechung, gestatten es, positive Aussagen über die Größe der inneren Viscosität zu machen. — Es wird das Problem der Richtungsverteilung u. Längenänderung des Vektors  $k$  (Vektor vom Anfangs- zum Endpunkt des Mol.) für den allg. Fall beliebiger innerer Viscosität behandelt. Anschließend wird die Auswrkg. der inneren Viscosität auf die Zähigkeit einer Suspension von Fadenmol. genauer untersucht. — In der Grenze kleiner Strömungsgeschwindigkeit ist die zu erwartende spezif. Viscosität von der inneren Viscosität der gelösten Fäden unabhängig. — Bei größeren Werten des Strömungsgefälles nimmt bei einer verd. Lsg. von Fadenmol. großer innerer Viscosität die spezif. Viscosität mit wachsendem Gefälle ab (Strukturviscosität), im Gegensatz zu Fadenmol. fehlender innerer Viscosität, bei denen keine Abhängigkeit der spezif. Viscosität vom Strömungsgefälle auftritt. — Durch Vgl. mit der Erfahrung können die erhaltenen Beziehungen bestätigt u. zu einer Berechnung der inneren Viscosität der Mol. der Nitrocellulose verwandt werden. (Helv. chim. Acta 28. 1533—79. 1/12. 1945. Basel, Univ.) 257.400

**Werner Kuhn und Hans Kuhn, Bedeutung beschränkt freier Drehbarkeit für die Viscosität und Strömungsdoppelbrechung von Fadenmoleküllösungen.** II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Die Orientierung u. Entknäuelung von Fadenmol. ist in strömender Lsg. bei großem Strömungsgefälle vom Grade der Halbstarrheit der Mol., d. h. von einer inneren Viscosität der Mol. abhängig. Der Starrheitsparameter kann durch Beobachtung der Abhängigkeit der Viscosität vom Strömungsgefälle (vgl. I. Mitt.) oder durch Beobachtung des Betrages u. der Orientierung der Strömungsdoppelbrechung bei größerem Strömungsgefälle bestimmt werden. — Der Betrag der Strömungsdoppelbrechung nimmt bei kleinem Strömungsgefälle zunächst unabhängig vom Starrheitsparameter proportional mit dem Strömungsgefälle zu. Bei Mol. ohne innere Viscosität (kleiner Starrheitsparameter) tritt sodann bei stärkerem Strömungsgefälle eine mehr als proportionale Zunahme des Betrages der Doppelbrechung, bei Mol. mit großer innerer Viscosität eine weniger als proportionale Zunahme der Doppelbrechung auf. Es kann daher aus dem Verh. des Betrages der Strömungsdoppelbrechung auf den Wert des Starrheitsparameters geschlossen werden. — Die Orientierung der Strömungsdoppelbrechung, die bei kleinem Strömungsgefälle unter 45° zur Strömungsrichtung orientiert ist, wird bei wachsendem Strömungsgefälle mehr u. mehr parallel zur Strömungsrichtung. Hierbei tritt bei Fadenmol. mit großer innerer Viscosität eine stärkere Abweichung  $\omega$  der Orientierung von der 45°-Richtung ein als bei solchen ohne innere Viscosität. Aus den bei größerem Strömungsgefälle  $q$  auftretenden Orientierungswinkeln kann daher ebenfalls der Starrheitsparameter der Fadenmol. bestimmt werden. — Die Kombination der für die Viscosität einerseits, die Strömungsdoppelbrechung andererseits abgeleiteten Beziehungen liefert neue Möglichkeiten zur zahlenmäßigen Best. der Starrheitskonstanten. Es zeigt sich, daß die auf Grund der Viscosität allein gefundenen Ergebnisse in voller Übereinstimmung stehen mit den aus Betrag u. Orientierung der Doppelbrechung gefundenen Werten sowie mit den durch Kombination gefundenen Zahlen. — Unter den durch Kombination hervorgehenden Beziehungen sei hervorgehoben, daß der Quotient aus der Orientierungszahl  $\omega/\eta_1$   $q$  u. der Viscositätszahl  $\eta_{sp}/c$ , für Fadenmol. mit großer innerer Viscosität gleich  $Z \times (10^3/2 RT)$ , für Fadenmol. ohne innere Viscosität gleich  $3Z \times (10^3/2 RT)$  ist. ( $Z =$  Polymerisationsgrad). Aus einer gleichzeitigen Messung des Orientierungswinkels  $\omega$  einerseits, der Viscositätszahl andererseits, ergeben sich unter der Annahme großer bzw. fehlender innerer Viscosität zwei um einen Faktor 3 verschied. Werte für  $Z$  in solcher Weise, daß der wahre Wert zwischen den genannten Grenzen liegen muß. Ist der wahre Wert von  $Z$  bekannt, so kann umgekehrt auf die Größe der inneren Viscosität geschlossen werden. — Die erhaltenen Aussagen über die Größe der inneren Viscosität führen zu konkreten Aussagen über die Zeit, die die Mol. für eine Konstellationsänderung in ruhender Lsg. benötigen. Diese Zeit, ( $\tau_{rad}$ ) ist bei kleiner Viscosität des Lösungsm. vom Polymerisationsgrad des Mol. u. von der Lösungsmittelviscosität unabhängig. Sie beträgt für Polystyrol  $10^{-4}$  sec, für Methylcellulose  $10^{-6}$  sec. Bei großer Lösungsmittelviscosität ist  $\tau_{rad}$  der Lösungsmittelviscosität proportional u. nimmt in diesem Fall ungefähr proportional dem Quadrat des Polymerisationsgrades  $Z$  zu. (Helv. chim. Acta 29. 71—94. 1/2. 1946.) 257.400

**Werner Kuhn und Hans Kuhn, Modellmäßige Deutung der inneren Viscosität (der Formzähigkeitskonstante) von Fadenmolekeln.** I. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Anschließend an bekannte Betrachtungen über die beschränkt freie Drehbarkeit, wie sie bei Äthan u. a. einfachen Moll. auftritt, wird die Frage gestellt, wie sich die nur teilweise Drehbarkeit bei Fadenmoll. auswirkt. Es wird angenommen, daß ein aus Z monomeren Resten aufgebautes Fadenmol.  $Z \cdot j_{\mu}$  in der jeweiligen Fadenrichtung liegende Achsen besitzt, um die beschränkt freie Drehbarkeit vorliegt. Die Beschränktheit der Drehbarkeit wird dadurch beschrieben, daß bei der Drehung der Molekülteile gegeneinander um eine solche Richtung als Achse Winkelstellungen minimaler potentieller Energie auftreten, die voneinander um einen Winkel  $\varphi_{\mu}$  (Muldenwinkel) verschoben sind, u. daß das Mol. für die Vornahme eines Muldenwinkels eine Anregungsenergie  $q$  benötigt. — Auf Grund dieser Vorstellungen wird für ein Fadenmol. statist. Gestalt, das in einem Lösungsm. mit verschwindend kleiner Viscosität eingebettet ist, die in einer Zeit  $\tau$  im Mittel zu erwartende Verschiebung  $\overline{\Delta h}$  des Abstandes zwischen Fadenanfangs- u. -endpunkt berechnet. Es ergibt sich, daß  $\overline{\Delta h}^2$  proportional  $\tau$  wird u., in einer polymerhomologen Reihe, proportional Z. Die Zeit  $\tau$ , die man wählen muß, damit der Betrag der Verschiebung  $\overline{\Delta h}$  doppelt so groß wird wie der im Mittel an dem statist. geknäuelten Mol. vorhandene Abstand  $\overline{h}$  zwischen Fadenanfangs- u. -endpunkt, wird als Makrokonstellationswechselzeit  $\Theta$  bezeichnet. Dies ist die Zeit, innerhalb deren das Mol. seine Gestalt freiwillig vollständig ändert. Für statist. geknäuelte Fadenmoll., die sich in einem Lösungsm. mit verschwindend kleiner Viscosität befinden, ist  $\Theta$  von Z unabhängig. Auf Grund von  $\overline{\Delta h}$  in einer Zeit  $\tau$  kann dem Mol. eine für die Fadenendpunkte geltende Diffusionskonstante D zugeordnet werden. In einer polymerhomologen Reihe wird D proportional Z. D ist proportional der Beweglichkeit  $\mu$  (Geschwindigkeit, die das Teilchen unter der Wrkg. einer Kraft von 1 dyn annimmt). Bei Kenntnis von D läßt sich die Kraft angeben, die notwendig ist, um die Fadenendpunkte mit einer Geschwindigkeit  $h \cdot$  relativ zueinander zu bewegen.  $K = B \cdot h$ .  $B =$  Formzähigkeitskonstante.  $B = \beta/Z$ , wobei  $\beta$  in einer polymerhomologen Reihe konstant ist. Die aus Messungen der Viscosität u. Strömungsdoppelbrechung folgenden Werte von B bzw.  $\beta$  ermöglichen eine Berechnung von  $q$ . (Helv. chim. Acta 29. 609—26. 30/4. 1946. Basel, Univ.) 257.400

**Werner Kuhn und Hans Kuhn, Modellmäßige Deutung der inneren Viscosität (der Formzähigkeit) von Fadenmolekeln.** II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Für ein Fadenmol., das nur eine Achse beschränkt freier Drehbarkeit hat, werden die energie-elast. Rückstellkraft u. die Spannungsrelaxation angegeben. Beide Größen hängen vom Ort, an dem sich die Achse beschränkter Drehbarkeit innerhalb des Mol. befindet, ab. — Bei einem Fadenmol., mit vielen Achsen beschränkter Drehbarkeit findet sich in Serie eine Vielzahl von Zusammenhaltsmechanismen mit unter sich verschied. elast. Konstanten u. unter sich verschied. Relaxationszeiten. Einem solchen Syst. können eine Härtekonstante u. eine Spannungsrelaxationszeit  $\tau$  zugeordnet werden. Aus elast. Härtekonstante u. Spannungsrelaxationszeit läßt sich die Formzähigkeit B des Fadens bestimmen, in Übereinstimmung mit dem auf anderem Weg in der I. Mitt. gefundenen Ergebnis. Die Makrokonstellationswechselzeit  $\Theta$  u. die Muldenwechselzeit  $\vartheta_{\mu}$  sind von der Viscosität des Einbettungsmediums abhängig.  $\tau$  ist in erster Näherung von der Viscosität des Einbettungsmediums unabhängig. (Helv. chim. Acta 29. 830—58. 15/6. 1946.) 257.400

**Werner Kuhn und Hans Kuhn, Statistische und energieelastische Rückstellkraft bei stark auf Dehnung beanspruchten Fadenmolekeln.** Bei einem aus vielen starren Fadenelementen bestehenden Mol. wird die statist. Rückstellkraft sehr groß, sobald die Fadenelemente prakt. vollständig gegeneinander ausgerichtet sind. Bei der Einw. von Kräften, die zu einer weitgehenden Ausrichtung der Fadenelemente ausreichen, muß neben den statist. Eigg. auch eine energieelast. Deformierbarkeit, also eine Änderung der Valenzwinkel u. Atomabstände, berücksichtigt werden. Am Beispiel der Paraffin-KW-stoffe wird gezeigt, daß sich diese Deformierbarkeit auf die Entropie der Fadenmoll. u. die statist. Rückstellkraft auswirkt; prakt. aber erst dann, wenn der Abstand  $h$  zwischen Fadenanfangs- u. -endpunkt Werte erreicht, die größer sind als ca. 95% der hydrodynam. Länge  $L$ , d. h. größer als 95% der Länge, die der Faden bei völliger Ausrichtung zu einer geraden Zickzackkette erhalten würde. Solange  $h$  kleiner als  $0,95 L$  bleibt, beschränkt sich die Rückstellkraft prakt. auf das Entropieglied. Bei stärkerer Dehnung ist neben der statist. eine energet. Rückstellkraft zu berücksichtigen. Bei Dehnungen über  $h = L$  hinaus wird die energet. Rückstellkraft rasch größer als die statistische. — Die mit der Dehnung verbundene Änderung der Gesamtenergie  $U$  nimmt proportional dem Quadrat der dehrenden Kraft  $K$ , die Größe  $T \cdot S$  (Entropieanteil der freien Energie) nur proportional dem Logarithmus von  $K$  zu. — Diese Zusammenhänge, d. h. die Abhängigkeit der Gesamtenergie  $U$ , der



Entropie  $S$ , der freien Energie  $F$  u. der Rückstellkraft  $K$  von  $h$ , wie sie sich unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Wahrscheinlichkeits- u. der energieelast. Effekte ergeben, werden im gesamten Existenzgebiet des Mol. (Dehnungsgrad Null bis zur Zerreißgrenze) durch Formeln beschrieben u. durch Kurven anschaulich gemacht. (Helv. chim. Acta 29. 1095—1115. 1/8. 1946. Basel, Univ.) 257.400

L. R. G. Treloar, *Die Struktur und Elastizität von Kautschuk*. Naturgummi besteht aus einer Anzahl Verb. von ganz verschied. chem. Konst., die unter n. Bedingungen nicht alle gummiähnliche Elastizität zeigen. Es wird untersucht, wie die Elastizität u. a. Eigg. eines Gummis mit der Art u. Anordnung der Moll. verbunden sind. Eine lange kettenartige Struktur mit einzelnen Bindungen ist charakterist. für alle Gummiarten. Das Mol.-Gew. ist sehr hoch (Naturgummi ca. 300). Die Kettenlänge beträgt ungefähr 20 C-Atome. Daneben ist eine große Variation anderer Merkmale des Mol. möglich: Doppelbindungen, Seitengruppen entlang der Kette, Kette nur aus C-Atomen oder z. B. S-Atome im Wechsel mit verschied. anderen Atomen. Die Tatsachen werden mit den Theorien von KUHN u. WALL verglichen. Die experimentellen Werte ergaben bei ein- u. zwei-dimensionaler Ausdehnung noch beträchtliche Abweichungen von der Theorie, deren Ursachen diskutiert werden. (Rep. Progr. Physics 9. 113—36. 1942/43.) 417.400

M. D. Stern und A. V. Tobolsky, *Spannung—Zeit—Temperatur—Beziehungen in Polysulfidkautschuken*. An Polysulfidkautschuken mit verschied. inneren Strukturen (hervorgehoben durch verschied. starkes Dehnen) wurden bei Temp. zwischen 35 u. 120° die kontinuierlichen u. intermittierenden Relaxationsspannungen sowie das Kriechen unter konstantem Druck gemessen. Aus den kontinuierlichen Spannungsrelaxationsmessungen folgte, daß die Kautschuke angenähert dem einfachen MAXWELLSchen Gesetz der Spannungsrelaxation folgen, welches besagt, daß ein definierter Bindungstyp in der Netzwerkstruktur für den Spannungsabfall verantwortlich ist. Die Aktivierungsenergie für den Relaxationsprozeß ist in allen untersuchten Polysulfidkautschuken nahezu die gleiche, woraus hervorgeht, daß in allen 8 untersuchten Proben derselbe Bindungstyp für das Relaxationsverh. verantwortlich ist. Im Gegensatz zu den KW-stoff-Kautschuken ist der Sauerstoff in den Polysulfidkautschuken nicht die Ursache der Hochtemperaturrelaxation; auch Erhitzen in Luft bei mäßigen Temp. für Zeiten, die vergleichbar sind mit der Relaxationszeit, bedingt keine Änderung in den physikal. Eigenschaften. Es werden verschied. Möglichkeiten betreffend den Mechanismus des Relaxationsprozesses u. den Bindungstyp besprochen. (J. chem. Physics 14. 93—100. Febr. 1946. Princeton, N. J., Frick Chemical Labor.) 110.400

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

Alexander Galat und Gertrude Eljon, *Reaktion von Amidin mit Aminin: Eine allgemeine Methode zur Acylierung*. Einfaches Verf. zur Acylierung von Aminin durch Verschmelzen (zwischen 60 u. 250°) der Hydrochloride oder Sulfate mit geeigneten Säureamidin. Ausgezeichnete Ausbeuten. Anwendbar auf empfindliche Verbindungen. — *N-Methylacetamid*, aus Methylaminhydrochlorid mit Acetamid, F. 202—206°. — *N-Acetyl- $\alpha$ -naphthylamin*, aus dem  $\alpha$ -Naphthylaminhydrochlorid mit Acetamid, Aufarbeitung mit heißem W., Krystalle aus A., F. 132°. — Weiterhin acyliert: *Äthylamin, Propylamin, Glycin, Anilin, Aminophenol, Toluidine, Benzylamin, Phenyläthylamin, Benzidin*. Guanidin reagiert nicht. An Säureamidinen kamen zur Anwendung: *Carbamid, Formamid, Acetamid, Propionamid, Isobutyramid u. Benzamid*. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1566—67. Aug. 1943. New York, N. Y., Denver Chemical Manufacturing Co.) 255.420

Reynold C. Fuson, Charles C. Price, Robert A. Bauman, Orville H. Bullitt jr., William R. Hatchard und Everett W. Maynert, *Levinstein-Senfgas*. I. Mitt. *2-Halogenalkylsulfenylhalogenide*. Es wird angenommen, daß bei der Herst. von Lost durch Kondensation von Äthylen mit  $\text{SCl}_2$  (LEVINSTEIN-Prozeß) sich 2-Chloräthylsulfenylchlorid (I) der Formel  $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{Cl}$  als Zwischenprod. bildet. Diese Verb. läßt sich durch Einw. von  $\text{Cl}_2$  auf Bis-[2-chloräthyl]-disulfid (II) gewinnen u. in reiner Form isolieren. Erwartungsgemäß geht I mit Äthylen in Lost über. Auch mit andern Olefinen sowie mit Verb., die eine akt. Methylengruppe aufweisen (Aceton, Piperazin), läßt sich I kondensieren. Ähnlich wie I kann 2-Chloräthylsulfenylbromid hergestellt u. umgesetzt werden.

Versuche: *2-Chloräthylsulfenylchlorid* (I),  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{S}$ , durch Chlorieren von Bis-[2-chloräthyl]-disulfid (II) in Ggw. von  $\text{CCl}_4$ , orangefarbige Fl. von unangenehmem Geruch,  $K_{p,15}$  47—47,5°,  $n_D^{20}$  = 1,5290. (Wird durch W. oder wss. KJ wieder in II, farbloses Öl, F. 1°,  $K_{p,2}$  83—88°,  $n_D^{20}$  = 1,5656, übergeführt u. mit verd.  $\text{HNO}_3$  zu 2-Chloräthansulfonsäure oxydiert.) — *Chlorbis-[2-chloräthyl]-disulfid*,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_3\text{S}_2$ , bei der vorigen Rk., gelbe Fl. von unangenehmem Geruch,  $n_D^{21,8}$  = 1,5768. — *Bis-[2-chloräthyl]-sulfid*, aus I

u. Äthylen in Ggw. von  $\text{CCl}_4$ , Kp.<sub>1</sub> 54—55°,  $n_D^{20} = 1,5281$ . — 2-Chlorcyclohexyl-2-chloräthylsulfid, aus I u. Cyclohexen in Ggw. von  $\text{CCl}_4$ , Kp.<sub>c.</sub> 84—86°. — 2-Chlorvinyl-2-chloräthylsulfid,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{S}$ , aus I u. Acetylen in Ggw. von Äthylacetat, F. —24°, Kp.<sub>0,15</sub> 30°, Kp.<sub>0,75</sub> 46°,  $n_D^{20} = 1,5480$ . — 2-Chlorvinyl-2-chloräthylsulfon,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$ , durch Oxydation des vorigen, weiße Plättchen aus PAe., F. 37,5—38°. — Acetonyl-2-chloräthylsulfid, aus I u. Aceton, Kp.<sub>0,75</sub> 76—85° (Semicarbazon,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ON}_3\text{ClS}$ , F. 145—146°). — *N,N*-Bis-[2-chloräthylthio]-piperazin,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{S}_2$ , aus I u. Piperazin, weiße Nadeln aus A., F. 117—118°. — 2-Chloräthylsulfenylbromid, durch Bromieren von II in Ggw. von  $\text{CCl}_4$ , rote zersetzliche Flüssigkeit. — 2-Bromcyclohexyl-2-chloräthylsulfid, aus dem vorigen u. Cyclohexen in Ggw. von  $\text{CCl}_4$ , hellgelbe zersetzliche Flüssigkeit. (J. org. Chemistry 11. 469—74. Sept. 1946. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) 132.511

Reynold C. Fuson, Charles C. Price und Donald M. Burness, *Levinstein-Senfgas*. II. Mitt. Die Anlagerung von 2-Chloräthylsulfenylchlorid an Propylen. (I. vgl. vorst. Ref.) Während man erwarten sollte, daß bei der Anlagerung von 2-Chloräthylsulfenylchlorid (vgl. vorst. Ref.) an Propylen sich das 2-Chloräthyl-2-chlorisopropylsulfid bildet, verläuft die Rk. in Wirklichkeit so, daß das 2-Chloräthyl-2-chlor-n-propylsulfid entsteht. Der Beweis dafür wird dadurch erbracht, daß das Sulfid zum Sulfon oxydiert, dieses enthalogeniert u. das ungesätt. Prod. hydriert wird. Das dabei erhaltene Sulfon schmilzt bei 24—25° u. gibt mit dem bei —9° bis —6° schmelzenden Äthylisopropylsulfon eine Depression bis auf 8—14°. Es muß also das Äthyl-n-propylsulfon sein, woraus die n. Struktur des Sulfids zu folgern ist. — Wenn Äthyl-2-oxyisopropylsulfid mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{SOCl}_2$  behandelt wird, findet nicht nur Ersatz der OH-Gruppe durch Cl, sondern gleichzeitig Umlagerung in die n-Verb. statt. Das ergibt sich daraus, daß das gebildete Prod. mit demjenigen ident. ist, welches aus Äthyl-2-oxy-n-propylsulfid bei der gleichen Behandlung entsteht, u. daß die eben erwähnte Reaktionsfolge (Oxydation, Enthalogenierung u. Hydrierung) ebenfalls zum Äthyl-n-propylsulfon führt. — Auch die Einw. von  $\text{SOCl}_2$  auf Propylen liefert Bis-[2-chlor-n-propyl]-sulfid, denn aus diesem ist ein Sulfon erhältlich, das mit dem bereits bekannten Bis-n-propylsulfon ident. ist. — Zur Erklärung für die Umlagerung der Isopropyl- in die n-Propylderivv. beim Ersatz des OH durch Cl nehmen die Vff. an, daß sich intermediär eine cycl. Sulfoniumverb. bildet, die durch Cl aufgespalten wird.

Versuche: 2-Chloräthyl-2-chlor-n-propylsulfid,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{S}$ , aus 2-Chloräthylsulfenylchlorid u. Propylen in Ggw. von  $\text{CCl}_4$  oder durch Behandeln von 2-Oxyäthyl-2-oxyisopropylsulfid (Kp.<sub>0,05</sub> 110—116°,  $n_D^{20} = 1,5103$ , erhältlich aus 1-Oxy-2-mercaptoäthan u. Allylalkohol in Ggw. von S) mit konz.  $\text{HCl}$ , Kp.<sub>0,4</sub> 53—56°, Kp.<sub>6</sub> 89—92° (2.4.6-Tri-bromphenolat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_6\text{S}$ , F. 133,5—135°). — 2-Chloräthyl-2-chlor-n-propylsulfon,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$ , durch Oxydation des vorigen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Ggw. von Eisessig, F. 21—25°, Kp.<sub>0,1</sub> 117—119°,  $n_D^{20} = 1,4983$ . — Vinyl- $\Delta^1$ -propenylsulfon, durch Entchlorierung des vorigen mit Triäthylamin in Ggw. von Bzl., gelb,  $n_D^{20} = 1,4867$ . — Äthyl-n-propylsulfon,  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ , durch Hydrierung des vorigen in Ggw. von RANEY-Ni u. A., weiße Nadeln, F. 24—25°,  $n_D^{30} = 1,4460$ . Die Mischung mit Äthylisopropylsulfon schmilzt bei 8—14°. — Äthyl-2-oxyisopropylsulfid,  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ , durch 70std. Erhitzen von Äthylmercaptan mit Allylalkohol in einer Stahlbombe in Ggw. von S auf 120°, Kp.<sub>17</sub> 80—90°,  $n_D^{20} = 1,4777$  ( $\alpha$ -Naphthylurethan,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NS}$ , F. 66,5—68°). — Äthyl-2-oxy-n-propylsulfid,  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ , durch Red. von Äthylacetonysulfid mit Al-Isopropylat u. Isopropylalkohol, Öl, Kp.<sub>15</sub> 76,5°,  $n_D^{20} = 1,4734$  ( $\alpha$ -Naphthylurethan,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NS}$ , F. 85,5—86°). — Äthyl-2-chlor-n-propylsulfid, durch Behandlung des vorigen oder vorvorigen mit konz.  $\text{HCl}$  oder mit  $\text{SOCl}_2$ , orangefelbes Öl,  $n_D^{20} = 1,4780$ ; daraus Äthyl-2-chlor-n-propylsulfon, Kp.<sub>0,12-0,2</sub> 88,5 bis 92,5°,  $n_D^{20} = 1,4752$ ; daraus Äthyl-n-propylsulfon, F. 24—25° (vgl. oben). — Bis-[2-chlor-n-propyl]-sulfon,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$ , durch Oxydation von Bis-[2-chlor-n-propyl]-sulfid (Kp.<sub>13</sub> 107 bis 109,5°) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , F. 56—56,5°; daraus Bis-[ $\Delta^1$ -propenyl]-sulfon, farbloses Öl, Kp.<sub>0,7</sub> 97,5—100°,  $n_D^{20} = 1,4852$ ; daraus Bis-[n-propyl]-sulfon,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ , F. 29,5—30,5°,  $n_D^{30} = 1,4456$ . (J. org. Chemistry 11. 475—81. Sept. 1946.) 132.511

Reynold C. Fuson und William E. Parham, *Levinstein-Senfgas*. III. Mitt. Die Struktur des Monochlorierungsproduktes des Senfgases. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Chlorierung von Lost führt zu 2-Chloräthyl-2-chlorvinylsulfid, u. zwar über die Zwischenstufe des 2-Chloräthyl-1.2-dichloräthylsulfids (I). Auch bei der Einw. von 2-Chloräthylsulfenylchlorid auf Lost entsteht intermediär I neben 2-Chloräthylmercaptan. Durch Abspaltung von  $\text{HCl}$  geht I spontan in 2-Chloräthyl-2-chlorvinylsulfid über, während das Mercaptan sich mit einem weiteren Mol. des Sulfenylchlorids zu Bis-[2-chloräthyl]-disulfid umsetzt. — Für das Trichlorid I käme gegebenenfalls auch die Struktur eines 2-Chloräthyl-2.2-dichloräthylsulfids (II) in Betracht. Um festzustellen, ob es sich bei dem oben genannten Rkk. auftretenden Prod. um I oder II handelt, wurde II auf anderem Wege synthetisiert, näm-



lich durch Kondensation von 2-Oxyäthylmercaptan mit Vinylidenchlorid u. Ersatz der OH-Gruppe des gebildeten 2-Oxyäthyl-2.2-dichloräthylsulfids durch Cl mit SOCl<sub>2</sub>. Die Struktur des so gewonnenen II wurde folgendermaßen bewiesen: Durch W. wurde II zu [2-Oxyäthylthio]-acetaldehyd hydrolysiert u. von dem Aldehyd das 2.4-Dinitrophenylhydrazon hergestellt. Andererseits wurde Chloracetal mit Na-[2-Oxyäthyl]-mercaptid zu [2-Oxyäthylthio]-acetal kondensiert u. dieses ebenfalls in sein 2.4-Dinitrophenylhydrazon umgewandelt. Beide Hydrazone sind ident. miteinander. — Das erhaltene II spaltet weder spontan noch durch Einw. von Triäthylamin HCl ab. Nur aus dem durch Oxydation von II entstehenden Sulfon läßt sich HCl eliminieren. Aus dieser Beständigkeit von II folgt, daß das leicht zersetzliche Chlorierungsprod. von Lost nicht die gleiche Konst. haben kann, sondern daß ihm die Formel I zukommen muß.

Versuche: 2-Chloräthyl-2-chlorvinylsulfid, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>S, aus 2-Chloräthylsulfenylchlorid u. Bis-[2-chloräthyl]-sulfid neben Bis-[2-chloräthyl]-disulfid, Fl., n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5458, färbt sich mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rot. — 2-Chloräthyl-2.2-dichloräthylsulfid (II), C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>S, durch 21std. Bestrahlung eines Gemisches von 2-Oxyäthylmercaptan u. Vinylidenchlorid mit UV-Licht bei 40—45° in Ggw. von Benzoylperoxyd u. 2std. Behandlung des gebildeten 2-Oxyäthyl-2.2-dichloräthylsulfids mit SOCl<sub>2</sub> in Ggw. von Chlf., Fl., Kp.<sub>0,05</sub> 68—69°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5380 (Morpholyldithiocarbamat, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ONCl<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, F. 77—80°). — [2-Oxyäthylthio]-acetaldehyd, durch 7tägige Behandlung von II mit W. bei Zimmertemp., hellgelbes Öl, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5050 (2.4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>S, F. 74—75°). — [2-Oxyäthylthio]-acetal, aus Chloracetal u. 2-Oxyäthylmercaptan in Ggw. von Na-Äthylat, orange-farbiges Öl (2.4-Dinitrophenylhydrazon, F. 74—75°; keine Depression mit dem vorigen Phenylhydrazon). — 2-Chloräthyl-2.2-dichloräthylsulfon, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>S, durch Oxydation von II mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Ggw. von Eisessig, weiße Nadeln aus A., F. 73—74°. — 2-Chloräthyl-2-chlorvinylsulfon, durch Enthalo-genierung des vorigen mit Triäthylamin, weiße Platten aus PAe., F. 38—39°. (J. org. Chemistry 11. 482—86. Sept. 1946.) 132.511

Reynold C. Fuson, Charles C. Price, Donald M. Burness, Robert E. Foster, William R. Hat-  
 chard und Robert D. Lipscomb, *Levinstein-Senfgas*. IV. Mitt. Die Bis-[2-chloräthyl]-poly-  
 sulfide. (III. vgl. vorst. Ref.) Von den Polysulfiden von Lost wurde das Disulfid (I) u.  
 Trisulfid (II) synthetisiert, während das Pentasulfid (III) u. die höheren Polysulfide durch  
 Schwefeln von II oder III mit S oder Dimethyltetrasulfid hergestellt wurden. Die höheren  
 Sulfide geben leicht S ab. Andererseits sind II u. III in stande, S zu lösen. Bemerkenswert  
 ist die Beständigkeit von III. Es wird von feuchtem NH<sub>3</sub> nicht angegriffen; erst in Ggw.  
 von Cellosolve oder Ae. geht es dabei unter S-Abgabe in II über. Beim Kochen mit Aceton  
 wird es in das Tetrasulfid, beim Behandeln mit Dampf in II umgewandelt. Letzteres sowie  
 I werden bei Zimmertemp. durch W. fast gar nicht verseift. Zur Identifizierung von I  
 wurde das Cl-Atom durch die Reste von Thio-salicylsäure, Morpholyldithiocarbaminsäure  
 u. Piperidin ersetzt. — Die Vff. vertreten die Auffassung, daß I u. II die Struktur —S—  
 S  
 bzw. —S.S.S— aufweisen, während III die Struktur —S.S.S— besitzt.



Versuche: Bis-[2-chloräthyl]-disulfid (I), durch Oxydation von 2-Oxyäthyl-  
 mercaptan mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 50—60°. Erhitzen des gebildeten Bis-[2-oxyäthyl]-disulfids mit  
 konz. HCl, Kp.<sub>0,04</sub> 97—98°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5656. — Bis-[2-chloräthyl]-trisulfid (II), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  
 durch Einw. von Na<sub>2</sub>S<sub>3</sub> auf Äthylchlorhydrin u. Behandeln des entstandenen Bis-[2-oxy-  
 äthyl]-trisulfids mit SOCl<sub>2</sub> in Ggw. von Chlf., weiße Krystalle, F. 30,5—31,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> =  
 1,6110. — Bis-[2-chloräthyl]-pentasulfid (III), C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, durch 11tägiges Rühren von  
 Lost mit W. u. Behandeln des nicht verseiften Rückstandes mit Cellosolve oder durch  
 vielt. Erhitzen von I oder II mit S auf 115—150° oder durch mehrstd. Erwärmen von  
 II mit Dimethyltetrasulfid der Formel (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (Kp.<sub>1,5</sub> 68—70°, D<sub>4</sub><sup>15</sup> = 1,3008, n<sub>D</sub><sup>20</sup> =  
 1,6621, erhältlich aus Methylmercaptan, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. S in Ggw. von CS<sub>2</sub>), bernsteinfarbiges Öl,  
 D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,5013, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,6853. — Bis-[2-chloräthyl]-heptasulfid, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, durch Erhitzen  
 von III mit Dimethyltetrasulfid, braune, viscose, schwefelabgebende Flüssigkeit. — Bis-  
 [2-chloräthyl]-dodekasulfid, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>12</sub>, durch 3tägiges Erhitzen von III mit S auf 110°,  
 rotes, viscoses Öl. — Bis-[2-chloräthyl]-undekasulfid, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>11</sub>, Nebenprod. bei der  
 Herst. von III aus Lost, dunkles, viscoses, schwefelabgebendes Öl. — Bis-[2-chloräthyl]-  
 tetrasulfid, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, durch 4tägiges Kochen von III mit Aceton, Öl, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,6545. —  
 Bis-[2-thio-salicyläthyl]-disulfid, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, aus I u. Thio-salicylsäure in Ggw. von NaOH,  
 F. 185—186°. — Bis-[2-morpholyldithiocarbamyläthyl]-disulfid, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, aus I u.  
 K-Morpholyldithiocarbamat, Nadeln aus A., F. 109—110°. — Bis-[2-N-piperidyläthyl]-  
 disulfid aus I u. Piperidin, Öl, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5478 (Dihydrochlorid, C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 236°).  
 (J. org. Chemistry 11. 487—98. Sept. 1946.) 132.511

Reynold C. Fuson, Donald M. Burness, Robert E. Foster und Robert D. Lipscomb, *Levinstein-Senfgas*. V. Mitt. *Die Einwirkung von Chlor und Schwefelchloriden auf Bis-[2-chloräthyl]-polysulfide*. (IV. vgl. vorst. Ref.) 2-Chloräthylsulfenylchlorid (I) entsteht aus Cl<sub>2</sub> u. Bis-[2-chloräthyl]-disulfid (II). Läßt man Cl<sub>2</sub> auf Bis-[2-chloräthyl]-trisulfid (III) einwirken, so erhält man ein Gemisch von I u. 2-Chloräthylthiochlorid, Cl·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·S<sub>2</sub>·Cl. Wendet man 2Cl<sub>2</sub> an, so besteht das Reaktionsprod. aus 2 Mol I u. 1 Mol SCl<sub>2</sub>. Bei gleichzeitigem Einleiten von Cl<sub>2</sub> u. Propylen in eine Lsg. von III in CCl<sub>4</sub> wird ein Gemisch von 2-Chloräthyl-2-chlor-*n*-propylsulfid, Kp.<sub>2</sub> 69,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5157, u. 2-Chloräthyl-2-chlor-*n*-propyl-disulfid, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 74—74,5°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5518, gebildet. — Die Einw. von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf II ergibt I. Bei gleichzeitigem Einleiten von Cyclohexen wird II in 2-Chlorcyclohexyl-2-chloräthylsulfid, Kp.<sub>1</sub> 104—108°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5490, u. Bis-[2-chlorcyclohexyl]-trisulfid, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, braunes, HCl-abgebendes Öl, übergeführt. Auf III wirkt S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nicht spaltend, sondern sulfidierend ein. Es entsteht u. a. Bis-[2-chloräthyl]-pentasulfid. — Unter dem Einfl. von SCl<sub>2</sub> auf III wird I erhalten. — Aus Bis-[2-chloräthyl]-pentasulfid u. Cl<sub>2</sub> oder SCl<sub>2</sub> läßt sich I neben anderen Prodd. gewinnen. — Die leichte Spaltbarkeit von II durch Cl<sub>2</sub> u. S-Chloride erklärt dessen Abwesenheit unter den Reaktionsprodd. des LEVINSTEIN-Prozesses. (J. org. Chemistry 11. 499—503. Sept. 1946.) 132.511

Reynold C. Fuson, Robert E. Foster und Robert D. Lipscomb, *Levinstein-Senfgas*. VI. Mitt. *Die Art der Entstehung*. (V. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf ein Gemisch von Äthylen u. Cyclohexen entsteht ein Gemisch von Sulfid, 2-Chlorcyclohexyl-2-chloräthylsulfid, Kp.<sub>1,95</sub> 115—118°, u. Bis-[2-chlorcyclohexyl]-sulfid. Die Vff. schließen daraus, daß beim LEVINSTEIN-Prozeß 2 Moll. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sich zu 1 Mol. SCl<sub>2</sub> u. 1 Mol. S<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> zers., von denen SCl<sub>2</sub> mit 2 Moll. Äthylen unter Bldg. von Lost reagiert, während S<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> sich mit 2 Moll. Äthylen zu Bis-[2-chloräthyl]-trisulfid umsetzt. — Wird der LEVINSTEIN-Prozeß, wie üblich, bei 85° ausgeführt, so besteht das Reaktionsprod. zu 70% aus Lost u. zu 30% aus Trisulfid u. höheren Sulfiden. Bei Steigerung der Temp. auf 60° steigt die Ausbeute an Lost auf 80%. Dabei zers. sich aber die aus dem Trisulfid gebildeten höheren Sulfide unter Abspaltung von S. Bei 20° beträgt die Ausbeute an Lost nur 61%; die restlichen 39% enthalten in der Hauptsache Pentasulfid. Bei 12° sinkt die Ausbeute an Lost auf 34,3%. Unter den Polysulfiden konnten u. a. Bis-[2-chloräthyl]-hexasulfid u. Bis-[2-chloräthyl]-tridekasulfid, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>13</sub>, nachgewiesen werden. (J. org. Chemistry 11. 504—09. Sept. 1946.) 132.511

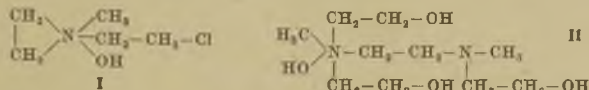
Reynold C. Fuson, Robert D. Lipscomb, Blaine C. McKusick und Lester J. Reed, *Thermische Umwandlung von Senfgas in 1,2-Bis-(2-chloräthylthio)-äthan und Bis-[2-(2-chloräthylthio)-äthyl]-sulfid*. Bei dreitägigem Erhitzen von Lost auf 137—145° in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre entsteht ein Gemisch, in dem folgende Verbb. nachweisbar sind: 84,5% Lost, gemischt mit etwas *p*-Dithian, 2,3% Äthylenchlorid, 0,6% Polyäthylensulfid, 6,5% gasförmige Prodd., 2,7% 1,2-Bis-(2-chloräthylthio)-äthan, dessen Disulfon bei 205—206° schmilzt, u. 1,5% Bis-[2-(2-chloräthylthio)-äthyl]-sulfid vom F. 72—75°. Nach einer von anderer Seite ausgesprochenen Auffassung sind Äthylenchlorid u. *p*-Dithian als Endprodd., 1,2-Bis-(2-chloräthylthio)-äthan als Zwischenprod. der Pyrolyse von Lost aufzufassen. — Durch Kochen von Äthylenbromid mit Na<sub>2</sub>S u. Erhitzen des gebildeten Polyäthylensulfids auf 130° in Ggw. von Äthylenbromid u. Phenol wird *p*-Dithian vom F. 111—111,5° erhalten. (J. org. Chemistry 11. 513—17. Sept. 1946. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) 132.511

Reynold C. Fuson und J. Benjamin Ziegler jr., *2-Chloräthyl-2-oxyäthylsulfid*. Bei 8std. Bestrahlen eines Gemisches von 2-Oxyäthylmercaptan u. Vinylchlorid mit UV-Licht bei —30° in Ggw. von Benzoylperoxyd entsteht 2-Chloräthyl-2-oxyäthylsulfid (I), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OClS, Kp.<sub>0,6</sub> 100°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5188. Es zers. sich bei Zimmertemp., was daraus zu sehen ist, daß der Wert für n<sub>D</sub><sup>20</sup> allmählich auf 1,5600 steigt. — Durch 1std. Kochen mit konz. HCl geht I in Lost über. — Mit Chloramin-T bildet I ein dimorphes *p*-Toluolsulfilimin, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NCIS, F. 122,5—123° bzw. F. 137—138°. — Das Morpholyldithiocarbamat von I, lange Nadeln aus A., F. 128,5—129°, gibt mit dem aus Lost erhältlichen Prod. keine F.-Depression. Daneben erhält man aber noch ein zweites Erzeugnis der Formel C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS<sub>3</sub>, weiße Blättchen aus A., F. 66—67°. — Das  $\alpha$ -Naphthylurethan von I, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NCIS, kryst. aus PAe. in weißen Nadeln, F. 96,5—97,5°. — Bei 1std. Kochen von I mit alkoh. NaOH entsteht ein Gemisch von 2-Äthoxyäthyl-2-oxyäthylsulfid, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S, Kp.<sub>1,15</sub> 100°, n<sub>D</sub><sup>16</sup> = 1,4800, u. 1,4-Thiozan, Kp.<sub>22</sub> 45—55°, n<sub>D</sub><sup>16</sup> = 1,4865. Letzteres bildet mit Chloramin-T 1,4-Thiozan-*p*-toluolsulfilimin, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>, F. 147,5—148,5°. (J. org. Chemistry 11. 510—12. Sept. 1946. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) 132.511

Calvin Golumbic, Joseph S. Fruton und Max Bergmann, *Chemische Reaktionen der Stickstoffsenfgase*. I. Mitt. *Die Umwandlungen des Methyl-bis- $\beta$ -chloräthyl]-amins in Wasser*. Die nachstehend angegebenen Verbb. wurden in Form ihrer Pikrylsulfonate aus



den Reaktionsgemischen abgeschieden. — Bei der Hydrolyse von *Methyl-bis-[-β-chlor-äthyl]-amin* (Pikrylsulfonat, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NCl<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S, F. 145—148°) mit NaHCO<sub>3</sub> entsteht *1-Methyl-1-[-β-chloräthyl]-äthylenimmoniumhydroxyd* der Formel I (Pikrylsulfonat, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NCl·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S). Führt man die Hydrolyse mit NaOH aus, so bilden sich größere Mengen *N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-[-β-chloräthyl]-piperaziniumdihydroxyd* (Dipikrylsulfonat, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S) u. *Methyl-β-chloräthyl-β-oxyäthylamin* (Pikrylsulfonat, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>ONCl·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S, F. 142—144°). Aus dem letzteren erhält man durch weiteres Fortschreiten der Hydrolyse *1-Methyl-1-[-β-oxyäthyl]-äthylenimmoniumhydroxyd* (Pikrylsulfonat, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>ON·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S, Zers. bei 220°) bzw. *N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-[-β-oxyäthyl]-piperaziniumdihydroxyd* (Dipikrylsulfonat, C<sub>10</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S). Die Endprod. der Hydrolyse sind *Methyldiäthanolamin* (Pikrylsulfonat, C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S, F. 182 bis 183°) bzw. *N,N'-Dimethyl-N,N',N'-tri-[-β-oxyäthyl]-äthylendiaminmonohydroxyd* der Formel II (Dipikrylsulfonat, C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S, F. 205—207°). — Die Giftigkeit der



Verbb. nimmt mit dem Ersatz von Cl durch OH ab. (J. org. Chemistry 11. 518—35. Sept. 1946. New York, N. Y., Rockefeller Inst. for Med. Res.) 132.559

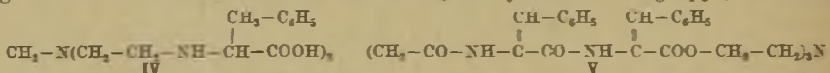
**Calvin Golumbic und Max Bergmann**, *Chemische Reaktionen der Stickstoffsensgase*. II. Mitt. Die Zusammensetzung von alten, nichtgepufferten Lösungen von *Methyl-bis-[-β-chlor-äthyl]-amin*. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach 48std. Stehenlassen einer 1%ig. Lsg. von *Methyl-bis-[-β-chloräthyl]-amin* (I) bei 25° wird mit HCl angesäuert u. mit Pikrylsulfonsäure versetzt. Bei 4° kryst. nach einiger Zeit das Dipikrylsulfonat des *N,N'-Dimethyl-N,N'-bis-[-β-chloräthyl]-piperaziniumdihydroxyds* aus. Es schmilzt nicht bis 250° u. reagiert nicht mit Thiosulfat. Ausbeute 30%. — Das Filtrat wird konz. u. auf 4° abgekühlt. Dabei scheidet sich das Pikrylsulfonat des *Methyl-β-chloräthyl-β-oxyäthylamins* ab. Es schmilzt bei 141—143° u. läßt sich mit Thiosulfat titrieren. Ausbeute 37%. — Das Filtrat wird wiederum konz. u. auf 4° abgekühlt. Man erhält das Pikrylsulfonat des unveränderten I. Es schmilzt bei 144—146° u. läßt sich mit Thiosulfat titrieren. Ausbeute 10%. — Aus der Mutterlauge kann eine geringe Menge (1%) *Methyldiäthanolaminpikrylsulfonat*, F. 177 bis 180°, isoliert werden, das nicht mit Thiosulfat reagiert. — Wird die Hydrolyse in Ggw. von NaCl ausgeführt, so werden ähnliche Ergebnisse erhalten, doch ist die Ausbeute an dem dimeren Prod. niedriger u. die an dem Chlorhydrin höher. — Die Fraktionierung kann auch mit Pikrinsäure vorgenommen werden. Die Fraktionen bestehen dann aus dem Pikrat des Dimeren (F. 183—187°; F. des reinen Prod. 201—203°), dem des I (F. 120 bis 124°; F. des reinen Prod. 129—131°) u. dem des Chlorhydrins (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>ONCl·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, F. 70—73°). (J. org. Chemistry 11. 536—42. Sept. 1946.) 132.559

**Joseph S. Fruton und Max Bergmann**, *Chemische Reaktionen der Stickstoffsensgase*. III. Mitt. Die Umwandlungen des *Äthyl-bis-[-β-chloräthyl]-amins* in Wasser. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Hydrolyse von *Äthyl-bis-[-β-chloräthyl]-amin* (Buntesalz, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N·Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) mit NaOH führt nach 30 Min. zum *1-Äthyl-1-[-β-chloräthyl]-äthylenimmoniumhydroxyd* (Pikrylsulfonat, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NCl·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S). Nach 48 Stdn. ist das *Äthyl-β-chlor-äthyl-β-oxyäthylamin* (Pikrylsulfonat, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>ONCl·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S, F. 110—111°) entstanden. Dieses geht in das *1-Äthyl-1-[-β-oxyäthyl]-äthylenimmoniumhydroxyd* (Pikrylsulfonat, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>ON·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S) über. Das Endprod. der Hydrolyse ist das *Äthyläthanolamin*. — Die Hydrolyse mit NaHCO<sub>3</sub> verläuft in ähnlicher Weise. Die Pikrylsulfonate wurden mit Thiosulfat titriert. Die Bldg. von dimeren Prodd., die bei der Hydrolyse des Methyl-bis-[-β-chloräthyl]-amins beobachtet wurde (vgl. vorst. Ref.), findet im vorliegenden Falle nicht statt. (J. org. Chemistry 11. 543—49. Sept. 1946.) 132.559

**Calvin Golumbic, Mark A. Stahmann und Max Bergmann**, *Chemische Reaktionen der Stickstoffsensgase*. IV. Mitt. Die Umwandlungen des *Tris-[-β-chloräthyl]-amins* in Wasser. (III. vgl. vorst. Ref.) Die Hydrolyse von *Tris-[-β-chloräthyl]-amin* (Pikrylsulfonat, F. 180 bis 182°; Buntesalz, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N·Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>6</sub>·4,5H<sub>2</sub>O) mit NaOH oder NaHCO<sub>3</sub> führt, vermutlich über das nicht isolierte *1.1-Bis-[-β-chloräthyl]-äthylenimmoniumhydroxyd*, bereits nach 15 Min. zum *Bis-[-β-chloräthyl]-β-oxyäthylamin* (Pikrylsulfonat, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ONCl<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S, F. 127—129°) u. dann über das *1-[-β-chloräthyl]-1-[-β-oxyäthyl]-äthylenimmoniumhydroxyd* (Pikrylsulfonat, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ONCl·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S, F. 135—136°) zum *β-Chloräthyl-bis-[-β-oxyäthyl]-amin* (Pikrylsulfonat, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S, F. 170—171°). Daneben entsteht eine geringe Menge *N,N'-Bis-[-β-chloräthyl]-N,N'-bis-[-β-oxyäthyl]-piperaziniumdihydroxyd* (Dipikrylsulfonat, C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S). Bei der weiteren Hydrolyse erhält man

1.1-Bis-[ $\beta$ -oxyäthyl]-äthylenimmoniumhydroxyd (Pikrylsulfonat,  $C_6H_4O_2N \cdot C_6H_2O_9N_3S$ ) u. nach 24 Stdn. als Endprod. der Hydrolyse Triäthanolamin (Pikrylsulfonat,  $C_6H_4O_2N \cdot C_6H_9O_9N_3S$ , F. 187—189°). Die Pikrylsulfonate, außer denen der dimeren Verb. u. des Triäthanolamins, ließen sich mit Thiosulfat titrieren. — Zur Best. der Giftigkeit wurden die Pikrylsulfonate in Chloride bzw. Hydrochloride umgewandelt. Die Werte für  $LD_{50}$  betragen bei den Zwischenprod. 1,5—16 mg je kg Maus. (J. org. Chemistry 11. 550—58. Sept. 1946.) 132.559

Joseph S. Fruton, William H. Stein und Max Bergmann, *Chemische Reaktionen der Stickstoffsenfgase*. V. Mitt. *Die Reaktionen der Stickstoffsenfgase mit Proteinbestandteilen*. (IV. vgl. vorst. Ref.) Bei 20std. Einw. von Methyl-bis-[ $\beta$ -chloräthyl]-amin (I), Äthyl-bis-[ $\beta$ -chloräthyl]-amin (II) u. Tris-[ $\beta$ -chloräthyl]-amin (III) auf Aminosäuren (Glycin, l-Alanin, l-Serin, dl-Threonin, l-Glutaminsäure, l-Arginin, l-Lysin, l-Histidin, l-Phenylalanin, dl-Methionin, l-Tryptophan,  $\beta$ -Alanin, l-Tyrosinamidacetat, Benzoyl-l-lysinamid, Glycylglycin, l-Leucylglycin u. l-Leucylglycylglycin) sowie von I auf Proteine (Eialbumin u. Gelatine) bei 25° u. einem  $pH$ -Wert von 8 (in einigen Fällen von 9,5) zeigte sich folgendes: Am reaktionsfähigsten ist II, dann folgt III u. schließlich I. Die  $\alpha$ -Aminogruppe der Aminosäuren reagiert schneller als eine  $\beta$ -Aminogruppe. Eine Sonderstellung nimmt das Histidin ein, bei dem die Imidazolgruppe (auch bei der acetylierten Verb.) die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit zeigt wie eine  $\alpha$ -Aminogruppe. Die Umsetzungen wurden durch Best. des Aminostickstoffs kontrolliert. — Offenbar verlaufen die Rkk. in der Weise, daß die bei der Hydrolyse von I, II u. III entstehenden quartären Immoniumverb. (vgl. vorst. Ref.) durch die Aminosäuren aufgespalten werden. Die bei der Hydrolyse sonst auftretenden OH-Gruppen werden dann also (über die Aminogruppen) durch Aminosäurereste ersetzt. Bei der Einw. von I auf Phenylalanin wurde das Endreaktionsprod. Methyl-bis-[ $\beta$ -( $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -carboxyäthyl)-aminoäthyl]-amin der Formel IV,  $C_{23}H_{31}O_4N_3 \cdot 0,5 H_2O$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +29,8^\circ$  (in HCl) isoliert u. analysiert. — Die Carboxylgruppen der Aminosäuren reagieren nicht mit I u. II. Nur mit III findet (bei acylierter Aminogruppe) Veresterung



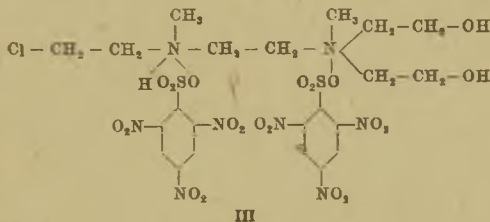
statt. Isoliert wurden folgende Triacylderivv. des Triäthanolamins: Tri-[ $\beta$ -(acetyldehydrophenylalanyl)-äthyl]-amin,  $C_{29}H_{42}O_6N_3$ , F. 179—180°, u. Tri-[ $\beta$ -(acetyldehydrophenylalanyldehydrophenylalanyl)-äthyl]-amin der Formel V,  $C_{68}H_{63}O_{12}N_7$ , F. 120—130°. (J. org. Chemistry 11. 559—70. Sept. 1946.) 132.559

Joseph S. Fruton, William H. Stein, Mark A. Stahmann und Calvin Columbie, *Chemische Reaktionen der Stickstoffsenfgase*. VI. Mitt. *Die Reaktionen der Stickstoffsenfgase mit chemischen Verbindungen von biologischem Interesse*. (V. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von Methyl-bis-[ $\beta$ -chloräthyl]-amin (I), Äthyl-bis-[ $\beta$ -chloräthyl]-amin (II) u. Tris-[ $\beta$ -chloräthyl]-amin (III) auf l-Prolin, Pyridin, Nicotinsäure, Nicotinsäureamid, Pyridoxin, 2-Thiopyridin, Piperidin, Adenosin, Thiamin, Imidazol, Hippursäure, Essigsäure, Carbobenzoxyl-glutaminsäure, Carbobenzoxyl-aspartinsäure, Carbobenzoxyl-dl-methionin, Thiodiglykol, Triäthanolamin, Methyläthanolamin u. Äthyläthanolamin wurden ähnliche Ergebnisse erhalten wie bei den im vorst. Ref. beschriebenen Umsetzungen. In bezug auf die Reaktionsfähigkeit gegenüber der Aminogruppe ist die Reihenfolge der Stickstoffsenfgase II, I, III; gegenüber der Carboxylgruppe ist sie III, I, II. Isoliert u. analysiert wurde das aus I u. Methyläthanolamin erhaltene Reaktionsprod. der Formel IV.

$C_{15}H_{27}O_4N_2Cl_2$ , F. 93—95°. — Ferner wurde festgestellt, daß I mit Phosphaten, wie  $Na_2HPO_4$ ,  $Na_4P_2O_7$ , Na-Glycerophosphat, Fructose-1-phosphat (Ba-Salz), Fructose-6-phosphat (Ba-Salz), Glucose-3-phosphat, Glucose-6-phosphat, Cytidindiphosphat (Ba-Salz) u. Adenosintriphosphat (Ba-Salz), reagiert. Mit ähnlichen Verb., die aber keinen Phosphorsäurerest enthalten, wie Theophyllinglucosid u. Desoxyribose, findet dagegen keine Rk. statt. Ähnlich wie I verhält sich II. Das Verhalten von III wurde nicht untersucht. — Die Messung der Umsetzungen erfolgte durch Vgl. mit derjenigen mit l-Alanin bzw. durch Titration mit Thiosulfat. — Bei 6std. Schütteln von I mit J in einer KJ-Lsg. entsteht ein tief purpurgelbter Nd. eines Perjodids. Das rohe Prod. schmilzt bei 94—98°. Das Perjodid aus einer 3 Stdn. alten Lsg. von I, in der also bereits teilweise Hydrolyse eingetreten war, schmilzt bei 150—160°, das aus einer 6 Stdn. alten Lsg. von I bei 120—130°. Rohes, tiefpurpurgelbtes Perjodid von III schm. bei 74—78°. (J. org. Chemistry 11. 571—80. Sept. 1946.) 132.559



Calvin Golumbic, Joseph S. Fruton und Max Bergmann, *Chemische Reaktionen der Stickstoffsenfsgase*. VII. Mitt. *Monosubstitutionsprodukte des Äthyl-bis-[β-chloräthyl]-amins und Methyl-bis-[β-chloräthyl]-amins*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von Pyridin auf 1-Methyl-1-[β-chloräthyl]-äthylenimmoniumpikrylsulfonat (I) (vgl. I. Mitt.) entsteht das entsprechende Pyridiniumamindipikrylsulfonat. Die gleiche Rk. findet statt, wenn man von 1-Äthyl-1-[β-chloräthyl]-äthylenimmoniumpikrylsulfonat (II) ausgeht. Andere tert. Basen wirken ähnlich wie Pyridin. Mit Sulfiden werden Sulfoniumverbb. erhalten. Durch Hydrolyse der Dipikrylsulfonate der chlorhaltigen quartären Basen wird das Cl durch OH ersetzt. — Die von II abgeleiteten Prodd. reagieren schneller mit Thiosulfat als die von I. Die Giftigkeit ist bei den Hydrochloriden der Reihe II größer als bei denen der Reihe I. — Dargestellt wurden folgende Verbb.: *Methyl-β-chloräthyl-β-pyridiniumäthylamindipikrylsulfonat*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>Cl · 2 C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S, aus I u. Pyridin; *Methyl-β-chloräthyl-β-[3-carboxy]-pyridiniumäthylamindipikrylsulfonat*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl · 2 C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S, F. 163 bis 165°, aus I u. Nicotinsäure; *N-Methyl-N-β-chloräthyl-N-β-[N'-methyl-N'-bis-(β-oxyäthyl)-ammonium]-äthylamindipikrylsulfonat* der Formel III, C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl · 2 C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S, F. 213 bis 215°, aus I u. Methyl-diäthanolamin; *Methyl-β-chloräthyl-β-[hexamethylen-tetraminium]-äthylamindipikrylsulfonat*, C<sub>11</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>Cl · 2 C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S, F. 130—133° Zers., aus I u. Hexamethylentetraamin; *N-Methyl-N-β-chloräthyl-N-β-[S-bis-(β-oxyäthyl)-sulfonium]-äthylamin dipikrylsulfonat*, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NClS · 2 C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S, F. 158—160°, aus I u. Thiodiglykol; *Äthyl-β-chloräthyl-β-pyridiniumäthylamindipikrylsulfonat*, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>Cl · 2 C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S, F. 202 bis 205° Zers., aus II u. Pyridin; *N-Äthyl-N-β-chloräthyl-N-β-[N'-methyl-N'-bis-(β-oxyäthyl)-ammonium]-äthylamindipikrylsulfonat*, C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl · 2 C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S, F. 191—192°, aus II u. Methyl-diäthanolamin; *N-Methyl-N-β-chloräthyl-N-β-[N'-methyl-N'-bis-(β-oxyäthyl)-ammonium]-äthylamindipikrylsulfonat*, C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> · 2 C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>S · 0,5 H<sub>2</sub>O, F. 204—206°, durch Hydrolyse von III mit NaHCO<sub>3</sub>. (J. org. Chemistry 11. 581—85. Sept. 1946.)



132.559

Mark A. Stahmann und Max Bergmann, *Chemische Reaktionen der Stickstoffsenfsgase*. VIII. Mitt. *Die Oxydation der Stickstoffsenfsgase durch Persäuren*. (VII. vgl. vorst. Ref.) *Methyl-bis-[β-chloräthyl]-amin*, *Äthyl-bis-[β-chloräthyl]-amin* u. *Tris-[β-chloräthyl]-amin* (I) werden durch Behandlung mit Persäuren (Peressigsäure, Perbenzoesäure, Monoperphthalsäure), die durch Einw. von Na-Perborat auf die Säureanhydride erhältlich sind, in die entsprechenden N-Oxyde übergeführt. Diese lassen sich in Form ihrer Hydrochloride isolieren. Die Oxydation verläuft schneller als die Hydrolyse u. ergibt bei 25° bereits nach 15 Min. eine 78—85%ig. Ausbeute an N-Oxyden. In schwach alkal. Lsg. findet die Oxydation etwas rascher als in saurer Lsg. statt. — Die Oxyde hydrolysierten allmählich. Der Vorgang kann durch den Verbrauch an Thiosulfat gemessen werden. Als Endprod. der Hydrolyse von I-Oxyd wurde Triäthanolamin festgestellt. Dieses entsteht vermutlich nicht durch Zers. von Triäthanolaminoxyd, sondern infolge der Zers. von I-Oxyd u. der anschließenden Hydrolyse von I. — Die Giftigkeit der Oxydhydrochloride ist erheblich geringer als die der nichtoxydierten Ausgangsstoffe. Sie ist beim I-Oxydhydrochlorid am größten. — Folgende Verbb. wurden dargestellt: *Methyl-bis-[β-chloräthyl]-aminoxydhydrochlorid*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ONCl<sub>2</sub> · HCl, F. 109—110°; *Äthyl-bis-[β-chloräthyl]-aminoxydhydrochlorid*, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ONCl<sub>2</sub> · HCl, F. 85—86°; *Tris-[β-chloräthyl]-aminoxydhydrochlorid*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>ONCl<sub>3</sub> · HCl, F. 91—92°; *Bis-[β-chloräthyl]-β-oxyäthylaminoxyd-Reinecat*, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub> · C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>Cr, F. 146°, durch 48std. Einw. von NaHCO<sub>3</sub> auf das vorige, Ausbeute 54%; *Triäthanolaminhydrochlorid*, C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N · HCl, F. 176—177°. (J. org. Chemistry 11. 586—91. Sept. 1946.)

132.559

M. S. Kharasch, Elwood V. Jensen und W. H. Urry, *Reaktionen von Atomen und freien Radikalen in Lösung*. VI. Mitt. *Zersetzung von Diacetyl und anderen Peroxyden zu aliphatischen Säuren und substituierten aliphatischen Estern*. (IV. vgl. C. 1945. I. 384.) Die (l. c.) festgestellte Bldg. von α,α'-Dichlorbernsteinsäure (I) bei der Zers. von Diacetylperoxyd (II) in Monochloressigsäure (III) wird erneut untersucht. Dabei wird neben der bereits gefundenen Mesodichlorbernsteinsäure (Ia) jetzt auch rac. Dichlorbernsteinsäure (Ib) in gleicher Menge gefendet. — Bei der Einw. von II auf III-Methylester entstehen neben CH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> u. Methylacetat die Meso- u. die rac. Form des Dichlorbernsteinsäuremethyl-esters, 60%, u. Trichlortricarballylsäuremethylester, 27% (V), jedoch kein Tetracarbon-

ester. Der Reaktionsmechanismus wird eingehend erörtert. V wird durch Konstanten u. Hydrierung zu *Tricarballysäuremethylester* u. Vgl. des entsprechenden *Amids* mit einer authent. Probe identifiziert. — Bei Rk. zwischen II u. *Fluoressigsäuremethylester* entsteht 53%  $\alpha,\alpha'$ -*Difluorbernsteinsäuredimethylester* (VI), der mit Ammoniak in *Acetylendicarbon-säurediamid* übergeht, u. Höherstd., wahrscheinlich *Trifluortricarballylsäuremethylester*. — Bei der Einw. von II auf *Isobutyrylchlorid* wird vornehmlich das H-Atom des tert. C-Atoms von den gebildeten CH<sub>2</sub>-Radikalen abgelöst, u. so *Tetramethylbernsteinsäure-anhydrid* gebildet. — I ist allg. ein Mittel, um  $\alpha$ -C-Atome mit  $\alpha$ -C-Atomen u.  $\beta$ - mit  $\beta$ -C-Atomen je zweier Moll. aliph. Säuren zu verbinden. Höhere Acylperoxyde geben mit wachsender Kettenlänge geringere Ausbeuten u. a. Prodd., *Dilaurylperoxyd* z. B. bei Zers. in Essigsäure neben CO<sub>2</sub> *Laurinsäure*, *Dokosan*, *Undecan* u. *Undecen* sowie 15% Hochsd., jedoch keine Bernsteinsäure. *Dibenzoylperoxyd* liefert, in Essigsäure zers., CO<sub>2</sub>, *Benzoessäure*, *Diphenyl* u. 40% Harz.

Versuche: I, durch Einrühren von II (in CCl<sub>4</sub>) in III, 105°, 5 Stdn., 1 Std. nachrühren, 105°, nach Abdest. von CCl<sub>4</sub> u. III, Krystallisation aus Bzl. u. Trennung mit Eiswasser in Ia u. Ib, F. 214—215° Zers. bzw. 168—171° Zers. —  $\alpha,\alpha$ -*Dichlorbernsteinsäuredimethylester* (IV), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, aus II u. III-Methylester, 6 Stdn., nach Aufarbeitung Kp.<sub>11</sub> 69—71°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4587; liefert *Bernsteinsäuredimethylester* bei Hydrierung mit RANBY-Ni-H<sub>2</sub> bei 60° in CH<sub>3</sub>OH, Kp.<sub>14</sub> 87—88°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4195; daraus mit NH<sub>4</sub>OH *Bernsteinsäureamid*, F. 258°. —  $\alpha,\alpha'$ - $\beta$ -*Trichlorcarballylsäuretrimethylester*, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> (V), aus dem Höherstd. vorst. Rk. nach Molekulardest., viscosa Fl., liefert mit RANBY-Ni-H<sub>2</sub> bei 60° in CH<sub>3</sub>OH *Tricarballysäuretrimethylester*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>1</sub> 120—124°, daraus das *Amid*, F. u. Misch-F. 215° bzw. 217—219°. —  $\alpha,\alpha'$ -*Difluorbernsteinsäuredimethylester*, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, aus Fluoressigsäuremethylester u. II analog IV, Kp.<sub>0,7</sub> 63—70°. Liefert mit NH<sub>4</sub>OH *Acetylendicarbonsäurediamid*, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 213° Zers. — *Tetramethylbernsteinsäure*, aus *Isobutyrylchlorid* u. II, F. 140—142°. — Zers. von *Dilaurylperoxyd* in Eisessig liefert *Dokosan*, C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>, F. 43—45°; ferner *Laurinsäure*, F. 40—41°; *Amid*, 96—97°; sowie ein Gemisch von *n-Undecan* u. *n-Undecen*, Kp. 194° u. 190°. — Zers. von *Dibenzoylperoxyd* in Eisessig bei 90° liefert *Benzol*, Kp. 79—80°, *Benzoessäure*, F. 119—120°, u. alkalilösl. braunes Harz, ferner *Diphenyl*, Krystalle aus verd. Methanol, F. 65—67°. (J. org. Chemistry 10. 386—93. Sept. 1945. Chicago, Univ., G. H. Jones Labor.)

197.695

M. S. Kharasch, Henry C. McBay und W. H. Urry, *Reaktionen von Atomen und freien Radikalen*. VII. Mitt. *Diacylperoxyd als Hilfsmittel zur Verknüpfung von  $\alpha$ -Kohlenstoff- mit  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen in organischen Estern*. (VI. vgl. vorst. Ref.) *Diacylperoxyd* (I) wurde in den neutralen Methylestern der *Dichloroessigsäure* (II), der *Acetessigsäure* (III), der *Bernsteinsäure* (IV) u. der *Phenylessigsäure* (V) zersetzt. Dabei entstanden neben Methan, CO<sub>2</sub> u. Essigsäuremethylester aus II der bisher unbekannten *Tetrachlorbernsteinsäuredimethylester* (VI), aus III  $\alpha,\alpha'$ -*Diacylbernsteinsäuredimethylester* (VII), aus IV *Butan-1.2.3.4-tetracarbonsäuretetramethylester* als *Meso*- (VIII) u. *d,l*-*Form* (IX), aus V  $\alpha,\alpha'$ -*Diphenylbernsteinsäuredimethylester* als *Meso*- (X) u. *d,l*-*Form* (XI) neben einem *Trimeren* (XII). Während X u. XI in gleichem Verhältnis entstehen, werden VIII u. IX im Verhältnis 98:2 gebildet. — Die CH<sub>2</sub>-Ausbeuten bei der Zers. von I in allen Estern ist ca. 1,26 Mol pro Mol I, die Anzahl der CO<sub>2</sub>-Mole entspricht der Summe aus CH<sub>4</sub> u. *Methylacetat* entsprechend: (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>· + CO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>COO·; 2CH<sub>3</sub>COO· → CH<sub>3</sub>COOCHCH<sub>3</sub>· + CO<sub>2</sub>. — Der dem I aus der Darst. anhaftende Ae. bedingt Schwierigkeiten der Reaktionsbilanz, die mit gereinigtem I noch überwunden werden sollen.

Versuche: Darst. des I nach GAMBARJAN (Ber. dtsch. chem. Ges. 42. [1909.] 4010). *Bernsteinsäuredimethylester* (IV), aus Bernsteinsäure, nach Dest. durch 12-Bodenkolonie Kp.<sub>11</sub> 80°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4190. — *d,l*-*Butan-1.2.3.4-tetracarbonsäuretetramethylester*, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (IX), aus IV u. I bei 105—110°, 4 Stdn., durch Dest. bei 1 mm ging IV über, keine gegen Br<sub>2</sub> ungesätt. Verb. enthaltend; der Rückstand kryst. aus Ae., dann Methanol, F. 130°. — *d,l*-*Butan-1.2.3.4-tetracarbonsäureamid*, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus IX mit methanol. NH<sub>3</sub>, Krystalle aus W., F. 303° Zers. — *Mesobutan-1.2.3.4-tetracarbonsäuretetramethylester*, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (VIII), aus der Äthermutterlauge von IX, Krystalle aus Methanol, F. 73 bis 74°. — *Tetramid*, F. 293°. — Zers. von I in *Trichloracetylchlorid* ergab neben HCl, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Cl *Acetylchlorid*, Kp. 52°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3848, identifiziert als *Acetanilid*; F. u. Misch-F. 113—114°, sowie *Tetrachlorbernsteinsäuredichlorid*, C<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>, Kp.<sub>8</sub> 84°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5148. *Di-N-methylanilid*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, aus vorst. mit N-Methylanilin, F. 173°. *Tetrachlorbernsteinsäuredimethylester*, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub> (VI), aus zweitvorst. mit absol. Methanol, Kp.<sub>3</sub> 130 bis 133°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4924. *Bernsteinsäuredimethylester*, aus vorst. mit PtO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> bei 3,5 at, 60°, Öl, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4200. *Dianilid*, Krystalle aus A., F. 221°, Misch-F. mit authent. Probe 223°. — *1.2-Diacylbernsteinsäuredimethylester* (VII), aus III in üblicher Weise, Krystalle

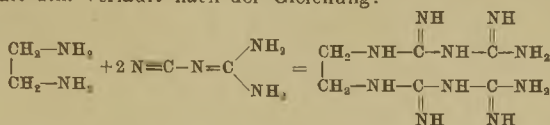








der Zus.  $C_6H_{16}N_7O \cdot 2H_2SO_4 \cdot 1,5H_2O$ . Für diese Verb. wird der Name *Äthylendibiquanid* vorgeschlagen; die Rk. verläuft nach der Gleichung:



(J. Indian chem. Soc. 21, 41—43. Febr. 1944 Calcutta, Univ., Coll. of Sci.) 148.1064

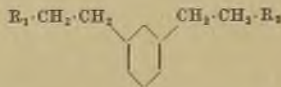
**A. T. Blomquist und W. G. Mayes, cis-trans-Isomerie bei Cyclopentenderivaten.** Es wurde der Vers. unternommen, die Konfigurationsverhältnisse bei einigen Cyclopentenderiv. (*cis*- u. *trans*-2-Cyclopenten-1.4-diolen) über den bisherigen Stand des Schrifttums hinaus zu klären. Bei der Herst. von *cis*- u. *trans*-1.4-Dibrom-2-cyclopenten ergibt sich, daß die Bldg. des *cis*-Isomeren (I) durch rasche Anlagerung von  $\text{Br}_2$  an Cyclopentadien (III) in Chlf. bei  $-25^\circ$  begünstigt wird, während langsame Anlagerung in Pae. vorwiegend zur *trans*-Form (II) führt. I wird, wenn es bei  $0^\circ$  in Abwesenheit von Licht stehen gelassen wird, in II u. dieses durch langsame Dest. bei  $54-55^\circ$  u. 2 mm Hg in I umgewandelt. — Behandlung von I mit K-Acetat in Eisessig bei  $100^\circ$  gibt ein Cyclopentendioldiacetat, das bei sorgfältiger Verseifung mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in A. zu einem Cyclopentendiol (V) führt, das dem von MILAS u. MALONEY (J. Amer. chem. Soc. 62, [1940.] 1841; C. 1941. I. 2099) bei der Oxydation von III mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  u.  $\text{OsO}_4$  erhaltenen Diol entspricht. Daß der Verb. V die *cis*-Konfiguration zukommt, wurde dadurch bestätigt, daß sie sich zu *cis*-Cyclopentan-1.3-diol (VIII) hydrieren ließ. Zwei feste Deriv. dieser Verb. wurden hergestellt, nämlich das *Bis-p*-nitrobenzoat, F.  $182^\circ$ , u. das *Bisphenylurethan*, F.  $171^\circ$ . — Behandlung von II mit Ag-Acetat in Eisessig bei  $10^\circ$  läßt ein neues Cyclopentendioldiacetat (VI) entstehen. Das bei der Hydrolyse auftretende Prod. (VII) unterscheidet sich sowohl von *cis*- u. *trans*-3-Cyclopentan-1.2-diol nach CREGGIE (Liebigs Ann. Chem. 481, [1930.] 263) als auch von V. VII liefert bei der Hydrierung ein neues Cyclopentandiol, das mit keinem der drei früher beschriebenen Cyclopentandiole übereinstimmt (*cis*- u. *trans*-Cyclopentan-1.2-diol u. *cis*-Cyclopentan-1.3-diol). Es wurde ihm daher die Struktur des *trans*-Cyclopentan-1.3-diols (IX) zugeordnet. Zwei feste, von den entsprechenden Verb. des *cis*-Isomeren abweichende Deriv. wurden hergestellt: *Bis-p*-nitrobenzoat, F.  $207^\circ$ , u. *Bisphenylurethan*, F.  $184^\circ$ .

Versuche: I, tränenerregendes Prod.,  $Kp_{20}$   $53-54^\circ$ ,  $D_{15,5}^{15,5}$  1,957;  $n_D^{20} = 1,5822$ . — II, außer durch direkte Bromierung von III auch bei ca. 2 Wochen dauerndem Stehenlassen erhältlich,  $Kp_{20}$   $72-75^\circ$ ; F.  $45^\circ$ . — *cis*-1.4-Diacetoxy-2-cyclopenten, IV, schwach gelbe, geruchlose Fl.,  $Kp_{20}$   $81-82^\circ$ ;  $D_{15,5}^{15,5}$  1,151;  $n_D^{20} = 1,4650$ . — *trans*-1.4-Diacetoxy-2-cyclopenten, VI,  $Kp_{20}$   $87-88^\circ$ ;  $D_{15,5}^{15,5}$  1,168;  $n_D^{20} = 1,4726$ . — V,  $Kp_{20}$   $110-111^\circ$ ;  $D_{15,5}^{15,5}$  1,182;  $n_D^{20} = 1,4995$ . — VII,  $Kp_{20}$   $119^\circ$ ;  $D_{15,5}^{15,5}$  1,160;  $n_D^{20} = 1,5017$ . — VIII, durch Hydrierung von V in A. u. in Ggw. von PtO-Katalysator. — IX, schwach gelbe, viscose Fl.,  $D_{15,5}^{15,5}$  1,119;  $n_D^{20} = 1,4811$ . — VII stimmt mit keinem der durch  $\text{SeO}_2$ -Oxydation von III durch DANE u. Mitarbeiter (Liebigs Ann. Chem. 532, [1937.] 29; C. 1938. I. 591) erhaltenen Cyclopentendiole überein. (J. org. Chemistry 10, 134—40. März 1945. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Baker Labor. of Chemistry.) 320.1119

**Paul Ruggli und Bernhard Prijs, Über *m*-Phenylen- $\beta,\beta'$ -diäthylbromid; ein Beitrag zur Desaminierung aliphatischer Diamine.** 56. Mitt. über Stickstoffheterocyclen. (55. vgl. C. 1945. II. 1482.) Für die Darst. von  $\beta,\beta'$ -Diäthylbromiden der Benzolreihe erwiesen sich die von RUGGLI u. Mitarbeitern (C. 1935. I. 1411) dargestellten Phenylen- $\beta,\beta'$ -diäthylamine als gute Ausgangsmaterialien. Zunächst wurde die Hydrierung der entsprechenden Nitrile bzw. Dinitrile mit RANEY-Ni nachgeprüft u. verbessert. Zweckmäßig wird in mit  $\text{NH}_3$  gesätt. Methanol bei  $80-100$  atü u. Zimmertemp. gearbeitet. Die Amine wurden durch ihre Harnstoffderiv. charakterisiert. Die Desaminierung wurde versucht 1. mit Amylnitrit. Beim Erwärmen von Phenäthylaminhydrochlorid mit Amylnitrit tritt eine heftige Rk. ein unter Bldg. von Phenäthylchlorid (III), charakterisiert als Isothioharnstoffpikrat (IV); daneben entsteht auch  $\beta$ -Phenäthylalkohol (II); aus *m*-Phenylen- $\beta,\beta'$ -diäthylamin in Eisessig wurde mit überschüssigem Amylnitrit ein Aminoalkohol von der wahrscheinlichen Formel VI dargestellt; 2. mit Nitrosylchlorid. Phenäthylamin (I), mit äther. Nitrosylchloridslsg. behandelt, ergibt III, *m*-Phenylendiäthylamin (V) u. Stickstoff enthaltende Endprod.; 3. mit  $\text{NaNO}_2$  in Eisessig. Nach D. R. P. 504 861 (Frdl. 16. 428) gelingt die Überführung von  $\beta$ -Phenäthylamin in II in 50% ig. Essigsäure mit 89% Ausbeute, wobei das Amin als Carbonat verwendet wird; *p*-Phenylendiäthylamin (XIX) in Eisessig mit wss.  $\text{NaNO}_2$  ergibt das Diacetylderiv. des *p*-Phenylendiäthylalkohols (XXI) mit 39% Ausbeute. Wird die *m*-Verb. in 50% ig. Essigsäure mit  $\text{NaNO}_2$  behandelt, so tritt nur eine halbseitige Desaminierung ein unter Bldg. von VI. Wird Eisessig verwendet

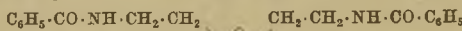
u. das Reaktionsprod. einer Nachacetylierung mit Essigsäureanhydrid unterworfen, so wird das Diacetylderiv. VII des entsprechenden Alkohols (F. 10—11°) in 62% ig. Ausbeute gewonnen. Durch Verseifen mit alkohol. KOH wird der Dialkohol IX erhalten, charakterisiert als Diphenylurethan XII (F. 133°). Der Dialkohol setzt sich mit konz. HCl bei 100° nur sehr langsam zur Dihalogenverb. um, während VII mit HBr-Eisessig mit 80% ig. Ausbeute das Dibromid XI als Öl ergibt. XI wurde mit NaJ in das *m*-Phenylendiäthyljodid (XIV) übergeführt u. in Form des Diisocholinoliniumderiv. (XVI) charakterisiert. Bei Nitrierungsverss. wurde gefunden, daß bei den zweiwertigen Verb.  $\beta$ -ständiges Brom die Nitrierung verträgt,  $\alpha$ -ständiges dagegen nicht. Beschrieben werden die Darst. des 4.6-Dinitrophenylen-1.3-diäthylamins u. seines Dibenzoylderiv. XV, die Red. zum entsprechenden Diamin XVIII u. Nitroamin XVII. Die Desaminierung des nicht benzylierten Nitrierungsprod. gelingt nicht, wie überhaupt die freien Nitro- $\beta$ , $\beta'$ -diamine sehr empfindlich zu sein scheinen.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot R$  I; R = NH<sub>2</sub>. II; R = OH. III; R = Cl. IV; R = SC(=NH)·NH<sub>2</sub>.



V; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub> VI; R<sub>1</sub> = NH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> = OH.

VII; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = O·CO·CH<sub>3</sub>. VIII; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = NH·CO·NH<sub>2</sub>. IX; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = OH.  
X; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = O·CO·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. XI; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Br. XII; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = O·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.  
XIII; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = S·C(=NH)·NH<sub>2</sub>. XIV; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = J. XVI; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NJ.



XV; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = NO<sub>2</sub>. XVII; R<sub>1</sub> = NO<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub> XVIII; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = NH·CO·CH<sub>3</sub>.



XIX; R = NH<sub>2</sub>. XX; R = NH·CO·NH<sub>2</sub>. XXI; R = O·CO·CH<sub>3</sub>. XXIII; R = OH.



XXII; R = NH<sub>2</sub>. XXIV; R = NH·CO·NH<sub>2</sub>.

Versuche:  $\beta$ -Phenyläthylamin (I), durch Hydrieren von Benzylcyanid in mit NH<sub>3</sub> gesätt. Methanol bei 90 atü u. Zimmertemp. (3 $\frac{1}{2}$  Stdn.) bei Ggw. von RANEY-Ni, Kp. 196—215°; Hydrochlorid, F. 217°. 73% Ausbeute. Als Nebenprod. 3% sek. Base, isoliert als Hydrochlorid, F. 260°. — Phenäthylchlorid (III), aus I in Ae. mit äther. Nitrosylchloridslsg. bei —10 bis 0°, Kp. 194°. Ausbeute 38%. Aus I, Hydrochlorid u. Amylnitrit bei 45°. Bei der Darst. wird unreines III gewonnen, identifiziert als IV. —  $\beta$ -Phenäthylalkohol-3.5-dinitrobenzoat, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 106—107°. —  $\omega$ , $\omega'$ -Dibrom-*m*-xytol; Diisothioharnstoffpikrat, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>·2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus Eisessig gelbe Nadeln, F. 216—217° Zersetzung. — *m*-Phenylen- $\beta$ , $\beta'$ -diäthylamin (V), aus *m*-Phenylendiäthylamin durch Hydrieren in methylalkohol. NH<sub>3</sub> bei Ggw. von RANEY-Ni unter 80—90 atü bei 90—95°, (1 Stde.), Kp.<sub>14</sub> 158—161°. 78% Ausbeute. Harnstoffderiv. (VIII), C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>·1 H<sub>2</sub>O, aus V mit KCNO, aus W. F. 196—197°. — *m*-Phenylen- $\beta$ , $\beta'$ -diäthylalkoholdiacet (VII), C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, aus V in Eisessig mit konz. wss. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. bei 20°, dann bei 90° (35 Min.). Kochen des Rohprod. mit Essigsäureanhydrid u. Dest., Kp.<sub>13</sub> 179—181°, F. 10—11°. Ausbeute 62%. — *m*-Phenylen- $\beta$ , $\beta'$ -diäthylalkohol (IX), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, kryst. nicht u. ist im Vakuum nicht ohne Zers. destillierbar; Dibenzoylderiv. (X), C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, nicht kristallisierend; Diphenylurethan (XII), C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus Methanol, F. 130—132°. — *m*-Phenylen- $\beta$ , $\beta'$ -diäthylbromid (XI), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>, aus IX mit HBr gesätt. Eisessig im Rohr 24 Stdn. auf 100°, Kp.<sub>0,105</sub> 110—119°. — *m*-Phenylen-di-(äthylisothioharnstoff)-dipikrat (XIII), C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>·2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus XI durch Kochen mit Thioharnstoff u. anschließend mit Pikrinsäure in A., aus Eisessig Rhomben, F. 215°. — *m*-Phenylen- $\beta$ , $\beta'$ -diäthyljodid (XIV), aus XI u. NaJ in sd. Aceton, nicht kristallisierend; Diisocholinoliniumverb. XVI, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, aus XIV u. Isochinolin bei 130—140°, F. 257—258°, lösl. in Wasser. — Dibenzoylverb. des 4.6-Dinitro-*m*-phenylendiäthylamins (XV), C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, aus V mit HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Benzoylierung, aus Anisol, F. 238°. — 4-Nitro-6-amino-*m*-phenylendiäthylbenzoylamid (XVII), C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, durch Hydrieren von XV in A.—Essigester mit Ni-Katalysator nach RUPE, aus Anisol F. 193—199°; Acetylverb., C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, F. 197°. — 1.3-Di-(benzoylaminoäthyl)-4.6-diacetylaminobenzol (XVIII), aus XV mit Eisen (II)-sulfat bei 80—90°, wobei die wss. Ferrosulfatlg. mit einigen Tropfen 10% ig. HCl versetzt vorgelegt wurde u. gleichzeitig eine alkohol. Lsg. der Dinitroverb. u. konz. wss. NH<sub>3</sub> zutropfen; anschließend mit Essig-



säureanhydrid acetyliert, Krystalle, F. 245—246°. — *ω,ω'*-Dibrom-*p*-xylol, durch Bromierung des *p*-Xylols nach RUGGLI u. THEILHEIMER (C 1942. I. 2004). Die Ausbeute wurde durch langsames Zutropfen des Broms wesentlich verbessert; *Diisothioharnstoffdipikrat*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> · 2 C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Zers. bei 235°. — *p*-Phenylen-β,β'-diäthylamin (XIX), aus Dibromxylol wurde mit K- oder Na-Cyanid das *p*-Phenylendiäcetonnitril dargestellt u. dieses wie unter I angegeben hydriert, Kp.<sub>0,7</sub> 110°, F. 36°. Ausbeute 75%. Das Diamin ist sorgfältig vor Kohlendioxyd zu schützen. *Diharnstoffderiv.* (XX), C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus XIX mit KCNO-Lsg., F. 228° Zersetzung. — *p*-Phenylendiäthylalkohol (XXIII), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus XIX in Eisessig (4fache Menge) u. konz. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. (4 Mol) unter Eis-Kochsalz-Kühlung, Kp.<sub>11</sub> 100—193°. — *p*-Phenylendiäthylalkoholdiacetat, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, aus XIX in Eisessig (8fache Menge) u. konz. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. (4 Mol) bei einer Temp. bis zu 20°, Kp.<sub>12</sub> 174°, F. 60—81°, Ausbeute 39%. — *Nitro-p*-phenylen-β,β'-diäthylamin (XXII), das *p*-Phenylendiäthylaminsulfat wurde nitriert u. als Disulfat des Mononitrodiamins isoliert (RUGGLI, C 1937. I. 4233). Die Darst. der freien Base gelingt nur im wasserfreien Syst. aus dem Sulfat mit BaO in sd. CCl<sub>4</sub>, Fast farblose Krystalle, die in W. mit alkal. Rk. lösl. sind u. sich an der Luft sehr bald rot färben; *Dihydrochlorid*, aus A.-Ae. Pulver, F. 270° Zers.; *Monohydrochlorid*, F. 170—175° Zers.; *Pikrat*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> · 2 C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 213° Zers.; *Diharnstoffderiv.* XXIV, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O, Krystalle, F. 187—188°. (Helv. chim. Acta 28, 674—90. 15/6. 1945. Basel, Univ.) 282.1166

Phuldeo Sahay Varma, K. S. Venkat Raman und N. H. Malani, *Kondensation von o-, m- und p-Thiokresol mit o-Bromnitrobenzol, 2,5-Dichlornitrobenzol und 2,5-Dibromnitrobenzol*. Die Kondensation von *o*-Thiokresol (I) u. *p*-Thiokresol (II) mit *o*-Bromnitrobenzol (IV) bzw. 2,5-Dichlornitrobenzol (V) bzw. 2,5-Dibromnitrobenzol (VI) ergab definierte Verb., während die Verwendung von *m*-Thiokresol (III), außer bei der Kondensation mit IV, in geringer Ausbeute fl. Prodd. lieferte, deren Trennung u. weitere Identifizierung noch aussteht.

Versuche: 2'-Nitro-2-methyldiphenylsulfid, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS, Kondensation von I mit IV in wss. KOH-Lsg. (10 g in 10 ccm H<sub>2</sub>O) in Ggw. von Cu-Pulver (4½ Stdn. bei 180° auf dem Sandbad erhitzen). Das Reaktionsprod. wird 4 mal mit CCl<sub>4</sub> extrahiert, mit 15% ig. KOH gewaschen u. schließlich unter vermindertem Druck (nach Trocknung über CuCl<sub>2</sub>) destilliert. Die bei 210—215° (16 mm Hg) übergehende Fraktion erstarrt zu einer gelben Masse. Aus CCl<sub>4</sub> gelbe, nadelförmige Krystalle, F. 86°. 2'-Nitro-3-methyldiphenylsulfid, wie vorst. aus III u. IV. Die bei 222° (18 mm Hg) übergehende Fraktion erstarrt zu einer gelben, aus CCl<sub>4</sub> umkrystallisierbaren M., F. 86,5°. — 2'-Nitro-4-methyldiphenylsulfid, aus II u. IV. Aus CCl<sub>4</sub> gelbe Prismen, F. 87,5°. — 4-Chlor-2-nitro-4'-methyldiphenylsulfid, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCIS, aus II u. V (6 Stdn. bei 180° auf dem Sandbad). Aus Eisessig orange Prismen vom F. 121°. Die Verb. ist leicht lösl. in warmem CCl<sub>4</sub>, kaltem Bzl. u. CS<sub>2</sub>, schwerer lösl. in Petroläther. — 4-Brom-2-nitro-4'-methyldiphenylsulfid, aus II u. VI. Orangefrote Krystalle vom F. 124°, sehr leicht lösl. in Bzl. u. CS<sub>2</sub>, lösl. in warmem CCl<sub>4</sub>, weniger lösl. in Petroläther. — 4-Chlor-2'-nitro-2-methyldiphenylsulfid, aus I u. VI. Die bei 200—205° (18 mm Hg) sd. Fraktion erstarrt zu hellgelben Krystallen vom F. 82,5°. In kaltem A. u. PAe. wenig lösl., etwas mehr beim Erwärmen. — 4-Brom-2-nitro-4'-methyldiphenylsulfon, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NBrS. Zu einer KMnO<sub>4</sub>-Lsg. (0,7 g auf 100 ccm H<sub>2</sub>O) wird nach u. nach eine Lsg. von 4-Brom-2-nitro-4'-methyldiphenylsulfid in Eisessig gegeben u. zur Beseitigung des KMnO<sub>4</sub>-Überschusses SO<sub>2</sub> eingeleitet. Über Nacht fällt ein weißer Nd. aus. Aus CCl<sub>4</sub> Nadeln vom F. 132°. Beim Erhitzen wird die Verb. rosa. (J. Indian chem. Soc. 19. 354—56. April 1942. Benares, Benares Hindu Univ., Organic Chem. Labor.) 148.1234

Arthur W. Weston, A. Wayne Ruddy und C. M. Suter, *Die Kondensation ungesättigter Amine mit aromatischen Verbindungen. Die Darstellung β-substituierter Phenäthylamine*. (Vgl. SUTER u. WESTON, C. 1943. I. 1045.) Vff. beschreiben eine neue Meth. zur Darst. β-substituierter Phenäthylamine durch Kondensation von Allylamin u. a. ungesätt. Aminen mit Bzl. u. verschied. Benzolderivv. in Ggw. von AlCl<sub>3</sub>. Allylamin kondensiert sich mit Fluorbenzol u. Toluol unter Bldg. von *p*-Derivv., wie durch Oxydation bewiesen wurde. Die Ausdehnung dieser Rk. auf sek. Amine, welche die Allylgruppe enthalten, stößt auf Schwierigkeiten. Bei der Red. von *p*-Toluolsulfonallylmethylamid mit Na u. Butylalkohol entsteht in 48% ig. Ausbeute Allylmethylamin. Die Synth. von β-Methylphenäthylamin u. dessen N-Methylderivv. wurde außerdem durch Umsetzung von NH<sub>3</sub> bzw. Methylamin mit β-Methylphenäthylbromid bewerkstelligt. Neben den Aminen entsteht hierbei Methylstyrol, u. zwar im Verhältnis 1:2. — β-Methylphenäthylamin (I), zu einer Mischung (0°) von 80,1 g wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> u. 78 g Bzl. werden unter Rühren 11,4 g Allylamin in ebensoviele Bzl. langsam zugefügt u. hierauf 6 Stdn. gekocht, Kp.<sub>13</sub> 97—100°, Ausbeute 93,5%. — β-Methylphenäthylbromid (II), aus Allylbromid u. Bzl. analog Cyclohexylbenzol

(Org. Syntheses 19. [1939.] 36), Kp.<sub>15</sub> 106—113. Bei der Umsetzung von 21 ccm absol. A. (bei 7° mit NH<sub>3</sub> gesätt.) mit 49,8 g II wurden nur 8% I erhalten. Erhitzen von II mit A. u. NH<sub>3</sub> auf 80—90° im Bombenrohr (54 Std.) ergab  $\alpha$ -Methylstyrol u. I. — Eine Mischung von Methylamin, A. u. II wurde 11 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen. Die Aufarbeitung ergab 51%  $\alpha$ -Methylstyrol u. 32% *N*. $\beta$ -Dimethylphenäthylamin, Kp.<sub>17</sub> 94—96° — *Allylmethylamin*, zu gepulvertem KOH in etwas A. wird *p*-Toluolsulfonmethylamid gegeben, Allylchlorid zugefügt u. unter Rückfluß erhitzt, das gebildete *p*-Toluolsulfonallylmethylamid (Kp.<sub>12</sub> 190—193°,  $n_D^{20} = 1,5340$ ) in sd. *n*-Butanol in kleinen Portionen mit Na versetzt, Kp.<sub>760</sub> 65°,  $n_D^{20} = 1,4065$ . — *Allyläthylamin*, aus Äthylamin u. Allylchlorid, Kp.<sub>760</sub> 82—84°,  $n_D^{20} = 1,4145$ ,  $D_{20}^{20} = 0,7536$ , Ausbeute 43%; hierbei wurde ferner *Diallyläthylamin* erhalten, Kp.<sub>760</sub> 129—130°,  $n_D^{20} = 1,4360$ ,  $D_{20}^{20} = 0,7817$ . —  $\beta$ -Methylallylmethylamin, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N, durch Schütteln von 33%ig. Methylaminlg., Methylallylchlorid u. A. in einer Druckflasche, Kp.<sub>760</sub> 86—86,5°,  $n_D^{20} = 1,4200$ , Ausbeute 15%. — *Bis* [ $\beta$ -methylallyl-methylamin, C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>N, Hauptprod. aus vorst. Rk., Kp.<sub>760</sub> 145—145,5°,  $n_D^{20} = 1,4372$ , Ausbeute 78%. —  $\beta$ -Methylallyldimethylamin, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N, aus Dimethylamin u. Methylallylchlorid, Kp.<sub>760</sub> 82,4—82,6°,  $n_D^{20} = 1,4092$ , Ausbeute 41%. — Die Struktur der Fluorbenzol- u. Toluolkondensationsprod. wurde durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> bestimmt. Aus den Toluolderivv. wurde Terephthalsäure, aus den Fluorbenzolderivv. *p*-Fluorbenzoesäure erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 65. 674—77. April 1943. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) 170.1853

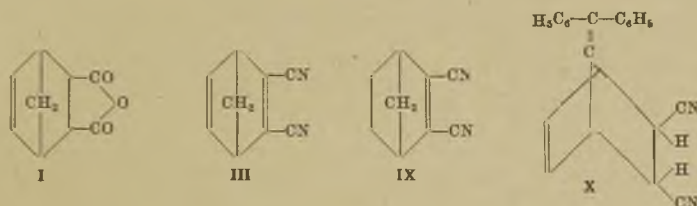
**Reynold C. Fuson und John S. Meek, 1,4-Addition von Grignardreagenzien an acetylenische Ketone.** Bei der Einw. von GRIGNARD-Verbb. auf Mesitoylphenylacetylen (I), C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>·CO·C:C·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, u. Zers. der Anlagerungsprod. mit NH<sub>4</sub>Cl entstehen in  $\beta$ -Stellung substituierte Benzalacetomesitylene, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>·CO·CH:C(R)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (R = CH<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>). In gleicher Weise verläuft die Rk. zwischen Mesitoylmesitylacetylen (II), C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>·CO·C:C·C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>, u. den entsprechenden GRIGNARD-Verbindungen. An Mesitalacetomesitylen (III), C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>·CO·CH:C·C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>, lassen sich ebenfalls GRIGNARD-Verbb. anlagern. Es entstehen  $\beta$ -Mesitylpropiomesitylene, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH(R)·C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>, die in  $\beta$ -Stellung durch Methyl, Phenyl oder Mesityl substituiert sind. Geht man von Mesitalpropiomesitylen (IV), C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>·CO·C(CH<sub>3</sub>):CH·C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>, aus, so erhält man mit Mesityl-MgBr gleichfalls ein Additionsprodukt. — Bei den dargestellten Verbb. waren häufig Isomeren zu beobachten.

Versuche: *Mesitoylphenylacetylen* (I), C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O, aus Na-Phenylacetylid u. Mesitylchlorid oder aus Phenylacetylen u. Mesitylencarbonsäureanhydrid (F. 106—107°), Platten aus Methanol, F. 51°. — *Mesitylmesitylacetylen* (II), C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O, aus Mesitylacetylen (Kp.<sub>15</sub> 77—78°,  $n_D^{22} = 1,5430$ ) analog der vorigen Rk., Nadeln aus Methanol, F. 102 bis 103°. — *Mesitalacetomesitylen* (III), C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O, aus Durylaldehyd u. Acetomesitylen, Kristalle aus A., F. 101°. Daraus durch katalyt. Hydrierung  $\beta$ -Mesitylpropiomesitylen, F. 80 bis 81°. — *Mesitalpropiomesitylen* (IV), C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O, aus Durylaldehyd u. Propiomesitylen, F. 80—81,5°. —  $\beta$ -Methylbenzalacetomesitylen, aus I u. CH<sub>3</sub>-MgJ, F. 84—85°. —  $\beta$ -Phenylbenzalacetomesitylen, aus I u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-MgBr, F. 101—103°. —  $\beta$ -Mesitylbenzalacetomesitylen ( $\beta$ -Phenylmesitalacetomesitylen), C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O, aus I u. Mesityl-MgBr oder aus II u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-MgBr oder durch Behandeln von  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -mesitylpropiomesitylen (s. unten) mit KOH, 2 Isomere: gelbe Nadeln aus Methanol, F. 99,5—101,5°, u. gelbe Platten aus Methanol, F. 120,5—121°. —  $\beta$ -Methylmesitalacetomesitylen, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O, aus II u. CH<sub>3</sub>-MgJ, 2 Isomere: hellgelbe Platten aus Methanol u. PAe., F. 104°, u. Nadeln aus Methanol, F. 77—78°. —  $\beta$ -Mesitylmesitalacetomesitylen (V), C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O, aus II u. Mesityl-MgBr, gelbe Nadeln aus Methanol, F. 156—157°. —  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -mesitylpropiomesitylen ( $\beta$ -Mesitylbutyromesitylen), C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O, aus III u. CH<sub>3</sub>-MgJ oder aus Mesitylpropenylketon u. Mesityl-MgBr, Kp.<sub>3</sub> 200 bis 206°, F. 45—46°. Daraus durch Spaltung mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  $\beta$ -Mesitylbuttersäure, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln aus Aceton, F. 86—87°; mit  $\gamma$ -Mesitylbuttersäure, F. 87,5—89°, erfolgt F.-Depression auf 71°. Durch Oxydation mit O<sub>2</sub> entsteht 1,3-Dimesityl-1-buten-1-olperoxyd, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>, 2 Isomere: Prismen aus PAe. oder verd. Methanol, F. 93—94,5°, u. Kristalle, F. 119°. —  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -mesitylpropiomesitylen, C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O, aus III u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-MgBr oder aus Benzalacetomesitylen u. Mesityl-MgBr, rhomboedr. Kristalle aus A., F. 92°. Daraus  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -mesitylpropiomesitylen, C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>OBr, 2 Isomere: F. 139—141° u. F. 150 bis 151°. —  $\beta$ -Dimesitylpropiomesitylen, C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O, aus III u. Mesityl-MgBr, Prismen aus Nitromethan, F. 98—100°. —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ - $\beta$ -dimesitylpropiomesitylen, C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>O, aus IV u. Mesityl-MgBr, F. 146—147°. —  $\beta$ , $\beta$ -Dimesitylbutyromesitylen, C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>O, aus V u. CH<sub>3</sub>-MgJ, Platten, F. 173,5—175°. (J. org. Chemistry 10. 551—61. Nov. 1945. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) 132.1885

**A. T. Blomquist und E. C. Winslow, Ungesättigte Nitrile als Dienophile in der Diensynthese.** Auf der Suche nach neuen synthet. Insektiziden, die Pyrethrum in jeder Hinsicht



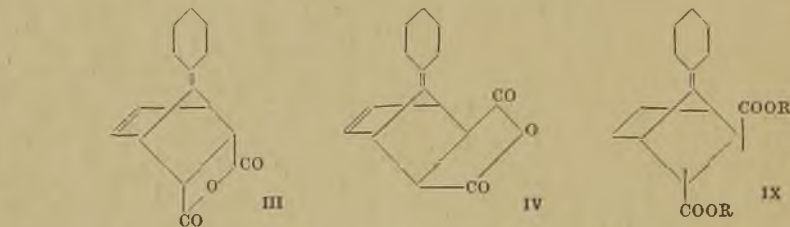
überlegen sein sollten, wurde die DIELS-ALDERsche Diensynth. auf Substanzen angewendet, deren Molekularstruktur derjenigen der wirksamen Bestandteile von Pyrethrum sehr ähnlich ist. Ein Vgl. der Pyrethrine mit Verb. I, die sich von *Endo-cis-1.2.3.6-tetrahydro-3.6-methanophthalsäureanhydrid* (I) ableiten, zeigt, daß sie alle einen ungesätt. Fünfring u. einige von ihnen eine  $\gamma,\delta$ -Doppelbindung enthalten. Nach vorläufigen Verss. können N-Alkylimide, die I entsprechen, insekticid wirken. Andererseits ist es bekannt, daß Phthalsäurenitril (II) auf eine Anzahl von Insektenarten stark tox. wirken kann. Verb. von erhöhter insekticider Wrkg. sollten also vielleicht durch eine Vereinigung der Strukturbestandteile von Hydromethanophthalsäureanhydriden u. II gewonnen werden können, als deren Grundsubstanz *3.6-Dihydro-3.6-methanophthalonitril* (III) aufgefaßt werden kann. — Die Diensynth. mit *Cyclopentadien* (XIII) u. carbonylfreien Dienophilen, wie *Fumarsäure*-, *Maleinsäure*- u. *Acetylendicarbonsäurenitril*, verläuft mit größter Leichtigkeit unter Entstehung der *Endo-cis- u. -trans-1.2.3.6-tetrahydro-3.6-methanophthalonitrile* (IV bzw. V) u. III. Katalyt. Hydrierung von IV u. V gibt die entsprechenden *cis- u. trans-Hexahydro-3.6-methanophthalonitrile* VII u. VIII. Selektive Hydrierung der  $\Delta^4$ -Doppelbindung in VI führt zum *Tetrahydrophthalonitril* IX. — Eine zweite Reihe von Addukten wurde aus *Diphenylfulven* mit den genannten ungesätt. Dinitrilen erhalten, u. zwar die *cis- u. trans-Formen* der *Tetrahydro-3.6-benzhydrylidendimethanophthalsäurenitrile* (X



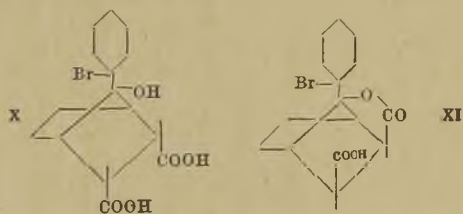
bzw. XI) u. deren Dihydroderiv. (XII). Die Prüfung der Verb. auf insekticide Wrkg. am Coloradokäfer usw. ergab, daß sie als Kontakt- u. nicht als Magengifte wirken, daß die eine  $\Delta^4$ -Doppelbindung enthaltenden Verb. u. unter diesen die Verb. IV u. V am stärksten wirken. — Die ersten Verss. zur Herst. der *Endo-cis- u. -trans-1.2.3.6-tetrahydro-3.6-methanophthalonitrile* IV u. V gingen von den entsprechenden Amidinen aus über die Säurechloride, Methyl ester u. cycl. Imide. *Endo-trans-1.2.3.6-tetrahydro-3.6-methanophthaloylchlorid* (XV), Kp.<sub>11</sub> 114—118°, aus *Fumarsäurechlorid* u. XIII. Behandlung von *cis-1.2.3.6-Tetrahydro-3.6-methanophthalsäureanhydrid* mit  $\text{PCl}_5$  liefert ein Gemisch von Säurechloriden, das wahrscheinlich *cis- u. trans-Form* nebeneinander enthält. Reines *cis-Säurechlorid* (XVI) konnte nicht durch Addition von *Maleinsäurechlorid* (XIV) an XIII hergestellt werden, weil XIV nach der Meth. von CLEMMENSON u. MILLER (A. P. 1 974 845; C. 1935. I. 960) nicht erhältlich war. XV gibt mit Methanol den *Endo-trans-1.2.3.6-tetrahydro-3.6-methanophthalsäuredimethylester*, Kp.<sub>4</sub> 119—120°; F. 37—39; hieraus durch Verseifung die freie *trans-Säure*, F. 186—187°. Die äußerste Labilität des *cis-Esters* ergibt sich aus der Beobachtung, daß die *cis-Säure*, F. 177—179°, bei Behandlung mit Diazomethan bei 0° u. anschließender Dest. ausschließlich *trans-Ester* liefert. Die freie *cis-Säure* wird beim Erhitzen in Xylol während 2 Stdn. vollständig in *trans-Säure* umgelagert. Die Konfiguration dieser Säure, F. 186—187°, wurde durch Zerlegung ihres *Brucinsalzes* festgelegt; die reine *d-Säure*, F. 166—168°,  $\alpha = +89,0^\circ$  (in Aceton) wurde isoliert. Aus XV mit wss.  $\text{NH}_3$  *Endo-trans-1.2.3.6-tetrahydro-3.6-methanophthalsäureamid*, F. 253—256° Zers. (XVIII), das aus dem *trans-Dimethylester* nicht erhalten werden konnte. Alkal. Hydrolyse führt zur *trans-Säure*. Aus dem erwähnten Gemisch von *cis- u. trans-Säurechlorid* ein Gemisch (F. 235 bis 240°, Zers.) von *cis- u. trans-Amid*. Reines *cis-Amid* wurde aus *Endo-cis-1.2.3.6-tetrahydro-3.6-methanophthalimid* (XVII), F. 184—185°, nicht gewonnen. XVII entsteht beim Erhitzen von *cis-Tetrahydromethanophthalsäure-NH<sub>4</sub>-Salz* mit Essigsäureanhydrid. Seine *cis-Konfiguration* wurde durch die Synth. aus XIII u. *Maleinimid* bestätigt. Durch Ammonolyse des cycl. Anhydrids war es nicht herstellbar. Alkal. Hydrolyse ergab *trans-Säure*. — Längeres Erhitzen von XVIII in Essigsäureanhydrid gibt eine geringe Ausbeute an 2 isomeren Nitrilen, die durch fraktionierte Krystallisation getrennt wurden. Das besser lösl. Nitril, F. 95—96°, ist, wie die Synth. aus XIII u. *Fumarsäurenitril* bewies, das *trans-Nitril*; hieraus durch alkal. Hydrolyse *trans-Säure*. F. des schwerer lösl. Nitrils 155 bis 156°; es kann aus XIII u. *Maleinsäurenitril* hergestellt werden u. stellt die *cis-Form* dar. Hydrolysisverss. mißlingen in saurem u. bas. Medium (Zers. unter  $\text{HCN}$ -Entw.). Die Entstehung von *cis- u. trans-Nitril* bei der Behandlung des *trans-Amids* mit Essigsäureanhydrid ist ein Fall von *trans*  $\rightarrow$  *cis*-Isomerisierung. — *3.6-Dihydro-3.6-methanophthal-*

säuredimethylester bildet beim Behandeln mit konz., wss. NH<sub>3</sub> bei Raumtemp. 3.6-Dihydro-3.6-methanophthalsäurediamid, F. 211—212° (das aus XIII u. Acetylendicarbonsäureamid nicht gewonnen werden konnte). Alle Verss., hieraus mit Hilfe von Essigsäureanhydrid oder P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3.6-Dihydro-3.6-methanophthalonitril (XIX) herzustellen, schlugen fehl. Dagegen entstand die Verb. glatt aus Acetylendicarbonsäurenitril u. XIII. F. 45—46°. Das Nitril zers. sich allmählich, sogar in Abwesenheit von Luft u. Licht. Alkal. Hydrolyse zu einer zweibas. Säure war nicht möglich. Bei der katalyt. Hydrierung in Ggw. eines Pd-Katalysators werden 2 Moll. H<sub>2</sub> angelagert, wobei ein Hexahydromethanophthalonitril entsteht, das ident. mit dem Hydrierungsprod. von Endo-cis-1.2.3.6-tetrahydro-3.6-methanophthalonitril ist. XIX hat offenbar keinen dienophilen Charakter mehr; zumindest besteht keine Neigung, ein weiteres Mol. XIII anzulagern. — Hydrierung von cis- u. trans-1.2.3.6-Tetrahydro-3.6-methanophthalonitril in Ggw. von Pd-Katalysator führt glatt zu cis- bzw. trans-endo-Hexahydro-3.6-methanophthalonitril, FF. 145,5—146° bzw. 120—121°. Bei der Unterbrechung der Hydrierung von XIX nach Aufnahme von 1 Mol. H<sub>2</sub> (in Ggw. von Pd-Katalysator) fällt stets ein weißes, krystallin. Tetrahydronitril vom F. 34—36° an (Deriv. von 3.4.5.6-Tetrahydro-3.6-methanonaphthoesäure), das nicht zu einer zweibas. Säure verseift werden kann. — Die Addition von Diphenylfulven an die drei Dinitrile wurde unter ½ std. Sieden in Bzl. vorgenommen. (J. org. Chemistry 10, 149—58. März 1945. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Baker Labor. of Chemistry.) 320.2115

R. B. Woodward und Harold Baer, Studien über Diensynthesen. II. Mitt. Die Reaktion von 6.6-Pentamethylenfulven mit Maleinsäureanhydrid. (I. vgl. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 64, [1942.] 3058.) Zu den Arbeiten von DIELS u. ALDER (Ber. dtsh. chem. Ges. 62, [1929.] 2081) u. KOHLER u. KABLE (J. Amer. chem. Soc. 57, [1935.] 917), in denen die Addition von Maleinsäureanhydrid (I) an 6.6-Pentamethylenfulven (II), R, R' = [CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>, als zu 40% Endo- (III) u. 60% Exoform (IV) des Adduktes führend beschrieben wird, werden die experimentellen Unterlagen gegeben. — III, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, F. 132°, aus I u. II bei Raumtemp. in Benzol. Aus der Mutterlage bei langem Stehen (mehrere Wochen) IV, F. 93°. Bei höherer Temp. Ausbeute an IV vergrößert. Während III in I u. II dissoziiert, ist



IV beständig. Beim Hydrieren an PtO<sub>2</sub> nur Äthylenbrücke hydrierbar: Endodihydroanhydrid, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (V), F. 146°; Exodihydroanhydrid (VI), F. 104°. Die entsprechenden



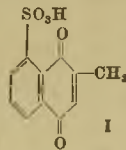
Dihydrodimethylester, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, Endoester (VII), Öl, u. Exoester (VIII), F. 65°, gehen beim Kochen mit NaOCH<sub>3</sub> in ein u. denselben trans-Dihydrodimethylester, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> (IX) (R=CH<sub>3</sub>), F. 75°, über, womit die Endo-Exo-Isomerie bewiesen ist. Beim Verseifen trans-Dihydrodicarbonsäure, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (IX, R=H), F. 230—232° Zersetzung. Beim Bromieren von V in verd. sd. Essigsäure entsteht Endobromoxydicarbonsäure, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>Br (X), F. 152 bis 153° Zers., während VI eine Bromlactonmonooxycarbonsäure, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>Br (XI), F. 146,5 bis 147,5° Zers. ergibt. Damit wird die Zugehörigkeit zu Endo- u. Exoform sichergestellt. Im folgenden wird die vornehmliche Bldg. der Endoform bei tieferer u. der Exoform bei höherer Temp. mit der größeren Aktivierungsenergie der Exoformbildung u. damit auch die verschied. starke Dissoziation ausführlich diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 66, 645—49. April 1944. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) 242.2617

Roger Mercanton und Henri Goldstein, Beitrag zum Studium der Bromnaphthalin-sulfonsäuren. Darst. der noch nicht beschriebenen 4-Bromnaphthalin-2-sulfonsäure u. einiger Derivv. u. Vgl. mit bekannten Isomeren. Ermittlung der Konst. durch Überführung in Dibromnaphthalin nach BEATHIE u. WHITMORE (vgl. J. Amer. chem. Soc. 55, [1933.] 1567; J. chem. Soc. [London] 1934, 50).



Versuche: (alle FF. korr.): *Na-Salz der 4-Bromnaphthalin-2-sulfonsäure*,  $C_{10}H_7O_3BrSNa$ , aus diazotierter 4-Aminonaphthalin-2-sulfonsäure mit  $CuBr + HBr$  bei 70—80°, Abscheidung durch Aussalzen mit  $NaCl$ , in W. mäßig lösl. Blättchen; *Silbersalz*, aus dem *Na-Salz* mit  $AgNO_3$ ; *Methylester*,  $C_{11}H_9O_3BrS$ , Nadeln aus  $CCl_4$ , F. 132°; *Äthylester*,  $C_{13}H_{11}O_3BrS$ , F. 90°; *Sulfochlorid*,  $C_{10}H_7O_2ClBrS$ , aus dem *Na-Salz* mit  $PCl_5$ ; aus  $CCl_4$  Prismen, F. 112,5°; *Sulfamid*  $C_{10}H_8O_2NBrS$ , aus A. Nadeln u. Plättchen, F. 183,5°; *Sulfamid*,  $C_{10}H_8O_2NBrS$ , aus A. Nadeln, F. 172°. — *Na-Salz der 5-Bromnaphthalin-2-sulfonsäure*, aus 5-Aminonaphthalin-2-sulfonsäure wie oben, Blättchen; *Silbersalz*; *Methylester*, Nadeln u. Blättchen, F. 110°; *Äthylester*, Blättchen, F. 125°; *Sulfochlorid*, Nadeln, F. 100°; *Sulfamid*, Blättchen, F. 225°, weniger lösl. als das 4.2-Isomere; *Sulfamid*, Prismen, F. 207,5°, weniger lösl. wie das 4.2-Isomere. — *K-Salz der 8-Bromnaphthalin-2-sulfonsäure*,  $C_{10}H_6O_3BrSK$ , Darst. unter Verwendung entsprechender K-Salze, ziemlich lösl. in W.; *Silbersalz*; *Methylester*, Tafeln, F. 97°; *Äthylester*, Nadeln u. Blättchen, F. 92,5°; *Sulfochlorid*, Nadeln, F. 120—121,5°; *Sulfamid*, Nadeln, F. 187—188°; *Sulfamid*, Blättchen, F. 170°. — *K-Salz der 2-Bromnaphthalin-1-sulfonsäure*, Krystalle, in W. mäßig lösl.; *Silbersalz*; *Methylester*, Blättchen, F. 93°; *Äthylester*, Nadeln, F. 65,5°; *Sulfochlorid*, Prismen, F. 98°; *Sulfamid*, Nadeln, F. 145°; *Sulfamid*, Prismen, F. 144°. — Umwandlung der Bromnaphthalinsulfonsäuren in die Dibromnaphthaline. Red. der Sulfochloride mit *Na-Sulfit* in verd.  $NaOH$  unter Erhitzen in die Nähe des Siedepunkts; Abscheidung der Sulfinsäuren durch Ansäuern mit  $H_2SO_4$ ; Absaugen u. Waschen mit W., aus den mit  $NaOH$  neutralisierten Sulfinsäuren beim Erhitzen mit  $HgCl_2$  unter Abspaltung von  $SO_2$  die Bromnaphthylquecksilberchloride. Absaugen u. Waschen mit heißem Wasser. Zuletzt Überführung der Hg-Verb. in die Dibromnaphthaline mit  $Brom + KBr$  in A. am Rückfluß. Nach dem Fällen mit W. aus verd. A. umkristallisiert. Aus den beschriebenen Bromnaphthalinsulfonsäuren entstanden so: *1.3-Dibromnaphthalin*, F. 64°; *1.6-Dibromnaphthalin*, F. 57°; *1.7-Dibromnaphthalin*, F. 75°; u. *1.2-Dibromnaphthalin*, F. 67°. (Helv. chim. Acta 28. 533—39. 2/5. 1945. Nutley, N. Y., Hoffmann La Roche; Lausanne, Univ.) 255.2662

Aaron Bendich und Erwin Chargaff, *Die Synthese von 2-Methyl-1.4-naphthochinon-8-sulfonsäure*. Darst. der zu biol. Verss. benötigten Verb. I durch Oxydation des 2-Methylnaphthalinsulfonsäureamids mit  $CrO_3$  in Eisessig. Anschließend Regeneration des Sulfonsäurerestes mit *Na-Nitrit*. Die Oxydation der freien 2-Methylnaphthalinsulfonsäure bzw. die Einführung des Sulfonsäurerestes in vorgebildetes 2-Methyl-1.4-naphthochinon gab zu geringe Ausbeute u. unreine Produkte. — *2-Methylnaphthalin-8-sulfonsäure*, aus 2-Methylnaphthalin in  $CCl_4$  mit Chlorsulfonsäure bei —10°; Reinigung durch Umkristallisieren des Ba-Salzes aus W. in Ggw. von Norit, zuletzt Überführung in das *Na-Salz* mit  $Na_2SO_4$  u. Trocknen bei 120°. — *2-Methylnaphthalin-8-sulfochlorid*, aus dem Sulfonat mit  $PCl_5$ , F. 94—95° aus 80%ig. Essigsäure. — *2-Methylnaphthalin-8-sulfonamid*, F. 197° (aus 70%ig. Alkohol). — *2-Methyl-1.4-naphthochinon-8-sulfonamid*,  $C_{11}H_9O_2NS$ , durch Oxydation des Sulfonamids mit  $CrO_3$  in 50%ig. Essigsäure bei 80°, aus A. + 15%ig. Essigsäure, gelbe Platten, F. 231—232° Zersetzung. Positiver CRAVEN-Farbstest (vgl. J. chem. Soc. [London] 1931. 1605). — *2-Methyl-1.4-naphthochinon-8-sulfonsäure* (I), aus der vorigen Verb. in Eisessig bei Zusatz von Nitritlsg. u.  $H_2SO_4$  bei 25°; *Ba-Salz* durch Erhitzen mit *Ba-Acetat*; *K-Salz*, kryst. aus konz.  $KCl$ -Lsg.; *Thalliumsalz*,  $C_{11}H_9O_2STl$ , nach GILMAN u. ABBOTT (vgl. C. 1945. II. 1001), aus W. gelbe Platten, F. 263—264° Zersetzung. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1568—69. Aug. 1943. New York, N. Y., Columbia Univ.) 255.2680

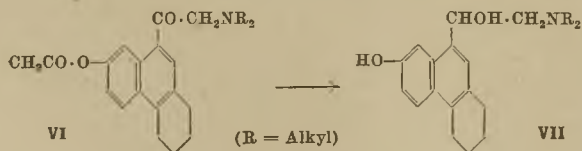


Felix Bergmann und Anna Weizmann, *Versuche zur Synthese von polymethylierten Phenanthrenen durch die Dienreaktion von Vinylnaphthalinen*. Durch Addition von Maleinsäureanhydrid (I) an Isopropenyl- u. sek.-Butenyl-naphthaline in Ggw. von Nitrobenzol (II) entstehen in geringen Mengen die entsprechenden Mono- oder Dimethylphenanthrenedicarbonsäureanhydride. Diese lassen sich zu Mono- oder Dimethylphenanthrenen entcarboxylieren. Führt man die Anlagerung von I nicht in Ggw. von II, sondern von Essigsäureanhydrid (III) durch, so erhält man mitunter tetrahydrierte Addukte, die sich nicht immer dehydrieren lassen. — Bei den Verss. zur Anlagerung von I an solche der oben genannten Ausgangsstoffe, die bereits 2 Methylgruppen enthalten, sind die Ausbeuten so niedrig, daß beim Trimethylderiv. aus Mangel an Material keine Entcarboxylierung vorgenommen werden konnte. Beim Tetramethylderiv. gelang zwar die Abspaltung von  $CO_2$ , aber die Konst. des Endprod. ließ sich nur auf spektrograph. Wege prüfen. — In einigen Fällen traten beim Entcarboxylieren Umlagerungen ein. — Wegen der schlechten Ausbeuten ist die Diensynth. von DIELS-ALDER zur Herst. von polymethylierten Phenanthrenen nicht geeignet.

Versuche: 1-Methylphenanthren-3.4-dicarbonsäureanhydrid, C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, durch 4std. Kochen von 2-Isopropenyl-naphthalin mit Maleinsäureanhydrid (I) in Ggw. von Nitrobenzol (II), gelbe Nadeln aus Butylacetat, F. 241—242°. — 1-Methylphenanthren, durch Erhitzen des K-Salzes des vorigen mit CaO auf 300°, F. 117—118° (Pikrat, F. 137°). — 1.2-Dimethylphenanthren-3.4-dicarbonsäureanhydrid, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus 2-[α.β-Dimethylvinyl]-naphthalin u. I in Ggw. von II, tiefgelbe Nadeln aus Essigsäureanhydrid (III), F. 242 bis 243°. — 1.2-Dimethylphenanthren, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>, durch Dest. des K-Salzes des vorigen mit CaO bei 250°, farblose Platten aus Essigsäure, F. 143° (Pikrat, F. 154°). — 1.2.3.4-Tetrahydro-1.2-dimethylphenanthren-3.4-dicarbonsäureanhydrid, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, bei der vorvorigen Rk. in Ggw. von III statt von II, breite gelbe Nadeln aus Butylacetat, F. 231°. Läßt sich mit S oder Se nicht dehydrieren. — 4-Methylphenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydrid, C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, aus 1-Isopropenyl-naphthalin u. I in Ggw. von II, orangefrote Stäbchen aus II, F. 282—284°. — 4-Methylphenanthren, durch Entcarboxylieren des vorigen mit Ba(OH)<sub>2</sub> u. Cu oder mit CaO (Pikrat, F. 139°). Daneben entsteht 4.5-Methylenphenanthren der nebenst. Formel (Pikrat, F. 151°, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, flache tiefrote Stäbchen aus Essigsäure, F. 164—166°). — 1.2.3.4-Tetrahydro-4-methylphenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydrid, C<sub>17</sub>-H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, bei der vorvorigen Rk. in Ggw. von III, hellgelbe Nadeln aus Butylacetat, F. 210°. Läßt sich durch Erhitzen mit S auf 300° dehydrieren. — 3.4-Dimethylphenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydrid, C<sub>18</sub>-H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus 1-[α.β-Dimethylvinyl]-naphthalin u. I in Ggw. von II, dünne intensiv gelbe Nadeln aus III, F. 242°. — 3.4-Dimethylphenanthren, durch Entcarboxylieren des vorigen, Krystalle aus Methanol, F. 53—54° (Pikrat, F. 128°). Daneben entsteht das oben beschriebene 1.2-Dimethylphenanthren. — 1-Isopropenyl-3.4-dimethylnaphthalin, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>, aus 1-Acetyl-3.4-dimethylnaphthalin (IV) u. CH<sub>3</sub>MgJ nebst anschließender Abspaltung von W. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 160°, farbloses Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 103°, n<sub>D</sub><sup>20</sup>, 5 = 1,6040 (Pikrat, C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, orangefrote Nadeln aus A., F. 115°). — 4.9.10-Trimethylphenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydrid, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus dem vorigen u. I in Ggw. von II, lange, dünne, prismat., intensiv gelbe Stäbchen aus Essigsäure, F. 256°. Eine Entcarboxylierung wurde nicht ausgeführt. — 1-[α.β-Dimethylvinyl]-3.4-dimethylnaphthalin, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>, aus IV u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr nebst anschließender Abspaltung von W., farbloses Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 100—110°, n<sub>D</sub><sup>30</sup> = 1,5968 (Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, orangefrote Stäbchen aus Methanol, F. 101—102°). — 3.4.9.10-Tetramethylphenanthren-1.2-dicarbonsäureanhydrid, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus dem vorigen u. I in Ggw. von II, feine gelbe Nadeln aus Butylacetat, F. 235—236°. Daneben entsteht ein Isomeres vom F. 212°. — 3.4.9.10-Tetramethylphenanthren (?), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>, durch Entcarboxylieren des vorigen mit Ba(OH)<sub>2</sub> u. Cu-Bronze bei 320° unter 25 mm Druck, flache Stäbchen aus A., F. 115° (Pikrat, C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, F. 227°). Daneben entsteht ein Isomeres (4-Äthyl-9.10-dimethylphenanthren?), flache Stäbchen, F. 65—67° (Pikrat, feine orangefarbige Nadeln aus A., F. 123°). (J. org. Chemistry 11. 592—99. Sept. 1946. Rehovot, Palästina, Daniel Sieff Res. Inst.)

132.2752

Harold R. Mighton und Robert C. Elderfield, 7-Acetoxy-9-acetyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren und sich davon ableitende Dialkylaminocarbinole. Das durch Acetylierung von 7-Oxytetrahydrophenanthren erhältliche 7-Acetoxytetrahydrophenanthren (I) gibt mit Acetylchlorid nach FRIEDEL-CRAFTS 7-Acetoxy-9-acetyltetrahydrophenanthren (II) neben etwas 7-Oxy-9-acetyltetrahydrophenanthren (III). — Die Stellung der Acetylgruppe wurde folgendermaßen festgelegt: bei Hydrolyse mit HCl entsteht aus II die Verb. III u. hieraus durch Red. nach CLEMMENSEN 7-Oxy-9-äthyltetrahydrophenanthren (IV). Andererseits liefert 9-Acetyltetrahydrophenanthren bei der Red. 9-Äthyltetrahydrophenanthren. Hieraus durch Sulfonierung u. K-Schmelze der entstehenden Sulfonsäure 7-Oxy-9-äthyltetrahydrophenanthren, das sich als ident. mit IV erwies. — Bromierung von II führt zu 7-Acetoxy-9-(ω-bromacetyl)-tetrahydrophenanthren (V); Kondensation dieser Verb. mit sek. Aminen zu Aminoketonen VI, die mit Al-Isopropylat die entsprechenden Aminocarbinole VII ergeben. Während der Red. oder der anschließenden



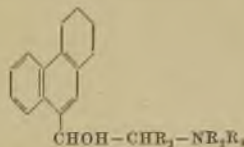
den Aufarbeitung wurde die Acetoxygruppe aufgespalten; demnach sind die Endprod. 7-Oxy-9-(2'-dialkylamino-1'-oxyäthyl)-tetrahydrophenanthrene.

Versuche: I, F. 82—83°. — II, aus I u. Acetylchlorid in CS<sub>2</sub> bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub>, F. 130—131°; daneben III, F. 221,5—222,5°. — III auch durch Verseifung von II. — IV durch Red. von III mit amalgamiertem Zn in Ggw. von Essigsäure, Toluol u. HCl,



F. 165—166°. — V, aus II u. Br<sub>2</sub> in wasserfreiem Äther, F. 154—155°. — 7-Oxy-9-[2'-di-n-amyloxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, aus V u. Di-n-amyloxyäthylamin über das Aminoketonhydrochlorid u. dessen Red. mit Al-Isopropylat, F. 173,5 bis 174,5° Zers. — In analoger Weise aus V u. Di-n-hexylamin ein Aminoketonhydrochlorid, F. 169,5—170,5° Zers., u. dann 7-Oxy-9-[2'-di-n-hexyloxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid. — Aus V u. Di-n-nonylamin ein Aminoketonhydrochlorid u. 7-Oxy-9-[2'-di-n-nonyloxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 130—131° Zers. — Die Arbeit wurde zur Auffindung neuer Antimalariamittel ausgeführt. (J. org. Chemistry 11. 247—52. Mai 1946. New York 27, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.) 320.2752

John B. Wright und Robert C. Elderfield, 9-Alkylaminocarbinole, die sich von 9-Acyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenderivaten ableiten. Vff. stellten eine Reihe von Aminocarbinolen dar nebst allg. Formel (R<sub>2</sub> u. R<sub>3</sub> sind gleiche oder verschied. KW-stoff-Reste, R<sub>1</sub> Wasserstoff, Methyl oder Äthyl) her. In allen Fällen wurde ein 9-Acyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren zum α-Bromalkylketon in äther. Lsg. bromiert, dieses mit dem gewünschten Keton kondensiert u. das erhaltene Aminoketon mittels Al-Isopropylat zum Aminocarbinol reduziert. Im allg. war es nicht nötig, die unbeständigen Aminoketone zu isolieren; sie konnten vielmehr als freie Basen oder Hydrochloride ohne besondere Reinigung red. werden. Die Kondensation der Bromketone mit den sek. Aminen verläuft leicht bei Zimmertemp., wenn R<sub>2</sub> u. R<sub>3</sub> gerade Alkylketten oder Benzylgruppen sind. Sind R<sub>2</sub> u. R<sub>3</sub> verzweigte Alkylreste, in denen die Verzweigungsstelle in der Nähe der Aminogruppe liegt (Diisopropyl-, Diisobutylamin), verlangt die Rk. höhere Temp. u. längere Dauer. Mitunter geht sie leichter in Bzl. als in Ae. vor sich. Verzweigung in einiger Entfernung von der Aminogruppe (Diisoamyl-, Diisohexylamin) hat wenig Einfl. auf die Reaktion. Im Falle von Di-2-äthylbutylamin (IV) u. Di-2-äthylhexylamin (V) konnte die Kondensation mit keinen Mitteln erzwungen werden (ster. Hinderung). Ist R<sub>2</sub> = Wasserstoff u. R<sub>3</sub> = Alkyl. muß die Rk. durch Kühlung gemäßigt werden. Der Substituent R<sub>1</sub> kann gleichfalls störend wirken. — Die Red. lieferte nur in den Fällen, wo R<sub>2</sub> = Wasserstoff war, schlechte Ausbeuten. Es wurde daher versucht, Verbb. dieser Art auf einem anderen Wege zu gewinnen, u. zwar durch Kondensation von Isoamyl-p-toluolsulfonamid (III) mit dem Bromketon u. Hydrolyse des Sulfonamids (vor oder nach der Red. der Carbonylgruppe). Doch lieferte die saure Hydrolyse des Aminoketon- u. des Aminocarbinolsulfonamids große Mengen Teer, aus dem keins der erwarteten Prodd. isoliert werden konnte.



Versuche: 9-[α-Bromacetyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (I), durch Bromierung von 9-Acetyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, F. 89,5—90,5°. — Aus I u. 2 Mol Diisoamylamin in Ae. ein öliges, orangefarbenes Prod., das ohne Reinigung mit Al-Isopropylat in Isopropylalkohol red. wurde: 9-[2'-Diisoamylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 181—182°. — Aus I u. Diisopropylamin ein Prod., das zu 9-[2'-Diisopropylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid red. wird, F. 191—192°. — Mit Diisobutylamin erhält man 9-[2'-Diisobutylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 140—141°; ferner in analoger Weise 9-[2'-Diisohexylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 118—119°; 9-[2'-Diheptylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 122—123°; 9-[2'-Dinonylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 125,5—126°; 9-[2'-Didecylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 116,5 bis 117,5°; 9-[2'-Diundecylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 111,5—113° (das Diundecylamin, F. 51,5—52,5°, wurde neben Undecylamin bei der katalyt. Hydrierung von Decylcyanid in Ggw. von RANEY-Ni gewonnen); 9-[2'-Didodecylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 107,5—109°; 9-[2'-N-(p-Methoxybenzyl)-N-n-butylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 165—166° (II); 9-[2'-n-Butylbenzylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 178—179°. Das für die Herst. von II erforderliche N-[p-Methoxybenzyl]-N-n-butylamin (Kp<sub>0,2</sub> 120—125°; Hydrochlorid) wird durch Hydrierung von p-Methoxybenzal-n-butylamin, Kp<sub>1</sub> 108—109°, u. dieses durch Kondensation von n-Butylamin u. p-Anisaldehyd gewonnen. — Aus Isoamylamin u. I ein Aminoketon, das als Hydrochlorid zu 9-[2'-Isoamylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 193,5 bis 194,5°, red. wird. Der Vers., diese Verb. auch aus I u. III zu synthetisieren, mißlang. — Aus I u. n-Nonylamin 9-[2'-n-Nonylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 171—172,5°; in analoger Weise 9-[2'-n-Decylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 158,5—159,5°. — Aus I mit IV bzw. V kein Ergebnis. — Aus 9-[2'-Di-n-amyloxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid mit Essig-

säureanhydrid 9-[2'-Di-n-amylamino-1'-acetoxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 152—154°. — Aus 9-[ $\alpha$ -Brompropionyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren u. Tetrahydroisochinolin ein Aminoketon, das zu 9-[2'-Tetrahydroisochinolino-1'-oxypropyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 224—225° Zers., red. wird. — Aus 9-[ $\alpha$ -Brombutyryl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (VI) u. Diäthylamin 9-[2'-Diäthylamino-N-oxybutyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 195,5—196,5°. — VI, aus 9-Butyryl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (VII) u. Br<sub>2</sub>, F. 55,5—56,5°. — VII, aus Tetrahydrophenanthren u. Butyrylchlorid in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> u. CS<sub>2</sub>, F. 46—47°. Wird als Lösungsm. Nitrobenzol anstatt CS<sub>2</sub> verwendet, so entstehen 2 Isomere, wahrscheinlich neben VII die 7-Butyrylverb. vom F. 140—141°. — In analoger Weise 9-Isocaproyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, F. 33—33,5°, u. hieraus 9-[ $\alpha$ -Bromisocaproyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, F. 89,5—90,5° (VIII). Die Umsetzung von VIII mit Diäthylamin (während 6 Monaten) u. die Red. des dabei entstehenden Aminoketons ergab ein Aminocarbonolhydrochlorid, das nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte. — Vgl. MAY u. MOSETTIG, J. org. Chemistry 11, [1946.] 1; C. 1946. I. 334. (J. org. Chemistry 11, 111—22. März 1946. New York 27, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.) 320.2752

John M. Griffing und Robert C. Elderfield, 7-Methoxy-8-acetyl- und 7-Methoxy-9-acetyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren und sich von ihnen ableitende Aminocarbinole. 1.2.3.4-Tetrahydrophenanthrendialkylaminocarbinole haben sich als wirksam gegenüber Vogelmalaria erwiesen. Um den Einfl. von Kernsubstituenten auf diese Wrkg. untersuchen zu können, stellten Vff. die nachst. beschriebenen Methoxytetrahydrophenanthrenaminocarbinole her. — Die Synth. ging von 1.2.3.4-Tetrahydrophenanthren (VII) aus; bei Sulfonierung dieser Verb. konnte eine Reihe von Sulfonsäuren erwartet werden, u. zwar, wenn die Sulfonsäuregruppe in eine  $\beta$ -Stellung eintrat, die 6-, 7- oder 10-Sulfonsäure u. bei  $\alpha$ -Substitution die 5-, 8- oder 9-Sulfonsäure. Wurde unter  $\beta$ -Substitution begünstigenden Bedingungen sulfoniert, so wurde Tetrahydrophenanthren-7-sulfonsäure (VIII) in guter Ausbeute erhalten; die Stellung der Sulfonsäuregruppe wurde durch Überführung in 7-Oxytetrahydrophenanthren (V), Methylierung zu 7-Methoxytetrahydrophenanthren (I) u. Dehydrierung mit Se zu 2-Methoxyphenanthren (IX) festgestellt. — I gibt bei der Umsetzung mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid unter den Bedingungen der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. ein Gemisch von 7-Methoxy-8-acetyltetrahydrophenanthren (II) u. 7-Methoxy-9-acetyltetrahydrophenanthren (III). Ausschließlich III entsteht aus 7-Acetoxytetrahydrophenanthren (IV) ( $\rightarrow$  7-Acetoxy-9-acetyltetrahydrophenanthren  $\rightarrow$  7-Oxy-9-acetyltetrahydrophenanthren [X]  $\rightarrow$  III). II kann durch FRIES-Umlagerung von IV zu 7-Oxy-8-acetyltetrahydrophenanthren u. Methylierung gewonnen werden. Die Stellung der Acetylgruppe in II wurde durch Red. zu 7-Methoxy-8-äthyltetrahydrophenanthren (XXIV) u. Dehydrierung zu 1-Äthyl-2-methoxyphenanthren (XI) aufgeklärt. Diese Klärung wurde auch auf folgendem Wege versucht: V wurde nach GATERMANN in 7-Oxytetrahydrophenanthren-8-aldehyd (XII) übergeführt, der zu 7-Oxy-8-methyltetrahydrophenanthren (XIII) red. werden konnte; Methylierung ergab 7-Methoxy-8-methyltetrahydrophenanthren (XIV) u. Dehydrierung dieser Verb. 1-Methyl-2-methoxyphenanthren (XV). Die Oxydation von 7-Methoxytetrahydrophenanthren-8-aldehyd (VI) sollte zu einer 8-Carbonsäure führen u. diese mit einer direkt durch Oxydation der Acetylgruppe in II vielleicht erhältlichen Säure verglichen werden. Die Oxydation der Aldehydgruppe von VI gelang jedoch nicht. VI konnte in das Oxim (XVI) u. dieses in das Nitril (XVII) umgewandelt werden. Die Hydrolyse des Nitrils war undurchführbar. Die Oxydation von II gab nur ganz geringe Ausbeuten an Säure (im Gegensatz zu III, dessen Acetylgruppe mit Hypochlorit leicht zur Carboxylgruppe oxydiert wird). Die Synth. der Aminocarbinole von II ging über folgende Stufen: II  $\rightarrow$  7-Methoxy-8-[ $\omega$ -bromacetyl]-tetrahydrophenanthren (XXIII)  $\rightarrow$  7-Methoxy-8-[ $\omega$ -dialkylaminoacetyl]-tetrahydrophenanthren  $\rightarrow$  7-Methoxy-8-[2'-dialkylamino-1'-oxyäthyl]-tetrahydrophenanthren. — Da die Bldg. von Brommethylketon durch direkte Bromierung von III von einer erheblichen Kernbromierung begleitet war, mußte hier folgender Weg gewählt werden: III  $\rightarrow$  7-Methoxytetrahydrophenanthren-9-carbonsäure (XVIII)  $\rightarrow$  Säurechlorid (XIX)  $\rightarrow$  7-Methoxytetrahydrophenanthren-9-diazomethylketon (XX)  $\rightarrow$  7-Methoxy-9-[ $\omega$ -bromacetyl]-tetrahydrophenanthren (XXI)  $\rightarrow$  7-Methoxy-9-[2'-dialkylamino-1'-oxyäthyl]-tetrahydrophenanthren.

Versuche: VII wurde durch kurze Behandlung (ca. 6 Min.) mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 160—165° in VIII übergeführt; Na-Salz; p-Toluidinsalz, F. 293—295° Zers. — Durch Kalischmelze des Na-Salzes V, F. 133—134°; mit Dimethylsulfat I, F. 59—60°. — Dehydrierung von I mit Se bei 300° zu IX, F. 96—97°; Pikrat, F. 124—125°. — Gemisch von II u. III, aus I u. Acetanhydrid in Ggw. von AlCl<sub>3</sub>; hieraus durch fraktionierende Krystallisation geringe Mengen von reinem II u. III, FF. 101,5—102,5° bzw. 90—91°. — III in guter Ausbeute durch Methylierung von X. — Eine Lsg. von 50 g IV in 100 ccm CS<sub>2</sub>



wird gekühlt u. unter Rühren allmählich mit 20 g AlCl<sub>3</sub> versetzt, das Gemisch 1 Stde. unter Rückfluß auf dem Dampfbad erhitzt, von CS<sub>2</sub> befreit, der Rückstand 4 Stdn. auf 120—130° erhitzt, mit Eis u. HCl zers., usw. F. des Prod. 86,5—87,5°. Behandlung mit Dimethylsulfat ergibt II. Hieraus durch Red. mit HCl u. amalgamiertem Zn XXIV, zähes schwach gelbes Öl, u. dann durch Dehydrierung mit Se bei 300—310° XI, F. 126—128°. — Aus V mit Zn(CN)<sub>2</sub> u. KCl in trockenem Ae. unter Einleiten von HCl XII, F. 116,5—117,5°; Oxim, F. 221—222°. — Aus XII durch Red. mit Zn u. HCl XIII, F. 171—172°, dann durch Behandlung mit Dimethylsulfat XIV, F. 111—112°, u. durch Dehydrierung mit Se XV, F. 160,5—161°. 1-Methyl-2-oxypheanthren, F. 196—197,5°. — Aus XII durch Methylierung VI, F. 142,5—143,5°; Oxim, F. 198—199° (XVI). Aus XVI durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid 7-Methoxy-8-cyan-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (XVII), F. 186 bis 187°. — III wird mit NaOCl zu XVIII, F. 227—229°, oxydiert. Mit SOCl<sub>2</sub> XIX, F. 139 bis 141°; *p*-Toluidid, F. 207—208°. — Aus XIX u. Diazomethan XX, F. 125—126° Zers. — XX liefert mit HBr XXI, F. 95—96°. Durch Kochen mit Na-Benzozat wird der entsprechende Benzoesäureester hergestellt, F. 145—146°. — Aus dem Chlorketon mit Al-Isopropylat 7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-9-chlorhydrin (XXII), F. 157—158°. — XXI wird mit Dimethylamin umgesetzt u. die ölige Base mit Al-Isopropylat zu 7-Methoxy-9-[2'-dimethylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren red.; Hydrochlorid, F. 183—184,5°. — In analoger Weise mit Diäthylamin 7-Methoxy-9-[2'-diäthylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, Hydrochlorid, F. 180—181°. — Verss., das entsprechende Diamylaminocarbinol aus XXI oder XXII herzustellen, ergaben nur ein nichtkrystallisierendes Öl. — XXIII, aus II u. Br<sub>2</sub>, F. 96,5—97,5°. Hieraus 7-Methoxy-8-[2'-dimethylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, Hydrobromid, Hydrochlorid, F. 224—225°. — Ferner 7-Methoxy-8-[2'-diäthylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren; Hydrochlorid, F. 177—178°; 7-Methoxy-8-[2'-di-n-amyldamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, Hydrochlorid, F. 183—184°. (J. org. Chemistry 11. 123—35. März 1946. New York 27, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.)

320.2752

S. Morris Kupchan und Robert C. Elderfield, 7-Chlor- und 7-Methoxy-8-chlor-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren und sich von ihnen ableitende Aminocarbinole. Die Arbeit wurde im Rahmen eines umfassenden Programms zur Auffindung neuer Antimalariamittel ausgeführt. — 7-Oxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (IV) wurde nach BUCHERER in 7-Aminotetrahydrophenanthren (VIII) umgewandelt. Diazotierung u. Umsetzung mit CuCl ergab 7-Chlortetrahydrophenanthren (IX) in guter Ausbeute. Hieraus mit Acetylchlorid nach FRIEDEL-CRAFTS 7-Chlor-9-acetyltetrahydrophenanthren (I), das durch Red. zu 7-Chlor-9-äthyltetrahydrophenanthren (XI) nach CLEMMENSEN u. Überführung in 9-Äthyltetrahydrophenanthren (XII) mittels H<sub>2</sub> u. Pd identifiziert wurde. Von I gelangt man über 7-Chlor-9-[*o*-bromacetyl]-tetrahydrophenanthren (XIV) u. 7-Chlor-9-[*o*-dialkylaminoacetyl]-tetrahydrophenanthrene zu 7-Chlor-9-[2'-dialkylamino-1'-oxyäthyl]-tetrahydrophenanthrenen. — Eine weitere Reihe von Verb. leitet sich von 7-Methoxy-8-chlortetrahydrophenanthren (II) ab, das aus 7-Methoxytetrahydrophenanthren (XV) u. PCl<sub>5</sub> gewonnen wird. Diese Verb. wird folgendermaßen identifiziert:  $\gamma$ -[6-Methoxynaphthyl-(2)]-buttersäure (XVI) wird mit POCl<sub>3</sub> in  $\gamma$ -[5-Chlor-6-methoxynaphthyl-(2)]-buttersäure (XVII) übergeführt; hieraus entsteht durch Ringschluß mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4-Keto-7-methoxy-8-chlortetrahydrophenanthren (XVIII) u. aus dieser Verb. durch Red. mit amalgamiertem Zn u. HCl II. — Aus II durch Acetylierung nach FRIEDEL-CRAFTS 7-Methoxy-8-chlor-9-acetyltetrahydrophenanthren (III), das die Herst. entsprechender Dialkylaminocarbinole gestattet (über 7-Methoxy-8-chlor-9-[*o*-bromacetyl]-tetrahydrophenanthren [XII]). Die Stellung der Acetylgruppe in III ergibt sich bei der Red. der Acetyl- zur Äthylgruppe u. bei der anschließenden Spaltung der Äthergruppe u. der Red. mit HJ, wobei das bekannte 7-Oxy-9-äthyltetrahydrophenanthren (V) entsteht. — Die Einw. von HBr u. HJ auf II, III u. dgl. wurde untersucht. Wird III mit HJ am Rückfluß erhitzt, so entsteht unter Spaltung der Äthergruppe u. Abtrennung der Acetylgruppe u. des Cl-Atoms IV. 7-Methoxy-9-acetyltetrahydrophenanthren (XX) bzw. 9-Acetyltetrahydrophenanthren (XIII) liefern bei dieser Behandlung IV bzw. Tetrahydrophenanthren (VII). Aus 7-Methoxy-8-chlor-9-äthyltetrahydrophenanthren (VI) u. HJ V. Auch mit HBr entsteht aus VI die Verb. V, jedoch nur in geringer Menge. Andererseits ergeben II u. III mit HBr 7-Oxy-8-chlortetrahydrophenanthren (XXI). Die Rk. von 9-Acetyltetrahydrophenanthren mit HBr oder HJ ergab unter Spaltung der Ketogruppe VII. Zusammenfassend wird über das Verh. von 1.2-Dialkyl-naphthalinderiv., soweit sie Tetrahydrophenanthrene sind, ausgesagt: Im Falle der 5-Chlor-6-methoxy-1.2-dialkyl-naphthaline führt Behandlung mit HJ zu völliger reduzierender Abspaltung des Cl u. Aufspaltung der Äthergruppe; Behandlung mit HBr kann partielle Entfernung von Cl u. Ätherspaltung hervorufen. HBr u. HJ veranlassen hydrolyt. Spaltung einer 4-Acetylgruppe von 1.2-Dialkyl-naphthalinen. — Eine ausgesprochene ster. Hinderung wird durch die mangelhafte Reaktionsfähigkeit des 8-Cl-Atoms u. der 9-Acetylgruppe

in III angezeigt: so kann dieses Cl mit H<sub>2</sub> über einem Pd-Katalysator nicht abgespalten werden, u. die Acetylgruppe widersteht der Einw. von Hydroxylamin u. der Oxydation mit NaOCl. Daß dieses Verh. durch das Cl-Atom verursacht wird, ergibt sich daraus, daß das chlorfreie 7-Methoxy-9-acetyltetrahydrophenanthren die beiden letztgenannten Rkk. eingeht.

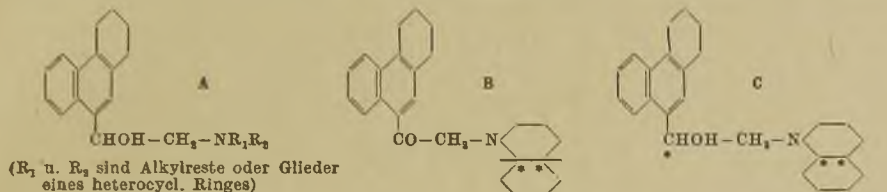
Versuche: VIII, durch Erhitzen von IV mit wss. NH<sub>3</sub> u. SO<sub>2</sub> unter Druck auf 150—155°, F. 76,5—77,5°; Hydrochlorid, F. 289—291° Zers. — IX, F. 53—53,5°. — Aus IX u. Acetylchlorid I, F. 88—89°. Durch Red. mit amalgamiertem Zn u. HCl XI, F. 37—37,5°, u. dann mit H<sub>2</sub> u. Pd XII, F. 125,5—126,5°. XII auch durch Red. von XIII mit Zn u. HCl. — Aus I u. Br<sub>2</sub> XIV, F. 124—125°. — XIV wird mit Dimethylamin umgesetzt u. das Reaktionsprod. durch Al-Isopropylat zu 7-Chlor-9-[2'-dimethylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren red.; Hydrochlorid, F. 224—225°. — Aus XIV u. Diäthylamin 7-Chlor-9-[2'-diäthylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, Hydrochlorid, F. 170—171°. — Aus XIV u. Di-n-amylamin 7-Chlor-9-[2'-di-n-amylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrochinolin, Hydrochlorid, F. 155—156°. — Mit Dihexylamin 7-Chlor-9-[2'-dihexylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, Hydrochlorid, F. 143 bis 144°. — Aus XV II, F. 126—126,5°. — β-[6-Methoxy-2-naphthoyl]-propionsäure wird mit amalgamiertem Zn u. HCl zu XVI, Kp.<sub>0,3</sub> 175—178°, F. 134—135°, reduziert. Hieraus mit PCl<sub>5</sub> XVII, F. 137—138°, u. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> XVIII, F. 169—170°. Red. mit Zn u. HCl zu II. — II wird mit Acetanhydrid in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> u. CS<sub>2</sub> in III, F. 127,5—128°, übergeführt. Hieraus durch Red. mit Zn u. HCl VI. Bei Einw. von HJ auf VI ein Prod. vom F. 165—166°, das mit aus 7-Acetoxy-9-acetyltetrahydrophenanthren bereitetem 7-Oxy-9-äthyltetrahydrophenanthren (XIX) einen Misch-F. von 164,5—165,5° gibt. VI u. HBr liefern ein Prod., dessen Misch-F. mit XIX keine Depression zeigt. — 7-Methoxy-9-äthyltetrahydrophenanthren durch Red. von XX zu XIX u. Methylierung mit Diazomethan, F. 60—61°. — Aus III mit HBr XXI, F. 111—112°. — Aus II mit HBr ein Prod. vom F. 110—111°. Keine Depression des Misch-F. mit XXI. — Aus III bzw. XX mit HJ IV. — Aus XIII mit HJ oder HBr VII, F. 32—33°. — Aus III mit Br<sub>2</sub> XXII, F. 152 bis 153°. — Durch Umsetzung von XXII mit Dimethylamin u. Red. des Prod. mit Al-Isopropylat 7-Methoxy-8-chlor-9-[2'-dimethylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, Hydrochlorid, F. 242—243° Zers. — Aus XXII u. Diäthylamin 7-Methoxy-8-chlor-9-[2'-diäthylamino-1'-oxyäthyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, Hydrochlorid, F. 209 bis 210°. — Kondensation von XXII mit Dipropylamin u. Diamylamin u. Red. der öligen Prodd. ergab keine definierten Produkte. (J. org. Chemistry 11, 136—49. März 1946. New York 27, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.) 320.2752

Everette L. May und Erich Mosettig, Versuche zur Auffindung neuer Antimalariamittel. I. Mitt. Aminoalkohole, die sich von 1.2.3.4-Tetrahydrophenanthren ableiten. (Studien in der Phenanthrenreihe. XXVI. Mitt.). (XXV. vgl. KRUEGER, C. 1940. II. 2888.) Es wurde eine Anzahl von Alkaninen der allg. Formel A hergestellt. Als Ausgangsstoff diente 9-Acetyltetrahydrophenanthren (XV). Diese Verb. wurde nach üblichen Verf. über die Bromketone u. Aminoketone in die Aminoalkohole übergeführt. Folgende Verb. wurden auf ihre Antimalariawirkg. untersucht: 9-[β-Dimethylamino-α-oxyäthyl]-T (III) (T = Tetrahydrophenanthren); 9-[β-Diäthylamino-α-oxyäthyl]-T (IV); 9-[β-Di-n-propylamino-α-oxyäthyl]-T (V); 9-[β-Diisopropylamino-α-oxyäthyl]-T; 9-[β-Diallylamino-α-oxyäthyl]-T (X); 9-[β-Dibutylamino-α-oxyäthyl]-T (VI); 9-[β-Diisobutylamino-α-oxyäthyl]-T; 9-[β-Dipentylamino-α-oxyäthyl]-T (VII); 9-[β-Dipentylamino-α-acetoxyäthyl]-T; 9-[β-Dipentylamino-α-chloroxyäthyl]-T (I); 9-Dipentylaminoacetyl-T; 9-[β-Diisopentylamino-α-oxyäthyl]-T; 9-[β-Dihexylamino-α-oxyäthyl]-T (VIII); 9-[β-Diisohexylamino-α-oxyäthyl]-T; 9-[β-Diheptylamino-α-oxyäthyl]-T; 9-[β-Dioctylamino-α-oxyäthyl]-T (IX); 9-[β-Dinonylamino-α-oxyäthyl]-T (II); 9-[β-Didecylamino-α-oxyäthyl]-T; 9-[β-Piperidino-α-oxyäthyl]-T (XI); 9-[β-Morpholino-α-oxyäthyl]-T (XIV); 9-Morpholinoacetyl-T; 9-Tetrahydrochinolinacetyl-T; d,l-9-[β-(trans-Dekahydrochinolino)-α-oxyäthyl]-T; d-9-[β-(trans-Dekahydrochinolino)-α-oxyäthyl]-T (XIII); 9-[β-(Tetrahydroisochinolino)-α-oxyäthyl]-T (XII). — Die verträgliche Dosis beträgt für Kücken 0,1—1,0 mg/g u. steigt von der Dimethylamino- zur Didecylaminoverb. an, während die Wirksamkeit gegenüber Plasmodium gallinaceum von der Dimethylamino- zur Didecylaminoverb. wächst. Keine der Verb. zeigte eine Wrkg. gegenüber sporeizit-induzierter Gallinaceum-Malaria. — Auch die Verb. I u. II, die sich bei der klin. Prüfung am besten bewährten, kommen prakt. nicht als Ersatz für Chinin oder Atebrin in Betracht. — Die neuen Verb. erreichen im allg. 1/2—1/16 der Chininwirksamkeit. Manche von ihnen, bes. die Dipropylaminoverb., sind sehr wirksam als Inhibitoren für Plasmacholinesterase. — Folgende Verb. sind noch genannt: 9-Dimethylaminoacetyl-T-Hydrochlorid; III-Hydrochlorid; 9-Diäthylaminoacetyl-T-Hydrochlorid; IV-Hydrochlorid; 9-Dipropylaminoacetyl-T-Hydrochlorid; V-Hydrochlorid; 9-Dibutylaminoacetyl-T-Hydrochlorid; VI-



Hydrochlorid; 9-Dipentylaminoacetyl-T-Hydrochlorid; VII-Hydrochlorid; VIII-Hydrochlorid; IX-Hydrochlorid; X-Hydrochlorid; 9-Piperidinoacetyl-T-Hydrochlorid; XI-Hydrochlorid; 9-[1'.2'.3'.4'-Tetrahydrochinolinoacetyl]-T-Hydrochlorid; 9-[1'.2'.3'.4'-Tetrahydroisochinolinoacetyl]-T-Hydrochlorid; XII-Hydrochlorid; d,l-9-[trans-Dekahydrochinolinoacetyl]-T-Hydrochlorid; XIII-Hydrochlorid; d,l-9-[β-(trans-Dekahydrochinolino)-α-oxyäthyl]-T (A-Form) u. Hydrochlorid; d,l-9-[β-(trans-Dekahydrochinolino)-α-oxyäthyl]-T (B-Form) u. Hydrochlorid; 9-Morpholinoacetyl-T-Hydrochlorid; XIV-Hydrochlorid.

Versuche: 20 g XV werden in eisgekühltem Ae. in 30—45 Min. mit 14,4 g Br<sub>2</sub> versetzt, das Gemisch dann bei Zimmertemp. durch Überblasen von Luft von HBr befreit, das beim Abkühlen auf 0° ausfallende Prod. mit Ae. gewaschen. 9-[ω-Bromacetyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, F. 91—92° (aus Methanol-Ae.) (XVI). — Die Aminoketone werden durch Umsetzung von 1 Mol XVI mit 2 Mol des entsprechendenamins in Ae. unter Schütteln während 2—15 Stdn., Kühlen, Filtrieren des ausfallenden Aminhydrobromids u. Waschen mit W. gewonnen. — Die Red. zu den Aminoalkoholen erfolgt entweder katalyt. mit H<sub>2</sub> in Ggw. von PtO oder mittels Na-Isopropylat. — 9-Dioctylaminoacetyl-T-Hydrochlorid kryst. aus Äthylacetat-Ae. in 2 Formen FF. 65—75° u. 81—83°. Die Dialkylaminoketone zeigen, mit Ausnahme der Dimethylamino- u. Diäthylamino-verb., eine grüne Färbung in Ggw. von überschüssiger alkohol. HCl. Es wird angenommen, daß diese Erscheinung auf die Bldg. von Dihydrochloriden zurückzuführen ist, wobei das zweite Mol. HCl viel weniger fest gebunden ist als das n. Hydrochlorid bildende Molekül. — Bei der katalyt. Red. des d,l-trans-Dekahydrochinolinoketons B werden die beiden möglichen diastereomeren Aminoalkohole C im Mengenverhältnis von 5:1 erhalten.



— Bei Verwendung von d-trans-Dekahydrochinolin konnte in dem Reduktionsgemisch nur eins der erwarteten Isomeren festgestellt werden. (J. org. Chemistry 11, 1—9. Jan. 1946. Bethesda 14, Md., National Inst. of Health, Div. of Physiology.) 320.2753

Everette L. May und Erich Mosettig, Versuche zur Auffindung neuer Antimalariamittel. II. Mitt. Aminoalkohole, die sich vom Phenanthren ableiten. (Studien in der Phenanthrenreihe. XXVII. Mitt.) (XXVI. vgl. vorst. Ref.) Es wurde eine Anzahl von Alkaminen der allg. nebenstehenden Formel hergestellt (R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> sind Alkylreste oder der Rest von Dekahydrochinolin). — Folgende Verb. wurden biolog. untersucht: 9-[β-Dimethylamino-α-oxyäthyl] Ph (Ph = Phenanthren); 9-[β-Diäthylamino-α-oxyäthyl] Ph; 9-[β-Dipropylamino-α-oxyäthyl] Ph (IV); 9-[β-Dibutylamino-α-oxyäthyl]-Ph (V); 9-[β-Dipentylamino-α-oxyäthyl] Ph (VI); 9-[β-Dihexylamino-α-oxyäthyl] Ph (VII); 9-[β-Diheptylamino-α-oxyäthyl] Ph (VIII); 9-[β-Dioctylamino-α-oxyäthyl] Ph (IX); 9-[β-Dinonylamino-α-oxyäthyl]-Ph (I); d,l-9-[β-(trans-Dekahydrochinolino)-α-oxyäthyl]-Ph (A-Form). Die verträglichen Dosen für Kücken sind etwa die gleichen wie bei den Analogen der Tetrahydroreihe (vgl. vorst. Ref.). Auch hier nimmt die Giftigkeit mit zunehmender Größe der Dialkylaminogruppe ab. Die Wirksamkeit gegenüber Plasmodium gallinaceum scheint im ganzen etwas größer als in der Tetrahydroreihe zu sein, doch wird auch hier in keinem Falle eine Aktivität bei sporozoitinduzierter Gallinaceum-Malaria beobachtet. Die klin. Prüfung von I zeigt bei Plasmodium vivax eine Antimalariawrk. an, die derjenigen des Chinins überlegen ist. Im allg. erreichen die Verb. die Werte 1/3—1, bezogen auf die Wrkg. des Chinins. Sie sind kräftigere Plasmacholinesterase-Inhibitoren als die Tetrahydroanalogen, weisen aber die gleiche Beziehung zwischen Größe der Dialkylaminogruppe u. inhibierender Wrkg. wie diese auf.

Versuche: Die Synth. erfolgt vom 9-Acetylphenanthren (II) aus über 9-[ω-Bromacetyl]-phenanthren (III) u. die Aminoketone. Die katalyt. Red. bewährt sich hier nicht sehr, dagegen liefert die Red. mit Al-Isopropylat gute Ausbeuten. — Aus II durch Bromierung III, F. 94—95°. Hieraus durch Schütteln mit Dipropylamin in Ae. 9-[2'-Dipropylaminoacetyl]-phenanthrenhydrobromid, das in das Hydrochlorid übergeführt wird. F. 163—167°. Hydrierung in Ggw. von PtO führt zu 9-[2'-Dipropylamino-1'-oxyäthyl]-Ph-

*Hydrochlorid*, F. 180—186°. — Die Red. von 9-[2'-*trans*-Dekahydrochinolino-1'-oxoäthyl]-phenanthren mit Al-Isopropylat liefert die 2 erwarteten diastereomeren Formen im Mengenverhältnis 7:5. FF. 140—142° (*A-Form*) u. 203—207° (*B-Form*; *Hydrochloride*, FF. 249—250,5° u. 200—203°. — Ferner sind genannt: die *Hydrochloride* von I, IV, V, VI, VII, VIII u. IX u. das *Sulfat* von V. (J. org. Chemistry 11, 10—14. Jan. 1946.)

320.2753

Everette L. May und Erich Mosettig, *Versuche zur Auffindung neuer Antimalariamittel*. III. Mitt. *Aminoalkohole, die sich von 3-Methoxyphenanthren ableiten*. (Studien in der Phenanthrenreihe. XXVIII. Mitt.) (XXVII. vgl. vorst. Ref.) Da sowohl Atebrin als auch Plasmochin eine Methoxygruppe enthalten, konnte erwartet werden, daß die Einführung einer solchen Gruppe in das Mol. der in der vorstehenden Arbeit beschriebenen Aminoalkohole der Phenanthrenreihe mit einer Erhöhung der Antimalariawirkg. einhergehen würde. Diese Annahme hat sich jedoch an den 3-Methoxyphenanthren-9-alkaminen nicht bestätigt. Die neue Verbindungsreihe ist, im ganzen gesehen, weniger wirksam gegen *Plasmodium gallinaceum* als die Phenanthren- u. Tetrahydrophenanthrenreihe (vorvorst. Ref.). Die Toxizität ist nicht wesentlich verändert; keine der Verb. zeigt eine Wrkg. auf sporozoitinduzierte Gallinaceum-Malaria. — Es wird im allg.  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{16}$  der Chininwrkg. erreicht. Folgende Verb. wurden biol. untersucht: 9-[ $\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -oxyäthyl]-3-methoxy-Ph (Ph = Phenanthren); 9-[ $\beta$ -Diäthyl- $\alpha$ -oxyäthyl]-3-methoxy-Ph; 9-[ $\beta$ -Dipropylamino- $\alpha$ -oxyäthyl]-3-methoxy-Ph (II); 9-[ $\beta$ -Dibutylamino- $\alpha$ -oxyäthyl]-3-methoxy-Ph (III); 9-[ $\beta$ -Dipentylamino- $\alpha$ -oxyäthyl]-3-methoxy-Ph; 9-[ $\beta$ -Dinonylamino- $\alpha$ -oxyäthyl]-3-methoxy-Ph; 9-[ $\beta$ -Morpholino- $\alpha$ -oxyäthyl]-3-methoxy-Ph; *d,l*-9-[ $\beta$ -(*trans*-Dekahydrochinolino)- $\alpha$ -oxyäthyl]-3-methoxy-Ph (IV) (*A*- u. *B-Form*).

Versuche: 9-Bromphenanthren, durch Bromierung von Phenanthren in Chlf. u. Ae.; F. 61,5—63°. Hieraus durch Sulfonierung mit 96%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Gemisch von 9-Bromphenanthren-2- u. -3-sulfonsäure u. durch katalyt. Enthalogenerierung in Ggw. von Pd-Kohle Phenanthren-2- u. -3-sulfonsäure. Kalischmelze führt zum Gemisch von 2- u. 3-Phenanthrol, die durch Sublimation u. fraktionierte Kristallisation voneinander getrennt werden können. Einw. von Dimethylsulfat, Dest. im Hochvakuum u. Umsetzung mit Acetylchlorid in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> u. Nitrobenzol ergibt 3-Methoxy-9-acetylphenanthren, F. 97—98,5°. Durch Bromierung in Chlf. u. Ae. gelangt man zu 3-Methoxy-9-[ $\omega$ -bromacetyl]-phenanthren (I), F. 116—117°. — 10 g I, 6 g Dipropylamin in 60 ccm Ae. werden 15 Stdn. geschüttelt, das Reaktionsgemisch gekühlt, von Dipropylaminhydrobromid durch Filtrieren befreit, das Filtrat mit HCl angesäuert. Hierbei 3-Methoxy-9-[2'-dipropylamino-1'-oxyäthyl]-phenanthrenhydrochlorid, das katalyt. zu II-Hydrochlorid red. wird. F. 200 bis 202°. — In analoger Weise III über das Aminoketonhydrochlorid; ebenso die oben angeführten weiteren Aminoalkohole über ihre zugehörigen Aminoketone. — Aus I u. *d,l*-*trans*-Dekahydrochinolin die diastereomeren Formen A u. B von IV; FF. der Hydrochloride 247 bis 248° Zers. u. 229—233° Zers.; F. der freien Base A 148—154°; Base B kryst. nicht. (J. org. Chemistry 11, 15—20. Jan. 1946.)

320.2753

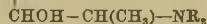
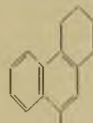
Everette L. May und Erich Mosettig, *Versuche zur Auffindung neuer Antimalariamittel*. IV. Mitt. *Aminoalkohole, die sich von Phenanthren und Tetrahydrophenanthren ableiten*. (Studien in der Phenanthrenreihe. XXIX. Mitt.) (XXVIII. vgl. vorst. Ref.) Es wird eine Reihe von Aminoalkoholen des Phenanthrens u. 1.2.3.4-Tetrahydrophenanthrens hergestellt, die in 9-Stellung die Seitenkette —CHOH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NR<sub>2</sub> tragen (R<sub>2</sub> steht für Dialkyl oder eine Pentamethylenbrücke). Man geht dabei von den entsprechenden Aminoketonen aus, die ihrerseits durch MANNICH-Rk. gewonnen werden. — Die Red. erfolgt auf katalyt. Wege unter Verwendung der Hydrochloride der Aminoketone. Vom Propylaminoketon aufwärts wird mit steigender Größe der Dialkylaminogruppe eine zunehmende Neigung zur Spaltung der Seitenkette beobachtet (unter Entstehung von sek. Aminhydrochlorid u. nichtbas. Prodd.). Die Reduktionsmeth. nach MEERWEIN PONNDORF-VERLEY ist nicht anwendbar, da die Aminoketone unter den Reaktionsbedingungen dieser Meth. nicht stabil sind. — Die verträgliche Menge der Aminoalkohole beträgt für Kücken nur 0,1—0,3 mg/g. Dies bedeutet einen ziemlich ungünstigen chemotherapeut. Index. Die Verb. sind hoch wirksam gegenüber *Plasmodium gallinaceum*, zeigen aber keinen Einfl. auf sporozoitinduzierte Gallinaceum-Malaria. Sie erreichen  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{8}$  der Wrkg. von Chinin.

Versuche: Ein Gemisch von 4,1 g Dimethylaminhydrochlorid, 1,5 g Paraformaldehyd, 9 ccm Bzl., 9 ccm Nitrobenzol u. 2 Tropfen konz. HCl wird 10—15 Min. unter Rühren erhitzt; nach Zusatz von 11 g 9-Acetyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren u. Erhitzen (30 Min.) entsteht 9-[3'-Dimethylamino-1'-oxopropyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 189—190°. Hieraus durch Hydrierung in Ggw. von PtO 9-[3'-Dimethylamino-1'-oxypropyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 168—169°. — Ferner: 9-[3'-Di-



*methylamino-1'-oxopropyl*]-phenanthrenhydrochlorid, F. 169—171<sup>o</sup>, u. 9-[3'-*Dimethylamino-1'-oxypropyl*]-phenanthrenhydrochlorid, F. 164—166<sup>o</sup>. — 9-[3'-*Diäthylamino-1'-oxopropyl*]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 140—143<sup>o</sup>, u. 9-[3'-*Diäthylamino-1'-oxypropyl*]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 200—201<sup>o</sup>. — 9-[3'-*Diäthylamino-1'-oxopropyl*]-phenanthrenhydrochlorid, F. 133—135<sup>o</sup>, u. 9-[3'-*Diäthylamino-1'-oxypropyl*]-phenanthrenhydrochlorid, F. 180—183<sup>o</sup>. — 9-[3'-*Dipropylamino-1'-oxopropyl*]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid u. 9-[3'-*Dipropylamino-1'-oxypropyl*]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 183,5—184,5<sup>o</sup>. — 9-[3'-*Dipropylamino-1'-oxopropyl*]-phenanthrenhydrochlorid u. 9-[3'-*Dipropylamino-1'-oxypropyl*]-phenanthrenhydrochlorid, F. 144,5 bis 146,5<sup>o</sup>. — 9-[3'-*Dibutylamino-1'-oxopropyl*]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 129—132<sup>o</sup>, u. 9-[3'-*Dibutylamino-1'-oxypropyl*]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 138—139<sup>o</sup>. — 9-[3'-*Dibutylamino-1'-oxopropyl*]-phenanthrenhydrochlorid u. 9-[3'-*Dibutylamino-1'-oxypropyl*]-phenanthrenhydrochlorid, F. 94—96<sup>o</sup>. — 9-[3'-*Diamylamino-1'-oxopropyl*]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid u. 9-[3'-*Diamylamino-1'-oxypropyl*]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 104—105,5<sup>o</sup>. — 9-[3'-*Diamylamino-1'-oxopropyl*]-phenanthrenhydrochlorid u. 9-[3'-*Diamylamino-1'-oxypropyl*]-phenanthrenhydrochlorid, F. 122—125<sup>o</sup>. — 9-[3'-*Piperidino-1'-oxopropyl*]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 187,5—188,5<sup>o</sup>, u. 9-[3'-*Piperidino-1'-oxypropyl*]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, F. 114,5—115,5<sup>o</sup>. (J. org. Chemistry 11. 105—10. März 1946.) 320.2753

Everette L. May und Erich Mosettig, *Versuche zur Auffindung neuer Antimalariamittel*. VII. Mitt. *Aminoalkohole vom Typus —CHOHCH(CH<sub>3</sub>)NR<sub>2</sub>, die sich vom Tetrahydrophenanthren ableiten*. (Studien in der Phenanthrenreihe. XXX. Mitt.) (VI. vgl. SARGENT, C. 1946. I. 346; XXIX. vgl. vorst. Ref.) Es wurden Carbinolamine der nebenst. allg. Formel hergestellt. 9-Propionyltetrahydrophenanthren (I), der Ausgangsstoff, wurde durch FRIEDEL-CRAFTS-Synth. gewonnen, seine Konst. durch Umwandlung in *Tetrahydro-9-phenanthroensäure* (IV) festgelegt. Als Nebenprod. bei der Bereitung von I entstand 7-Propionyltetrahydrophenanthren (II) in ca. 15%ig. Ausbeute; es konnte zu 2-Propionylphenanthren (III) dehydriert werden. Die Synth. der Propanolamine ging folgenden Weg: Bromierung von I, Austausch des Br-Atoms des Bromketons (V) gegen die Aminogruppe, Red. der Aminoketone zu den Aminoalkoholen (entweder katalyt. oder mit Al-Isopropylat). — Die verträgliche Dosis ist bei Kücken ähnlich der der niedrigeren Homologen —CHOH-CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub>. Der therapeut. Wert wird anscheinend durch die an dem der sek. Alkoholgruppe benachbarten C-Atom stehende Methylgruppe vermindert; gegenüber sporozoitinduzierter Gallinaceum-Malaria zeigt nur das *Diäthylaminocarinol* (VII) eine zwar nicht verhütende, doch verzögernde Wrkg., falls es in der Maximaldosis angewendet wird.



Versuche: Aus 1.2.3.4-Tetrahydrophenanthren u. Propionylchlorid in Nitrobenzol bei Ggw. von AlCl<sub>3</sub> I, F. 43—45<sup>o</sup>, neben II, F. 96—96,5<sup>o</sup>; *Semicarbazone*, FF. 161—163<sup>o</sup> bzw. 222,5—223,5<sup>o</sup>. *Pikrat* von I, F. 127,5—128<sup>o</sup>. Trennung von I u. II erfolgt mittels Ligroins, in dem I sich löst. — Dehydrierung von II mit S u. Cu-Bronze gibt III, F. 103 bis 104<sup>o</sup>; *Pikrat*, F. 105—106,5<sup>o</sup>. — Oxydation von I mit K-Hypochlorit zu IV, F. 213 bis 215<sup>o</sup>; *Methylester*, F. 71,5—72<sup>o</sup>. — Aus I u. Br<sub>2</sub> das *Bromketon* V, das nicht kristallin erhalten werden konnte. — Aus V u. gasförmigem Dimethylamin in äther. Lsg. 9-[2'-*Dimethylamino-1'-oxopropyl*]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren; hieraus durch katalyt. Hydrierung (PtO) 9-[2'-*Dimethylamino-1'-oxypropyl*]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, F. 159,5 bis 160<sup>o</sup>; *Hydrochlorid*, F. 221—222<sup>o</sup>. Diastereoisomere wurden nicht festgestellt. — Aus V u. Diäthylamin 9-[2'-*Diäthylamino-1'-oxypropyl*]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (VI); *Pikrat*, F. 163—164<sup>o</sup>. Kein kristallisierbares Hydrochlorid. Durch Hydrierung von VI 9-[2'-*Diäthylamino-1'-oxypropyl*]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (VII); *Hydrochlorid*, F. 219 bis 220<sup>o</sup> Zers.; es wurde kein Isomeres beobachtet. — Aus V u. Dipropylamin ein *Dipropylaminoketon*, das mit Al-Isopropylat zu 9-[2'-*Dipropylamino-1'-oxypropyl*]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren red. wurde, *Hydrochlorid*, F. 195,5—197<sup>o</sup>. Das Filtrat enthielt eine große Menge eines öligen *Hydrochlorids*, das nicht kryst. werden konnte u. vielleicht die *diastereomere Form* war. — Aus V u. Morpholin ein *Aminoketon(hydrochlorid)* u. daraus 9-[2'-*Morpholino-1'-oxypropyl*]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, F. 234—235<sup>o</sup> Zers. (J. org. Chemistry 11. 296—300. Mai 1946. Bethesda 14, Md., National Inst. of Health, Division of Physiology.) 320.2753

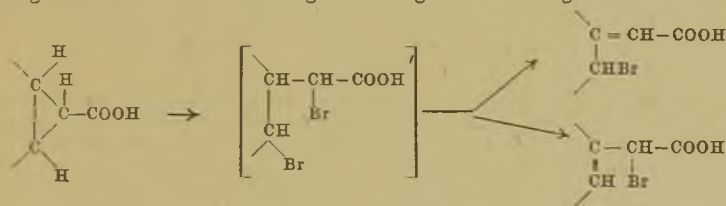
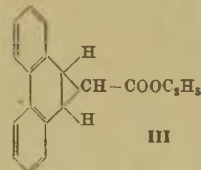
Edna M. Montgomery, Nelson K. Richtmyer und C. S. Hudson, *Versuche zur Auffindung neuer Antimalariamittel*. VIII. Mitt. *Phenyl-β-d-glucoside, Diphenyldisulfide, Phenylthiocyanate und verwandte Verbindungen*. (VII. vgl. vorst. Ref.) Es wurden verschied. Phenyl-β-d-glucoside, Diphenyldisulfide, Phenylthiocyanate u. verwandte S-Verbb.

hergestellt u. auf *Antimalariawirkg.* geprüft. Keine der Verb. zeigte eine ausreichende therapeut. oder prophylakt. Wirksamkeit. Die Herst. u. Unters. der Thiophenole u. Diphenyldisulfide erfolgte deshalb, weil die Phenylthioglycoside zu Thiophenolen hydrolysierbar u. diese leicht zu Diphenyldisulfiden oxydierbar sind u. solche Umwandlungen auch im Kückenorganismus auftreten könnten.

Versuche: *p*-Thiocyanodimethylanilin, F. 72—73°, aus *Dimethylanilin*, NH<sub>2</sub>SCN u. Br<sub>2</sub> in Eisessig. — *p*-Thiocyanodiäthylanilin, Kp. 138°, in analoger Weise aus *Diäthylanilin*; *Pikrat*, F. 134°; *Hydrochlorid*, F. 172°. — *p*-Thiocyano-*di-n*-propylanilin, F. 32 bis 33°; *Hydrochlorid*, F. 174°. — *p*-Thiocyano-*di-n*-butylanilinhydrochlorid, F. 143°. — *p*-Thiocyano-*N*-methyl-*N*-benzylanilin, F. 68—69°. — *p*-Thiocyano-*N*-äthyl-*N*-benzylanilin (II), F. 52—53°. — *1-Amino-2,4-dithiocyanonaphthalin*, F. ca. 200° Zers. — *4-Brom-, 4-Chlor-, 2,5-Dichlor- u. 3-Chlor-4-methylthiophenol* wurden durch Red. der entsprechenden Sulfonylchloride mit überschüssigem Zn-Staub u. warmer wss. HCl (1:1) gewonnen. Die Sulfonylchloride wurden aus den trockenen Na-Sulfonaten hergestellt. *4-Methoxy-, 4-Äthoxy- u. 4-Acetylthiophenol* sowie *1-Thionaphthol* nach LEUCKART durch Umsetzung der diazotierten Aminoverbb. mit überschüssigem *K-Äthylxanthogenat* in W. bei 80° u. Zers. der öligen Xanthogenate mit heißem Alkali. — *4-Dimethylamino-, 4-Diäthylamino-, 4-Dipropylamino- u. 4-Methylbenzylaminothiophenol* (I) durch Red. der entsprechenden Thiocyanoverbb. mit Metall u. Säure (z. B. Sn u. HCl oder Zn u. HCl); I durch Red. von II. — Die Disulfide entstanden bei der Oxydation von alkal. Lsgg. der Thiophenole mit Luft oder Jod. *Bis-[4-N-methyl-N-benzylaminophenyl]-disulfid*, F. 85 bis 86°. — *Bis-[p-dimethylaminophenyl]-disulfid*, aus *Dimethylanilin* u. Chlorschwefel. — *Bis-[p-bromphenyl]-disulfid*, als Zwischenprod. bei der Red. von *p-Brombenzolsulfonylchlorid* mit Sn u. HCl isoliert. — *Bis-[2,5-dichlorphenyl]-disulfid*, F. 81—82°. — *Bis-[3-chlor-4-methylphenyl]-disulfid*, F. 77—78°. — Zur Synth. der Glucothioside wurden *Acetobromglucose* u. ein Thiophenol durch alkoh. KOH in Ggw. von überschüssigem Thiophenol kondensiert. Die Entacetylierung des Tetraacetats erfolgte katalyt. mit Na- oder Ba-Methylat. Es wird angenommen, daß die Thioglycoside u. ihre Tetraacetylderiv.  $\beta$ -Konfiguration u. pyranoide Ringe haben, u. zwar im Hinblick auf ihre Bildungsweise u. ihre negative Drehung. Der alkal. Abbau von *Phenyl- u. p-Dimethylaminophenyl- $\beta$ -d-glucothiosid* zu *Lävoglucosan* scheint streng analog zu dem von *Phenyl- $\beta$ -d-glycosiden* zu sein. — *4-Methylphenyltetraacetyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 118°,  $[\alpha]_D^{20} = -21,0^{\circ}$  (Chlf., c = 2). — *4-Methylphenyl- $\beta$ -d-glucothiosidmonohydrat*, F. 149° (wasserfreie Form); Hydrat,  $[\alpha]_D^{20} = -57,0^{\circ}$  (Pyridin, c = 1,5). — *4-Methoxyphenyltetraacetyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 101—102°;  $[\alpha]_D^{20} = -28,1^{\circ}$  (Chlf., c = 1,6). — *4-Methoxyphenyl- $\beta$ -d-glucothiosidmonohydrat*, F. 77°;  $[\alpha]_D^{20} = -51,3^{\circ}$  (Pyridin, c = 1,5). — *4-Äthoxyphenyltetraacetyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 109 bis 111°;  $[\alpha]_D^{20} = -33,1^{\circ}$  (Chlf., c = 2). — *4-Äthoxyphenyl- $\beta$ -d-glucothiosidmonohydrat*, F. 137°;  $[\alpha]_D^{20} = -50,2^{\circ}$  (Pyridin, c = 1,5). — *4-Acetylphenyltetraacetyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 132—133°;  $[\alpha]_D^{20} = -25,6^{\circ}$  (Chlf., c = 2). — *4-Acetylphenyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 199°;  $[\alpha]_D^{20} = -88,3^{\circ}$  (Pyridin, c = 1,5). — *1-Naphthyltetraacetyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 147 bis 148°;  $[\alpha]_D^{20} = -39,7^{\circ}$  (Chlf., c = 2). — *1-Naphthyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 197°;  $[\alpha]_D^{20} = -78,2^{\circ}$  (Pyridin, c = 2). — *4-Bromphenyltetraacetyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 128°;  $[\alpha]_D^{20} = -24,6^{\circ}$  (Chlf., c = 2). — *4-Bromphenyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 174—176°;  $[\alpha]_D^{20} = -59,7^{\circ}$  (Pyridin, c = 2). — *4-Chlorphenyltetraacetyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 113°;  $[\alpha]_D^{20} = -25,0^{\circ}$  (Chlf., c = 2). — *4-Chlorphenyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 172—175°;  $[\alpha]_D^{20} = -64,7^{\circ}$  (Pyridin, c = 1,5). — *2,5-Dichlorphenyltetraacetyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 124°;  $[\alpha]_D^{20} = -30,2^{\circ}$  (Chlf., c = 1,5). — *2,5-Dichlorphenyl- $\beta$ -d-glucothiosidhemihydrat*, F. 172°;  $[\alpha]_D^{20} = -96,5^{\circ}$  (Pyridin, c = 2). — *3-Chlor-4-methylphenyltetraacetyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 116°;  $[\alpha]_D^{20} = -29,6^{\circ}$  (Chlf., c = 1,7). — *3-Chlor-4-methylphenyl- $\beta$ -d-glucothiosidhemihydrat*, F. 115°;  $[\alpha]_D^{20} = -59,8^{\circ}$  (Pyridin, c = 1,5). — *2-Amino-4-chlorphenyltetraacetyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 169—170°;  $[\alpha]_D^{20} = -24,3^{\circ}$  (Chlf., c = 3). — *2-Amino-4-chlorphenyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 170—172°;  $[\alpha]_D^{20} = -72,2^{\circ}$  (Pyridin, c = 1,2). — *2-Acetamino-4-chlorphenyltetraacetyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 162—163°;  $[\alpha]_D^{20} = -18,7^{\circ}$  (Chlf., c = 4), durch Acetylierung der beiden vorhergehenden Verbindungen. — *4-Dimethylaminophenyltetraacetyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 150—151°;  $[\alpha]_D^{20} = -47,0^{\circ}$  (Chlf., c = 1,2). — *4-Dimethylaminophenyl- $\beta$ -d-glucothiosidmonohydrat*,  $[\alpha]_D^{20} = -52,0^{\circ}$  (Pyridin, c = 1,2). — *4-Diäthylaminophenyltetraacetyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 141—142°;  $[\alpha]_D^{20} = -43,7^{\circ}$  (Chlf., c = 2). — *4-Diäthylaminophenyl- $\beta$ -d-glucothiosidmonohydrat*, F. 162—163°;  $[\alpha]_D^{20} = -51,5^{\circ}$  (Pyridin, c = 1,5). — *4-Di-n-propylaminophenyltetraacetyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 121—122°;  $[\alpha]_D^{20} = -43,7^{\circ}$  (Chlf., c = 2). — *4-Di-n-propylaminophenyl- $\beta$ -d-glucothiosidmonohydrat*, F. 58°;  $[\alpha]_D^{20} = -47,9^{\circ}$  (Pyridin, c = 1,5). — *4-(N-Methyl-N-benzylamino)-phenyltetraacetyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 120 bis 121°;  $[\alpha]_D^{20} = -43,3^{\circ}$  (Chlf., c = 2). — *4-(N-Methyl-N-benzylamino)-phenyl- $\beta$ -d-glucothiosid*, F. 133—134°;  $[\alpha]_D^{20} = -66,3^{\circ}$  (Pyridin, c = 1,2) (J. org. Chemistry 11. 301—05. Mai 1946.)



Nathan L. Drake und Thomas R. Sweeney, *Die Reaktion von Phenanthren mit Diazoessigsäureäthylester*. Diazoessigsäureäthylester (I) lagert sich an Äthylenbindungen unter Bldg. eines Pyrazolincarbonsäureesters an, der bei genügend hoher Reaktionstemp. N<sub>2</sub> verliert u. ein Deriv. von Cyclopropancarbonsäureäthylester liefert. Die Ausdehnung dieser Rk. auf gewisse arom. KW-stoffe ermöglicht die Synth. des Norcaranringystems. Die prim. Prodd. von Bzl. oder seinen Derivv. mit I sind Äthylester von Norcaradien-carbonsäuren; sie lagern sich, mit Ausnahme des von Naphthalin abstammenden Benz-norcaradien-carbonsäureesters, leicht um, z. B. die Norcaradien-carbonsäure in Derivv. von Cycloheptatrien-carbonsäure, von Phenylessigsäure u. Hydrozimtsäure. — Die Kondensation von I mit arom. KW-stoffen erfolgt immer an einem unsubstituierten C-Atom. Ist dies nicht möglich, so entsteht ein Umlagerungsprod. des bicycl. Esters u. nicht dieser selbst. — Wird I bei 145—150° langsam zu Phenanthren (II) gegeben, so erfolgt in glatter Rk. unter Entw. von N<sub>2</sub> die Entstehung von Dibenzenorcaradien-carbonsäureäthylester (III). Der Ester neigt beim Erhitzen mit alkohol. Alkali nicht zur Umlagerung; ebensowenig die freie Säure (IV) bei 6 std. Behandlung mit NaOH in Äthylenglykol bei 170°, wobei sie unverändert wiedergewonnen wird. Ihr Amid (VII) bleibt beim Erhitzen mit 30% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhalten. — Bei dem Vers., den Cyclopropanring durch Hydrierung bei 80° zu öffnen, wurde eine weiße, kryst. Säure erhalten (Octahydrophenanthrenessigsäure?). — IV entfärbt eine Lsg. von Br<sub>2</sub> in Chlf. weder bei gewöhnlicher Temp. noch bei 2 std. Kochen. Wird IV jedoch 2 Stdn. mit Br<sub>2</sub> in Eisessig am Rückfluß erhitzt, tritt beträchtliche HBr-Entw. u. Farbänderung des Reaktionsgemisches nach grün u. schließlich tiefblau auf. Aus der Lsg. kann eine beinahe farblose Säure isoliert werden, die Br enthält u. Alkalipermanganat reduziert. Ihre Konst. wurde nicht genau ermittelt, doch scheint die Spaltung des Cyclopropanringes mit anschließender HBr-Abspaltung nach einem der beiden folgenden Wege vor sich zu gehen:



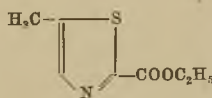
Von diesen beiden Reaktionsmechanismen hat die Bldg. des vollaromat. Phenanthrenkerns die größere Wahrscheinlichkeit für sich. — IV wird von Alkalipermanganat erst nach längerem Stehen angegriffen. Wird die Oxydation erzwungen, so entsteht in sehr geringer Ausbeute 1-[2'-Carboxyphenyl]-2,3-cyclopropan-dicarbonsäure (V). Etwas bessere Ausbeuten liefert die Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig. [V wird in guter Ausbeute durch Permanganat-oxydation von Benzenorcaradien-carbonsäure (VI) erhalten.] Der Vgl. der aus diesen beiden Verbb. IV u. VI herrührenden Proben von V (Analyse, F., Misch-F., Trianilide, Tri-p-phenacylester) ergab völlige Identität u. bestätigte die für III angenommene Konstitution. — Es gibt 2 mögliche geometr. Isomere von IV, in denen die Carboxylgruppe auf der gleichen Seite des Cyclopropanrings wie der Phenanthrenkern (cis) oder auf der entgegengesetzten Seite (trans) liegt. Da V ein Deriv. von trans-Cyclopropan-dicarbonsäure ist (BUCHNEB u. HEDIGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 36. [1903.] 3502), steht die Carboxylgruppe von IV wahrscheinlich in trans-Stellung zum Phenanthrenkern.

Versuche: 178 g II werden durch Erwärmen auf 145—150° geschmolzen u. unter Rühren allmählich mit 22,8 g I versetzt, das Reaktionsgemisch in A. gelöst u. der Ester mit NaOH verseift. IV, F. 257,5—258° Zers., Na-, NH<sub>4</sub>-, Ag-Salz; Amid (VII) (über das Säurechlorid), F. 334—335° Zers.; p-Phenylphenacylester, aus Na-Salz u. p-Phenylphenacylbromid, F. 169,5—170,5°; p-Nitrobenzylester, aus Na-Salz u. p-Nitrobenzylbromid, F. 136—136,5°. — Die Hydrierung des Na-Salzes erfolgte in Ggw. von RANEY-Ni. Hydrierungsprod., F. 144,5—145°. — Bromierungsprod., C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br, F. 182,5—184°. — Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in verd. NaOH ergibt V, F. 281—282°. Trianilid, F. 328—330° Zers.; Tri-p-phenylphenacylester, F. 175—176°. (J. org. Chemistry 11. 67—74. Jan. 1946. College Park, Md., Univ. of Maryland.) 320.2819

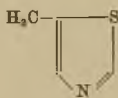
C. A. Buehler und Burton P. Block, 3-Trichlormethyl-6-oxy-7-chlorphthalid und sein Acetylderivat. 3-Trichlormethyl-6-oxy-7-chlorphthalid, C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>, wurde dargestellt nach der Meth. von CHATTAWAY u. CALVET (J. chem. Soc. [London] 1928. 1092) durch Aufbewahren von 2-Chlor-3-oxybenzoesäure u. Chloralhydrat in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Krystalle aus

Bzl. oder verd. A., F. 195,5—196°; leicht lösl. in 5%ig. NaOH; gibt einen Nd. beim Erwärmen mit alkohol. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. u. zeigt mit Resorcin u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grüne Fluoreszenz. *Acetylderiv.*, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, Krystalle aus Bzl. u. Methanol, F. 181,5—182° (J. Amer. chem. Soc. 68. 532—33. März 1946. Knoxville 16, Tennessee, Univ. of Tennessee.) 117.2880

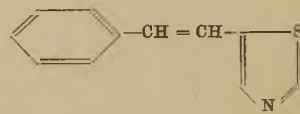
**H. Erlenmeyer und P. Schmidt**, *Über die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe im 5-Methylthiazol*. Die für die CH<sub>3</sub>-Gruppe des 5-Methylthiazols (V) aus der leichten Decarboxylierbarkeit der Thiazol-5-carbonsäure zu schließende Kondensationsfähigkeit gegenüber Aldehyden wurde durch Darst. des 5-Styrylthiazols (VII) aus V u. Benzaldehyd bestätigt. V ließ sich aus Thioformamid u. α-Chlor- bzw. α-Brompropionaldehyd sowie aus letzterem u. Thiooxamäthan über den 5-Methylthiazol-2-carbonsäureäthylester (III) synthetisieren.



III



V



VII

**Versuche:** 5-Methylthiazol (V), aus Thioformamid u. α-Chlorpropionaldehyd (Ausbeute 8%) oder α-Brompropionaldehyd (Ausbeute 30%) in Ae. sowie aus 5-Methylthiazol-2-carbonsäureäthylester (III) (s. u.) durch Verseifung mit alkoh. KOH u. Decarboxylierung bei ca. 140°, Kp.<sub>43</sub> 73—75°; *Pikrat*, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>S, F. 167°. — 5-Methylthiazol-2-carbonsäureäthylester (III), C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS, aus α-Brompropionaldehyd u. Thiooxamäthan, Kp.<sub>13</sub> 129°. — 5-Styrylthiazol (VII), C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NS, aus V durch 15std. Erhitzen mit Benzaldehyd u. ZnCl<sub>2</sub> im Bombenrohr auf 160°, Kp.<sub>1</sub> 125°, *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>S, F. 158° (Helv. chim. Acta 29. 1957—59. 2/12. 1946. Basel, Univ.) 180.3134

**Suresh M. Sethna und Narsinh M. Shah**, *Die Chemie der Cumarine*. Übersicht mit 271 Literaturzitate. (Chem. Reviews 36. 1—63. Febr. 1945. Ahmedabad, Guajarat Coll.) 101.3254

**H. Erlenmeyer, J. P. Jung und E. Sorkin**, *Beitrag zum Problem der Ähnlichkeit zwischen Pyridin und Nitrobenzol*. m-Nitrobenzoesäurediäthylamid besitzt im Gegensatz zur entsprechenden p-Verb. deutliche analept. Eigg., was als Hinweis für die Bedeutung der zwischen Pyridin u. Nitrobenzol bestehenden Ähnlichkeitsbeziehungen angesehen werden kann. — m-Nitrobenzoesäurediäthylamid, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus m-Nitrobenzoylchlorid u. Diäthylamin in Ae., Ausbeute 81%, aus W. oder A. Prismen, F. 75—76°. — p-Nitrobenzoesäurediäthylamid, analog der vorst. Verb. aus p-Nitrobenzoylchlorid, Ausbeute 90%. Kp.<sub>18</sub> 213—214°, aus Ae. feine Prismen, F. 64—65°. (Helv. chim. Acta 29. 1960—62. 2/12. 1946. Basel, Univ.) 180.3320

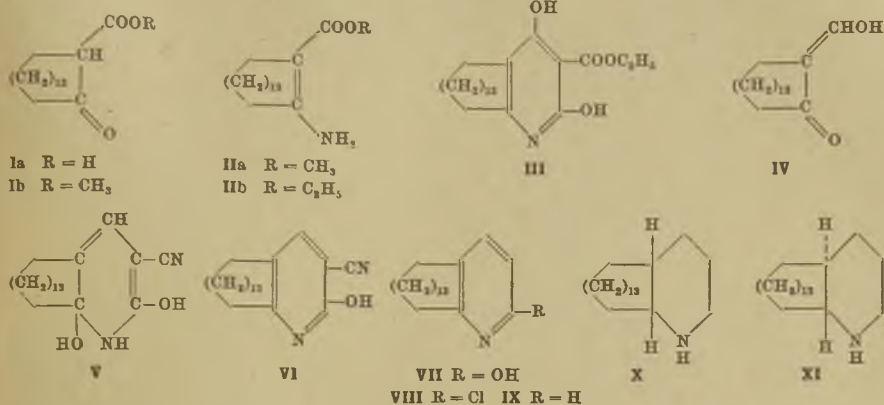
**Alexander Schönberg und Waffia Asker**, *Dipyrylene, Dichromylene, Dixanthylene und ihre Schwefelanalogen*. Übersicht mit 39 Literaturzitate. (Chem. Reviews 37. 1—15. Aug. 1945. Kairo, Ägypten, Univ. Fuad I.) 101.3373

**V. Prelog und U. Geyer**, *Cycloalkenopyridine*. II. Mitt. *Cyclopentadeceno-2.3-pyridin*. (I. vgl. C. 1945. II. 1181.) Zur Synth. des Cyclopentadeceno-2.3-pyridins wurde ausgehend vom Cyclopentadecanon (Exalton) durch Umsetzung mit Triphenylmethylnatrium u. CO<sub>2</sub> die *Cyclopentadecanon-(2)-carbonsäure-(1)* (Ia) u. aus deren *Methylester* (Ib) mit NH<sub>3</sub> der *2-Aminocyclopentadecen-(1)-carbonsäure-(1)-methylester* (IIa) hergestellt. Letzterer ergab jedoch bei der Kondensation mit Malonsäurediäthylester u. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in der Hauptsache durch Umesterung den Äthylester IIb u. nicht die gewünschte Verb. III, so daß dieser Weg aufgegeben wurde. Zum Ziel führte dagegen das von v. BRAUN u. LEMKE (Liebigs Ann. Chem. 478. [1930.] 182. 191) für die Synth. von Bz-Tetrahydrochinolin benutzte Verfahren. Das aus Cyclopentadecanon u. Ameisensäureäthylester mit Na erhaltene α-Oxymethylencyclopentadecanon (IV) ergab mit Cyanacetamid als Hauptprod. die Verb. V u. daneben eine geringere Menge VI. Sowohl V als auch VI lieferten bei energ. Verseifung mit HCl dasselbe 6-Oxycyclopentadeceno-2.3-pyridin (VII), aus dem mit POCl<sub>2</sub> das Chlorderiv. VIII u. durch Red. von VIII mit RANEY-Ni in alk. Medium das gewünschte *Cyclopentadeceno-2.3-pyridin* (IX) erhalten wurde. Dem bei der katalyt. Hydrierung von IX mit PtO in Eisessig entstehenden Cyclopentadecano-2.3-piperidin schreiben Vff. die cis-Struktur X, dem durch Red. mit Na u. A. erhaltenen Prod. die trans-Konfiguration XI zu.

**Versuche** (alle FF. corr.): *Cyclopentadecanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester* (Ib), aus Cyclopentadecanon durch Umsetzung mit Triphenylmethyl-Na in Ae., Zers. der erhaltenen Na-Verb. mit CO<sub>2</sub> u. Veresterung der entstandenen freien Carbonsäure mit



Diazomethan, Ausbeute 66%,  $Kp_{0.003-0.04}$  140–148° (Badtemp.); zur Charakterisierung wurde **Ib** mit einer Hydroxylaminacetatlg. in *Cyclopentadecano-3.4-isoxazon-(5)*,  $C_{16}H_{27}O_2N$ , übergeführt, das aus Bzl.–PAe. in Blättchen, F. 126,5–128°, kristallisierte. —



*2-Aminocyclopentadecan-(1)-carbonsäure-(1)-methylester* (**IIa**),  $C_{17}H_{33}O_2N$ , aus **Ib** durch Einleiten von  $NH_3$  in Ggw. von  $NH_4NO_3$ , Ausbeute 76%, aus PAe., F. 54–56°; *Äthylester* (**IIb**), Hauptprod. bei der Umsetzung von **IIa** mit Malonsäurediäthylester durch 45std. Erhitzen mit alkoh.  $NaOC_2H_5$ -Lsg. im Einschlußrohr neben wenig **III**, aus PAe. glänzende Blättchen, F. 45,5–46,5°. — *4.6-Dioxy-cyclopentadeceno-2.3-pyridin-5-carbonsäureäthylester* (**III**),  $C_{21}H_{33}O_4N$ , aus Bzl.–PAe. feine Nadeln, die sich zwischen 280 u. 300° ohne F. zersetzen. —  $\alpha$ -*Oxymethylencyclopentadecanon* (**IV**), aus Cyclopentadecanon u. Ameisensäureäthylester mit  $NaOC_2H_5$  in Ae., Ausbeute 66%, aus Ae.–PAe., F. 45–46°. — *2.6-Di-oxo-5-cyan-1.2-dihydrocyclopentadeceno-2.3-pyridin* (**V**),  $C_{19}H_{30}O_3N_2$ , aus **IV** durch Kondensation mit Cyanacetamid in wss. A. in Ggw. von Piperidin bei 35–45° neben **VI**, das beim Auswaschen des rohen Reaktionsprod. mit Methanol in die Mutterlaugen ging, aus Dioxan u. durch Hochvakuumsublimation Prismen, F. 247–248°. — *6-Oxy-5-cyan-cyclopentadeceno-2.3-pyridin* (**VI**),  $C_{19}H_{28}ON_2$ , aus Aceton Prismen, F. 210–211°. — *6-Oxy-cyclopentadeceno-2.3-pyridin* (**VII**),  $C_{18}H_{26}ON$ , aus **V** u. **VI** oder deren rohem Gemisch durch 24std. Erhitzen mit konz. HCl im Einschlußrohr auf 150–170°, Ausbeute 94%, aus wss. Aceton u. durch Hochvakuumsublimation, F. 189–190°. — *6-Chlorcyclopentadeceno-2.3-pyridin* (**VIII**), aus **VII** mit  $POCl_3$  durch mehrstd. Erhitzen auf 180–190° im Einschlußrohr, Ausbeute 85%,  $Kp_{0.1}$  140–160° (Badtemp.); *Pikrat*,  $C_{24}H_{31}O_7N_4Cl$ , aus Methanol tiefgelbe Nadeln, F. 130–131°. — *Cyclopentadeceno-2.3-pyridin* (**IX**),  $C_{18}H_{25}N$ , aus **VIII** durch Red. mit Zn-Staub u. konz. HCl neben **X** oder besser katalyt. durch Red. mit der berechneten Menge  $H_2$  in Ggw. von RANEY-Ni u.  $NaOC_2H_5$  in A. (Ausbeute 93%),  $Kp_{0.007}$  125–127° (Badtemp.),  $D_4^{20}$  0,9726,  $n_D^{20}$  = 1,5246,  $n_D^{20}$  = 1,5282,  $n_D^{20}$  = 1,5373,  $n_D^{20}$  = 1,5447; *Pikrat*,  $C_{24}H_{32}O_7N_4$ , aus A.–Ae. tiefgelbe Krystalle, F. 134,5–136°; *Pikrolonat*,  $C_{29}H_{37}O_5N_5$ , aus A.–Ae. gelbe Prismen, F. 158–159°. — *cis-Cyclopentadecano-2.3-piperidin* (**X**), aus **IX** durch Red. mit 3 Mol  $H_2$  in Ggw. von PtO in Eisessig; *Pikrat*,  $C_{24}H_{35}O_7N_4$ , aus Methanol große gelbe Prismen, F. 194–195°; *Pikrolonat*,  $C_{28}H_{43}O_5N_5$ , aus Methanol gelbe Prismen, F. 172–173°. — *trans-Cyclopentadecano-2.3-piperidin* (**XI**), aus **IX** durch Red. mit Na u. A. neben **X**; *Pikrolonat*,  $C_{28}H_{43}O_5N_5$ , aus Methanol orange-gelbe Prismen, F. 202–203°; *Pikrat*,  $C_{24}H_{35}O_7N_4$ , aus wss. Methanol lange, tiefgelbe Nadeln, F. 136–137°. (Helv. chim. Acta 28, 1677–84. 1/12. 1945. Zürich, TH.)

180.3375

V. Prelog und S. Szpilfogel, *Cycloalkenopyridine*. III. Mitt. *Pyridan* und *Bz-Tetrahydrochinolin*. (II. vgl. vorst. Ref.) *Pyridan* (*Cyclopenteno-2.3-pyridin*) (**Va**) u. *Bz-Tetrahydrochinolin* (**Vb**) wurden nach dem für die Synth. des Cyclohepteno-2.3-pyridins verwandten Verf. (vgl. C. 1945. II. 1181) aufgebaut. Die als Ausgangsprod. benötigten *2-Aminocycloalken-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester* (**Ia** u. **b**) entstanden bei der Einw. von  $NH_3$  auf die entsprechenden Cyclanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester. Mit Malonsäurediäthylester ergaben **Ia** u. **Ib** die Kondensationsprod. **IIa** u. **IIb**, aus denen durch Hydrolyse u. Decarboxylierung die *1.6-Dioxy-cycloalkeno-2.3-pyridine* **IIIa** u. **IIIb** erhalten wurden. Die beiden letzteren Verb. ließen sich mit  $POCl_3$  in die Dichlorderiv. **IVa** u. **IVb** überführen, aus denen **Va** u. **Vb** durch katalyt. Red. in alkal. Medium hervorgingen. **Vb** wird mit Pd-C bei 300° sehr glatt zu Chinolin dehydriert. Dagegen ließ sich **Va** weder





(VIII) bezeichnet wird. — III u. VIII wurden zu den entsprechenden *Aminen* red., u. verschied. Verss. wurden gemacht, das 3.5 (oder 7)-*Dichlor-6-methoxy-8-aminochinolin* (IX) mit 1-Diäthylamino-4-brompentan (X) umzusetzen. Auch wurde IX in 3.5 (oder 7)-*Dichlor-6-methoxy-8-jodchinolin* (XI) umgewandelt u. dieses mit 1-Diäthylamino-4-aminopentan (XII) behandelt. Die Verss. mit IX u. X bzw. mit XI u. XII verliefen jedoch negativ. V, VI, VII, VIII, IX u. XI zeigten keine Antimalariawrgk. gegenüber *Plasmodium gallinaceum* am Kücken.

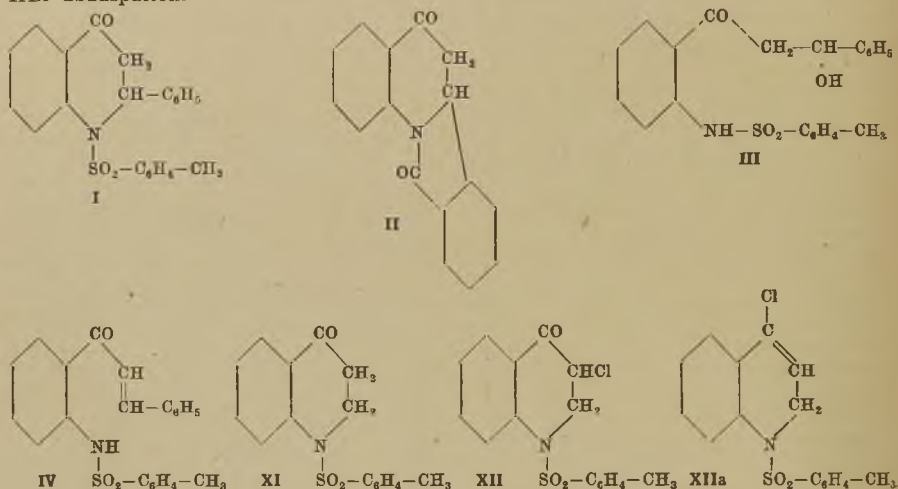
Versuche: Die Chlorierung mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  erfolgte bei allmählich bis zum Kp. ansteigenden Temperaturen. Aus dem alkalisierten, verd. Filtrat durch Ansäuern mit HCl VI, F. 241—241,5°. Mit Essigsäureanhydrid 5.7.8-*Trichlor-6-acetoxychinolin*, F. 138,5—139,5°. — VIII wird aus dem abfiltrierten Nd. des Reaktionsgemisches durch Behandlung mit konz. heißer HCl als Rückstand erhalten, F. 203,5—204°. Red. mit  $\text{SnCl}_2$  in HCl ergibt *x.y.z-Trichlor-6-methoxy-8-aminochinolin*, F. 212,5—213°. — Aus dem Filtrat von VIII beim Verdünnen mit W. III, F. 223,5—224,5°. Aus III mit  $\text{SnCl}_2$  u. HCl IX, F. 130,5 bis 131,5. — IX wird diazotiert (in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Eisessig), mit etwas Harnstoff und dann mit KJ versetzt: XI, F. 218—219°. — Aus der Mutterlauge von III, die beim Umkristallisieren aus Isopropanol anfällt, wird V durch fraktionierende Krystallisation mit Aceton gewonnen, F. 188—188,5°. (J. org. Chemistry 11, 170—74. März 1946. Chicago (38), Ill., Lady Esther, Ltd., Res. Labor.) 320.3386

R. Stuart Tipson und Mary A. Clapp, *Mitteilung über einige Azomethine von p-Dialkylaminobenzaldehyden*. Entgegen der Feststellung von WERNER (C. 1945, I, 279), daß bei der Behandlung von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (I) mit heterocycl. Aminoverbb. keine Rk. aufträte, vermutlich in Ggw. von Mineralsäure bei gewöhnlicher Temp., wurde gefunden, daß dieser Aldehyd mit 2-Aminopyridin (V) u. 6-Methoxy-8-aminochinolin (VI) beim Erhitzen sich zu SCHIFFSchen Basen umsetzt. Folgende Verb. von *p*-Dialkylaminobenzaldehyden wurden hergestellt: *p*-Dimethylaminobenzyliden-*p*'-carboxyanil [aus einer Lsg. von 10 g I in 50 cm absol. A. u. einer Lsg. von 9,2 g *p*-Aminobenzoesäure (II) in 100 cm warmem absol. A. bei Zimmertemp.], goldgelbe Krystalle, F. 264—265°, F. nach WERNER, l. c., 245° (dunkelrote Rosetten). — *p*-Diäthylaminobenzyliden-*p*'-carboxyanil, aus *p*-Diäthylaminobenzaldehyd (III) u. II, F. 242—243°. — *p*-Dimethylaminobenzyliden-*p*'-sulfoanil, aus I u. *p*-Sulfanilsäure (IV), F. > 360°. — *p*-Diäthylaminobenzyliden-*p*'-sulfoanil, aus III u. IV, F. 252° Zers. — *p*-Dimethylaminobenzyliden-*p*'-methylaminoanil, aus I u. *p*-Dimethylaminoanilin, F. 231—232°. — *p*-Diäthylaminobenzyliden-*p*'-diäthylaminoanil, aus III u. *p*-Diäthylaminoanilin, F. 120—122°. — *p*-Dimethyl- u. *p*-Diäthylaminobenzyliden-*p*'-amidomethylsulfoanil, aus I bzw. III u. *p*-Sulfanilamid, FF. 210—212° bzw. 156°. — 2-(*p*-Dimethylaminobenzyliden)-aminopyridin, durch Erhitzen einer Mischung von 25 g I u. 15,8 g V am Rückfluß bei 182—240° während 1 Stde F. 122—124°. — 6-Methoxy-8-(*p*-dimethylaminobenzylidenamino)-chinolin (VII) aus I u. VI (Hydrierung von 6-Methoxy-8-nitrochinolin in Ggw. von ADAMS-Pt-Katalysator) durch Erhitzen in Ggw. von Toluol u. einigen Tropfen Piperidin während 10 Stdn., F. 189—191°. Durch Hydrierung von VII 6-Methoxy-8-(*p*-dimethylaminobenzylamino)-chinolin, F. 127 bis 129°. (J. org. Chemistry 11, 292—95. Mai 1946. Pittsburgh 13, Pa., Mellon Inst. of Industrial Res., Dep. of Res. in Pure Chem.) 320.3395

G. E. McCasland, *Herstellung von 8-Chinolinsulfonsäure*. Zu 123 cm rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (30%  $\text{SO}_3$ ) werden unter Eiskühlung tropfenweise 59 cm trockenes Chinolin gegeben, so daß die Temp. nicht über 90° steigt. Die Lsg. wird unter Feuchtigkeitsabschluß 40 Stdn. auf 90° erwärmt u. nach Abkühlung vorsichtig in 500 cm W. gegossen. Aus W. Krystalle von 8-Chinolinsulfonsäure (I). — Sulfonsäurechlorid, F. 124—126°. — 6,7 g I werden mit 96 cm W., 8,2 g Pikrinsäure (10%  $\text{H}_2\text{O}$ ), 3,4 g wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. 3,7 cm Essigsäure versetzt u. das Gemisch bis zur Entstehung einer klaren Lsg. erhitzt. Beim Abkühlen goldene Blättchen von *Na*-Salz des 8-Chinolinsulfonsäurepikrats, F. 226 bis 227° Zers. (J. org. Chemistry 11, 277—80. Mai 1946. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester, Chem. Labor.) 320.3397

Henri de Diesbach und Hans Kramer, *Über einige Derivate des Tetrahydrochinolins*. Vgl. der Verb. I u. II mit Flavanon. Die Synth. von II u. seine Eig. haben in der Hauptsache DE DIESBACH, REY-BELLET u. KIANG (Helv. chim. Acta 26, [1943.] 1869) bereits beschrieben. I wurde aus *o*-Aminoacetophenon durch Umsetzung mit *p*-Toluolsulfochlorid, Aldolkondensation mit Benzaldehyd u. Ringschluß durch Einw. von Alkali auf das Aldol III oder das daraus hervorgehende Chalkon IV hergestellt. Sowohl Flavanon als auch I u. II bilden mit Phenylhydrazin Phenylhydrazone u. mit Benzaldehyd Benzalderivate. Während ein in der 3-Stellung monobromiertes Flavanon nicht hergestellt werden kann, ergibt II leicht ein 3-Monobromderivat. I wird im Benzolkern, vermutlich in der 6-Stellung durch Brom substituiert. Im Gegensatz zum Flavanon u. dem aus dem

Monobrom-II durch HBr-Abspaltung hervorgehenden Dihydrochinolinderiv., die keine Phenylhydrazone mehr zu bilden vermögen, läßt sich ein solches aus Thioflavon ohne Schwierigkeiten herstellen. Zum Vgl. mit Chromanon u. Thiochromanon wurde nach CLEMO u. PERKIN (J. chem. Soc. [London] 125. [1924.] 1603) durch Ringschluß des Kondensationsprod. aus Tosylanilin u.  $\beta$ -Chlorpropionsäure die Verb. XI hergestellt, während die engl. Vff. beim Ringschluß mit  $\text{PCl}_5$  nach ihrer Auffassung die Verb. XII, nach den Feststellungen der Vff. jedoch die Verb. XIIa erhielten. XI reagiert wie Chromanone u. Thiochromanone mit Phenylhydrazin u. Aldehyden u. läßt sich wie Chromanon in der 3-Stellung mono- u. dibromieren. Im Gegensatz zum 3-Bromthiochromanon u. analog dem 3-Bromchromanon vermag jedoch auch das Monobromderiv. von XI kein HBr abzuspalten.



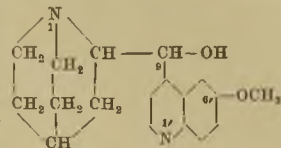
Versuche: *N*-Tosyl-*o*-aminoacetophenon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NS}$ , aus *o*-Aminoacetophenon u. *p*-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin, aus A., F. 149°. — *Aldol* III,  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{NS}$ , aus der vorigen Verb. mit Benzaldehyd u.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  in A., aus A. gelbe Plättchen, F. 260°. — *Bromderiv.*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{NBrS}$ , aus III mit  $\text{Br}_2$  in  $\text{CHCl}_3$ , aus A. schwach gelbe Nadeln, F. 151°. — *2-Tosylaminochalkon* (IV),  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{NS}$ , aus III durch Einw. von Essigsäure, aus A. gelbliche Krystalle, F. 136°. — *Bromderiv.*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NBr}_2\text{S}$ , aus IV mit  $\text{Br}_2$  in  $\text{CHCl}_3$ , aus A. gelbliche Krystalle, F. 140°. — *1-Tosyl-2-phenyl-4-oxo-1.2.3.4-tetrahydrochinolin* (I)  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{NS}$ , aus III oder IV in A. durch Zusatz von 1% ig. wss.  $\text{NaOH}$ , Ausbeute 100%, aus A. oder Methanol Prismen, F. 138°; *Phenylhydrazon*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$ , aus A. gelbbraune Prismen, F. 184°; *Benzalderiv.*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{NS}$ , aus I u. Benzaldehyd in A. durch Sättigen der Lsg. mit  $\text{HCl}$ , gelbe Nadeln, F. 184°. — *1-Tosyl-2-phenyl-4-oxo-6?-brom-1.2.3.4-tetrahydrochinolin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{NBrS}$ , aus I mit  $\text{Br}_2$  in  $\text{CHCl}_3$ , aus A., F. 159°. — *Flavanonphenylhydrazon*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ , aus A. gelbliche Krystalle, F. 147°. — *Benzalflavanon*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , aus Benzaldehyd u. Flavanon in A. durch Sättigen mit  $\text{HCl}$  als in Nadeln vom F. 167° krystallisierendes *HCl*-Addukt, aus Methanol, F. 105°. — *3.3-Dibromflavanon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$ , aus Flavanon mit  $\text{Br}_2$  in  $\text{CHCl}_3$ , aus Essigsäure, F. 156°. — *3-Bromflavanon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$ , aus der vorigen Verb. durch Kochen mit Pyridin, aus A. Nadeln, F. 126°. — *Flavanonphenylhydrazon*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ , aus 4-Thioflavon (F. 89°) durch Kochen mit Phenylhydrazin in Pyridin, aus Methanol gelbe Krystalle, F. 155°. — *1-Tosyl-4-oxo-3-brom-1.2.3.4-tetrahydrochinolin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NBrS}$ , aus dem Tetrahydrochinolin XI mit der berechneten Menge  $\text{Br}_2$  in  $\text{CHCl}_3$ , aus A. Nadeln, F. 129°. — *1-Tosyl-4-oxo-3.3-dibrom-1.2.3.4-tetrahydrochinolin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NBr}_2\text{S}$ , analog der vorigen Verb. mit der doppelten Menge  $\text{Br}_2$ , aus A., F. 127°. (Helv. chim. Acta 28. 1399—1405. 1/12. 1945. Freiburg, Schweiz, Univ.) 180.3402

Morton Kleiman und Sidney Weinhouse, *6'-Methoxyrubanol-9*. Die Herst. der beiden opt. inakt. rac. Mischungen (++) (--) u. (+-) (-+) des 6'-Methoxyrubanol-9 (vgl. untenstehende Formel) erfolgte nach dem Verf. von RABE u. KINDLER (Ber. dtsch. chem. Ges. 52. [1919.] 1842), bei dem einige Verbesserungen zwecks Erhöhung der Ausbeuten vorgenommen wurden. Die bakteriolog. Unters. der Dihydrochloride ergab, daß die Wirksamkeit des Racemats (++) (--) gegen Malaria  $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{2}$  derjenigen von Chinin beträgt u. daß das Racemat (+-) (-+) gegen Malaria inakt. ist.



Versuche: 1-[4'-Pyridyl]-2-oxy-3.3.3-trichlorpropan, durch mehrtägige Einw. von Chloral auf  $\gamma$ -Picolin, gelblich, F. 162—164°, Ausbeute 65—70%. —  $\beta$ -[4'-Pyridyl]-acrylsäure, durch Behandlung des vorigen mit alkoh. KOH, F. 296° Zers., Ausbeute 74%. —  $\beta$ -[4'-Piperidyl]-propionsäurehydrochlorid, durch 6std. Hydrierung der vorigen in Ggw. von Pt-Oxyd u. HCl, F. 241—242°, Ausbeute quantitativ.

— *N*-Benzoyl- $\beta$ -[4'-piperidyl]-propionsäureäthylester, durch Verestern des vorigen mit A. u. Benzoylieren des Esters in Ggw. von Chlf., hellgelbes Öl, Kp.<sub>1</sub> 184—185°, Ausbeute 75,7%. —  $\beta$ -[4'-Piperidyl]-äthyl-6-methoxy-4-chinolykton, durch 1std. Erhitzen des vorigen mit Chininsäureäthylester in Ggw. von Na-Äthylat u. Bzl. u. anschließende Verseifung mit HCl, rotbraun, Ausbeute 71%. — 6'-Methoxy-9-ketoruban, durch Bromieren des vorigen u. Abspaltung von HBr unter Ringschluß, hellgelbes Glas (Pikrat, F. 211°). — 6'-Methoxyrubanol-9, durch Hydrierung des vorigen in Ggw. von Pt-Oxyd u. A., 2 Isomere: Racemat (++) (—), Dihydrochlorid, F. 238—239°, u. Racemat (+) (—), Dihydrochlorid, F. 140° (Zers.) nach Sintern bei 110°. (J. org. Chemistry 10. 562—69. Nov. 1945. Univ. of Chicago.)



132.3421

F. W. Bergstrom, H. G. Sturz und H. W. Tracy, *Die Verwendung des geschmolzenen Eutektikums von Natriumamid und Kaliumamid bei organischen Synthesen*. Das eutekt. Gemisch von  $\text{NaNH}_2$  u.  $\text{KNH}_2$ , das 33 Mol.-% des letzteren enthält u. bei 92° schmilzt, ist mitunter für organ. Synthesen besser geeignet als  $\text{NaNH}_2$  allein, da die Rkk. mit dem geschmolzenen Material bei mäßiger Temp. u. unter Vermeidung von Oberflächenwrkgen. ausgeführt werden können. 1-Aminoisochinolin wurde aus Isochinolin mit der verbesserten Ausbeute von 70% gewonnen, während sich bei der Herst. von Aminopyridin u. Aminochinolin keine Vorteile ergaben. 2-Alkylaminopyridine u. 2-Alkylaminochinoline wurden in ziemlich guten Ausbeuten beim Erhitzen des Eutektikums mit Pyridin oder Chinolin, gelöst in einem prim. aliph. Amin, gewonnen. Folgende Verbb. wurden hergestellt: 2-Methylamino-, 2-n-Butylamino-, 2-n-Heptylamino-, 2-Cyclohexylaminopyridin, 2-Methylamino-, 2-Butylamino- u. 2-Cyclohexylaminochinolin. 1-Aminoisochinolin scheint das einzige Reaktionsprod. zu sein, das beim Erhitzen des Eutektikums mit Isochinolin in Cyclohexylamin entsteht. — 2-Aminopyridin u. vielleicht auch 2,6-Diaminopyridin wurden aus Pyridin u. dem Eutektikum in Diäthyl- oder Dibutylamin gewonnen; Dialkylamine wurden dabei nicht isoliert. 2-Anilinochinolin konnte aus Chinolin u. Anilin nicht gewonnen werden. — Wenn Cyclohexylamin mit  $\text{NaNH}_2$  am Rückfluß erhitzt wird, entwickelt sich sehr wenig  $\text{NH}_3$ . Anscheinend erfolgt also nur geringfügige Rk. unter Bldg. von wenig Cyclohexyl-Na-amid oder vielleicht die Entstehung eines Salzes der Zus.  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHNHNa}$  ( $\text{NH}_3$  (mit Krystall- $\text{NH}_3$ )). Das Gleichgewicht der Rk.:  $\text{NaNH}_2 + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHNHNa} + \text{NH}_3$  müßte sich allmählich nach rechts verschieben, wenn  $\text{NH}_3$  beim Erhitzen am Rückfluß entweicht. Die weitere Umsetzung soll sich nach bisheriger Ansicht folgendermaßen abspielen:  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHNHNa} + \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  (Chinolin)  $\rightarrow \text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{NNaC}_6\text{H}_{11} + \text{H}_2$ . — Die Vff. nehmen jedoch an, daß das Amid als Ion zunächst die Carbimidgruppe ( $-\text{CH}=\text{N}-$ ) des Chinolins angreift, was gleichbedeutend mit der Bldg. einer Additionsverb. zwischen Chinolin u.  $\text{KNH}_2$  wäre. Die Aminogruppe wird dann gegen den Rest-NHR ausgetauscht, was zweifellos durch einen Überschuß an prim. Amin begünstigt wird:  $\text{CH}=\text{N} + \text{NH}_2^- \rightarrow \text{CH}(\text{NH}_2)^- \text{N}^-$  u.  $\text{CH}(\text{NH}_2)^- \text{N}^- + \text{RNH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}(\text{NHR})\text{N}^- + \text{NH}_3$ . Die Bldg. von 2-Alkylpyridin oder -chinolin könnte demnach wiedergegeben werden durch  $\text{CH}(\text{NHR})\text{N}^- \xrightarrow{\text{M}^+} \text{C}(\text{NMR}) = \text{N} + \text{H}_2$ ;  $\text{C}(\text{NMR}) = \text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}(\text{NHR}) = \text{N} + \text{MOH}$  (M ist gleich Na oder K). — 2-Cyclohexylaminochinolin, F. 125—126°. — 2-Cyclohexylaminopyridin, F. 123—124°. — 2-n-Butylaminochinolin, Kp.<sub>4</sub> 168—170°; Pikrat, F. 199—200°. — 2-n-Butylaminopyridin, Kp.<sub>14</sub> 125°, F. 42°. — 2-n-Heptylaminopyridin, F. 45,5—46°. (J. org. Chemistry 11. 239—46. Mai 1946. Stanford Univ., Calif., Chem. Labor.)

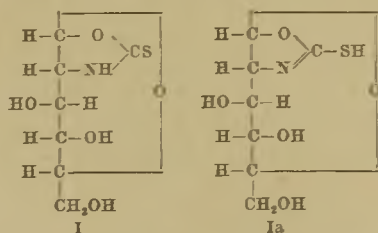
320.3421

Lewis J. Sargent und Lyndon Small, *Versuche zur Auffindung neuer Antimalariamittel*. V. Mitt. Studien in der Acridinreihe. 9-N-heterocyclische Acridine und 9-Acridylsulfanilamide. (IV. vgl. MAY, C. 1946. I. 336.) Es wurden einige substituierte 9-Aminoacridine hergestellt, in denen das N-Atom der Aminogruppe ein integrierender Bestandteil eines heterocycl. Syst. [u. a. 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (I)] war. Außerdem wurden gewisse substituierte Sulfanilamidgruppen in die 9-Stellung des Acridinmol. eingeführt. Mit Ausnahme von 9-Chloracridin (II), wo wasserfreier Ae. als Lösungsm. verwendet wurde, wurden die verschied. substituierten Acridine mit I in Phenol bei 90—100° kondensiert. Die Umsetzung von 3.9-Dichlor-7-methoxyacridin mit Sulfanilamid, Sulfapyridin u. Sulfathiazol lieferte die besten Ergebnisse in n-Amylalkohol bei 120°; für 2-Aminothiazol (IV) war Phenol bes. geeignet.

Versuche: Eine Lsg. von 5 g II in 225 ccm Ae. wurde mit 7,6 g I in 50 ccm Ae. 60 Stdn. bei Zimmertemp. behandelt, die orangefarbene Lsg. filtriert, mit W. gewaschen, getrocknet, im Vakuum eingedunstet. Die sich abscheidenden dunklen, öligen Krystalle wurden mit 40 ccm A. 12 Stdn. im Kühlraum gehalten, das orangefarbene Prod. aus Aceton umkrystallisiert: 9-[6'-Methoxytetrahydrochinolino]-acridin, F. 190—191,5°. — Aus 3,9-Dichloracridin u. I in Phenol 3-Chlor-9-[6'-methoxytetrahydrochinolino]-acridin, F. 191—193°. — Aus 7-Methoxy-9-chloracridin u. I in Phenol 7-Methoxy-9-[6'-methoxytetrahydrochinolino]-acridin, F. 138—140°. Als Nebenprod. 7-Methoxy-9-phenoxyacridin, F. 151—153°. — Aus 3,9-Dichlor-7-methoxyacridin (III) u. I 3-Chlor-7-methoxy-9-[6'-methoxytetrahydrochinolino]-acridin (V), F. 172—174°. — Aus III u. 6-Methoxy-8-aminochinolin 3-Chlor-7-methoxy-9-[8'-amino-6'-methoxychinolino]-acridin (VI), F. 244—245°. — Aus III u. IV 3-Chlor-7-methoxy-9-[2'-aminothiazolyl]-acridin, F. 246—247° Zers. — 7 g III u. 4,35 g Sulfanilamid wurden in 50 ccm n-Amylalkohol 2 1/4 Std. bei 120° gerührt, der Nd. filtriert, mit n-Amylalkohol bei 100° behandelt, mit Ae. gewaschen, getrocknet, aus A. in Ggw. von etwas HCl umkrystallisiert: N<sup>4</sup>-[9'-(3'-Chlor-7'-methoxyacridyl)]-sulfanilamidhydrochlorid, orangefarbene Tafeln, F. 305—307° Zers. — Aus III u. Sulfathiazol N<sup>1</sup>-[2'-Thiazolyl]-N<sup>4</sup>-[9'-(3'-chlor-7'-methoxyacridyl)]-sulfanilamidhydrochlorid (VII), goldgelbe Blättchen, F. 301—303°. — Aus III u. Sulfapyridin N<sup>1</sup>-[2'-Pyridyl]-N<sup>4</sup>-[9'-(3'-chlor-7'-methoxyacridyl)]-sulfanilamidhydrochlorid, gelbe rhomb. Tafeln, F. 302—303° Zers. — Nur die Verbb. V, VI u. VII zeigen schwache Antimalariaurkg. gegenüber Plasmodium gallinaceum (Küickeninfektion). (J. org. Chemistry 11. 175—78. März 1946. Bethesda 14, Md., National Inst. of Health, Div. of Physiol.) 320.3424

Lewis J. Sargent und Lyndon Small, Versuche zur Auffindung neuer Antimalariamittel. VI. Mitt. Einige heterocyclische Sulfanilamidderivate. (V. vgl. vorst. Ref.) Durch Umsetzung von 6-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, 6-Methoxy-8-aminochinolin, 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin, 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin, trans-Dekahydrochinolin u. 9,10-Dihydroacridin mit N<sup>4</sup>-Acetylsulfanilsäurechlorid in sd. Pyridin wurde eine Anzahl von heterocycl. Sulfanilamiden gewonnen; die N-Acetylgruppe wurde anschließend abgespalten. Zwei von diesen Verbb., nämlich N<sup>1</sup>-[8'-Amino-6'-methoxychinolyl]-sulfanilamid, F. 190—192°, u. N<sup>1</sup>-[trans-Dekahydrochinolyl]-sulfanilamid, F. 128—129,5°, zeigten schwache plasmocidische Wrkg. bei Plasmodium gallinaceum (Küickeninfektion). — Außerdem sind genannt: N<sup>4</sup>-Acetyl-N<sup>1</sup>-[6'-methoxy-1'.2'.3'.4'-tetrahydrochinolyl]-sulfanilamid, F. 223—224°; N<sup>1</sup>-[6'-Methoxy-1'.2'.3'.4'-tetrahydrochinolyl]-sulfanilamid, F. 153,5—155°; N<sup>4</sup>-Acetyl-N<sup>1</sup>-[8'-amino-6'-methoxychinolyl]-sulfanilamid, F. 211—213°; N<sup>4</sup>-Acetyl-N<sup>1</sup>-[1'.2'.3'.4'-tetrahydrochinolyl]-sulfanilamid, F. 178—179°; N<sup>1</sup>-[1'.2'.3'.4'-Tetrahydrochinolyl]-sulfanilamid, F. 129—130,5°; N<sup>4</sup>-Acetyl-N<sup>1</sup>-[1'.2'.3'.4'-tetrahydroisochinolyl]-sulfanilamid, F. 181,5—183°; N<sup>1</sup>-[1'.2'.3'.4'-Tetrahydroisochinolyl]-sulfanilamid, F. 179—180,5°; N<sup>4</sup>-Acetyl-N<sup>1</sup>-[trans-dekahydrochinolyl]-sulfanilamid, F. 145—146°; N<sup>4</sup>-Acetyl-N<sup>1</sup>-[9,10-dihydroacridyl]-sulfanilamid, F. 233—234°; N<sup>1</sup>-[9,10-Dihydroacridyl]-sulfanilamid, F. 203 bis 204,5°. (J. org. Chemistry 11. 179—81. März 1946. Bethesda 14, Md., National Inst. of Health, Div. of Physiol.) 320.3424

Werner H. Bromund und Robert M. Herbst, Synthese von Oxazolinderivaten der Monosaccharide und ihre Beziehungen zu den Aminozuckern. ZEMPLEN u. Mitarbeiter



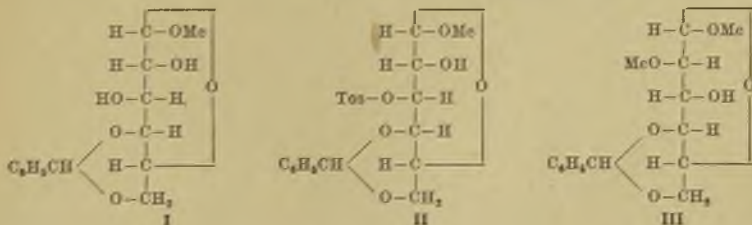
(C. 1936. II. 88; 1938. I. 3627) hatten aus d-Glucose, Kaliumthiocyanat u. Salzsäure eine Verb. erhalten, der sie die Konst. I bzw. Ia, eines  $\mu$ -Thioglucozolin, zuschrieben. Verss. der Vfl., von diesen u. analogen Verbb. aus zu den 2-Aminozuckern zu gelangen, schlugen fehl. Entweder waren sie gegen hydrolyt. Agenzien beständig oder sie wurden völlig zerstört. Ebensovwenig gelang es, mit Hilfe durchsichtiger Rkk. vom Glucosamin oder von der 1-Aminoglucose aus zu den Verbb. von ZEMPLEN zu kommen.

Versuche: Die folgenden Verbb. wurden nach der Vorschrift von ZEMPLEN hergestellt. Bei den opt. Drehungen ist die Wellenlänge im Original nicht angegeben.  $\mu$ -Thiol-d-galaktosazolin, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>NS, aus d-Galaktose aus 92%ig. A. Krystalle, F. 169 bis 169,5° Zers., [α]<sup>26</sup> = -0,83° (W.; c = 0,725); Ausbeute 74%. —  $\mu$ -Thiol-d-xylosazolin, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NS, aus d-Xylose; aus absol. A. Krystalle, F. 131—132°, [α]<sup>25</sup> = +15,7° (W.; c = 0,7571); Ausbeute 79,2%. —  $\mu$ -Thiol-l-arabinoxazolin, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NS, aus l-Arabinose; aus absol. A. Krystalle, F. 136—137°, [α]<sup>25</sup> = +14,7° (W.; c = 0,7392); Ausbeute 51,5%. — Die folgenden N-Glucosylalkylcarbamate wurden nach FORSCHBACH (Beitr. Chem. Physiol. u. Pathol. 8. [1906.] 313) aus Glucosaminhydrochlorid u. Chlorameisensäureester



in Ggw. von PbO dargestellt. *N*-Carbomethoxyglucosamin-2, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N, F. 196—197° Zers.,  $[\alpha]^{20} = -3,28^{\circ} \rightarrow +34,4^{\circ}$  (W.;  $c = 0,6096$ ); Ausbeute 71,3%. — *N*-Carbäthoxyglucosamin-2, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N, F. 176,5—178° Zers.,  $[\alpha]^{25} = +46,2^{\circ} \rightarrow +33,3^{\circ}$  (W.;  $c = 0,5408$ ); Ausbeute 73,3%; scheidet sich aus der heißen alkoh. Lsg. beim Abkühlen der Gallerte ab; wird von nHCl bei ~100° in 5 Stdn. nur wenig hydrolysiert im Gegensatz zum Benzylcarbam. — *N*-Carbomethoxyglucosamin-1, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N, F. 75—81°,  $[\alpha]^{25} = -13,7^{\circ}$  (W.;  $c = 1,452$ ); Ausbeute 88,5%; hygroskop., nichtkryst. Masse. — *N*-Carbäthoxyglucosamin-1, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N, F. 66—72°,  $[\alpha]^{25} = -24,5^{\circ}$  (W.;  $c = 0,7421$ ); Ausbeute 87,1%. — *Tetraacetyl-N*-carbomethoxyglucosamin-2, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>N, aus Essigester mit Ligroin, F. 148—149,5°,  $[\alpha]^{20} = +21,4^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,215$ ). — *Tetraacetyl-N*-carbäthoxyglucosamin-2, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>11</sub>N, F. 144—145°,  $[\alpha]^{25} = +16,1^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 0,6056$ ). — *Tetraacetyl-N*-carbomethoxyglucosamin-2, C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>O<sub>11</sub>N, wurde in 3 Modifikationen erhalten: a) durch Acetylierung von *N*-Carbomethoxyglucosamin-2 mit Pyridin u. Acetanhydrid, partielle Extraktion u. Behandlung des Rohprod. mit Ae.; körnige Pulver, F. 151,5—152°,  $[\alpha]^{20} = +19,7^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,335$ ); Ausbeute 3,5%. — b) Aus der Mutterlauge von a, Nadeln, F. 110—111°,  $[\alpha]^{20} = +90,7^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,390$ ); Ausbeute 52,8%. — c) Aus dem Rückstand der l. partiellen Extraktion mit viel Ae., Nadeln, F. 151,5—152°,  $[\alpha]^{25} = +19,1^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 0,5976$ ), oder aus Tetraacetylglucosamin-2 mit Chlorameisensäurebenzylester. a u. c sind anscheinend verschied. Krystallformen der gleichen Verbindung. — Die Derivv. der  $\mu$ -Oxyglucosazoline wurden aus den Carbamaten des Glucosamins nach WHITE (C. 1940. II. 1431) dargestellt.  $\mu$ -Methoxyglucosazolin, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N, F. 71—75°,  $[\alpha]^{25} = -24,3^{\circ}$  (W.;  $c = 0,7277$ ); Ausbeute 71,6%. —  $\mu$ -Aethoxyglucosazolin, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N, F. 75—80°,  $[\alpha]^{25} = -17,8^{\circ}$  (W.;  $c = 0,7641$ ); Ausbeute 75,2%. —  $\mu$ -Benzoyloxyglucosazolin, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N, F. 71—74°,  $[\alpha]^{25} = -25,1^{\circ}$  (W.;  $c = 0,7083$ ); Ausbeute 59,2%. — *Tetraacetylmonoglucosyl-2-harnstoff*, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, aus Tetraacetylglucosaminhydrochlorid mit AgNCO bei 45—50° in W., aus A. Krystalle, F. 190—191°,  $[\alpha]^{20} = +24,5^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,305$ ); Ausbeute 64,1%. — *Glucosyl-1-isothiocyanat*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>NS, durch Verseifung der Tetraacetylverb. nach ZEMPLEN, amorph,  $[\alpha]^{25} = -12,8^{\circ}$  (W.;  $c = 0,7509$ ); Ausbeute 61,3%. (J. org. Chemistry 10. 267—76. Juli 1945. New York, Univ.) 167.910

E. Sorkin und T. Reichstein, *d*-Idose aus *d*(+)-Galaktose. Die Darst. von *d*-Idose-derivv. gelang sowohl ausgehend von  $\alpha$ - als auch von  $\beta$ -Methyl-*d*-galaktosid. Beide Galaktoside wurden zunächst in die 4,6-Benzylidenverb. übergeführt. 4,6-Benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid-(1.5) (I) gab bei partieller Tosylierung hauptsächlich 3-Tosylat (II) u. wenig 2-Tosylat. Mit NaOCH<sub>3</sub> ging II in 2,3-Anhydro-4,6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-galosid (VI) über, wobei als Nebenprod. der Benzyliden-*d*-idosid-2-methyläther (III) entstand, der auch glatt durch Addition von NaOCH<sub>3</sub> an VI gebildet wird. Das 2,3-Ditosyl-4,6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid (V) gab mit NaOCH<sub>3</sub> als Hauptprod. ebenfalls VI, daneben III, I u. 2,3-Anhydro-4,6-benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-talosid (IV). IV wurde bes. aus unreinem V oder II erhalten, vermutlich aus einer Verunreinigung mit dem 2-Tosylat stammend, das glatt mit NaOCH<sub>3</sub> IV liefert. IV u. VI gingen durch längeres Kochen mit wss. KOH in 4,6-Benzyliden- $\alpha$ -methyl-*d*-idosid-(1.5) (VII) über, das bei der Druckhydrierung  $\alpha$ -Methyl-*d*-idopyranosid (VIII) liefert. Bei der Hydrolyse mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde es zu einem Gemisch von *d*-Idose (XII) u. *d*-Idosan-(1.5)-(1.6) (XI) gespalten. Oxydation mit Bromwasser lieferte ~20% Idonsäure, während 75% Idosan erhalten geblieben waren. Auf Grund dieses Oxydationsergebnisses schätzen Vff. die Gleichgewichtsdrehung der *d*-Idose auf ~ +29°. — XI verbraucht bei 20° in 3 Tagen 2 Mol Na-Metaperjodat unter Bldg. von 1 Mol H-COOH wie Lävoglucosan u. *d*-Altrosan. *d*-Idosantriacetat (X) ließ sich mit Acetanhydrid-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 18° in ein Gemisch von Idoseacetaten überführen, aus dem eines mit  $[\alpha]_{D}^{25} = +54,3^{\circ}$ , vermutlich  $\alpha$ -*d*-Idopyranosepentaacetat (IX), rein erhalten wurde. — 4,6-Benzal- $\beta$ -methylgalaktosid-(1.5) (XIII) lieferte bei partieller Tosylierung das 3-Tosylat (XIX), dessen Konst. sich durch Methylierung zu dem bekannten 3-Tosyl-4,6-benzal- $\beta$ -methyl-*d*-galaktosid-2-methyläther (XXIII), dessen reduktive Spaltung zu dem bekannten 4,6-Benzal- $\beta$ -methyl-*d*-galaktosid-(1.5)-2-methyläther (XVI), Abhydrierung des







Benzalrestes u. Hydrolyse zur 2-Methyl-d-galaktose bewiesen ließ. XIX lieferte mit NaOCH<sub>3</sub> 4.6-Benzal-2.3-anhydro-β-methyl-d-gulosid-(1.5) (XXII), dagegen das Ditosylat XVII vorzugsweise das 2.3-Anhydrotalosidderiv. XX. XX u. XXII spalten beim Kochen mit verd. KOH zum 4.6-Benzal-β-methyl-d-idosid-(1.5) (XXI) auf, das bei der Druckhydrierung β-Methyl-d-idosid-(1.5) (XVIII) lieferte, das wiederum bei saurer Hydrolyse ein Gemisch von XI u. XII gab. NaOCH<sub>3</sub> wird an XX u. XXII zu verschied. Methyläthern XXIV u. XXVI addiert, die aber bei der Methylierung mit Ag<sub>2</sub>O u. CH<sub>3</sub>J den gleichen Dimethyläther XXV entstehen lassen.

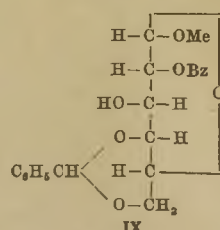
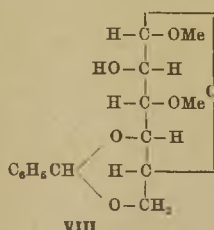
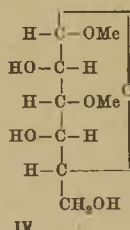
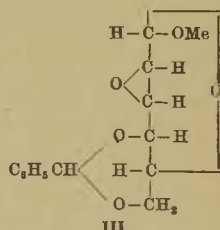
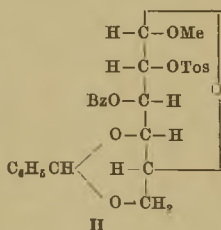
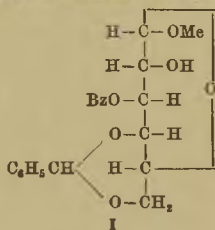
Versuche: 2.3-Ditosyl-4.6-benzal-α-methyl-d-galaktosid-(1.5) (V), C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>, aus Chlf.-Pae. Würfel, F. 182–183°, [α]<sub>D</sub><sup>14</sup> = +137,3±2° (Chlf.; c = 1,843), lösl. in Chlf., Bzl., Aceton, wenig in Ae., A. u. CH<sub>3</sub>OH. — 3-Monosyl-4.6-benzal-α-methyl-d-galaktosid-(1.5) (II), C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>S, nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Elution von V mit Pae.-Bzl.-Gemisch, Elution von II mit Bzl.-Ae. (4 : 1); aus Chlf.-Ae., dann aus Aceton-Ae., schließlich aus Methanol Prismen, F. 177–178°, [α]<sub>D</sub><sup>14</sup> = +185±2° (Chlf.; c = 1,992). — 2.3-Anhydro-4.6-benzal-α-methyl-d-gulosid-(1.5) (VI), C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, aus II mit methanol. NaOCH<sub>3</sub> (1,5 Stdn. kochen) oder aus V unter den gleichen Bedingungen. Aus Methanol-Ae. feine Nadeln, F. 178–179°, [α]<sub>D</sub><sup>14</sup> = -7,4±1° (Chlf.; c = 2,431). — 4.6-Benzal-α-methyl-d-idosid-(1.5)-2(?) -methyläther (III), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, aus VI durch 12std. Kochen mit 2,7 n NaOCH<sub>3</sub> in Methanol; aus Chlf.-Ae. feine Nadeln, F. 176–177°, [α]<sub>D</sub><sup>14</sup> = +76,7±2° (Chlf.; c = 1,564). — 2.3-Anhydro-4.6-benzal-α-methyl-d-talosid-(1.5) (IV), C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, aus dem Nebenprod. von V durch ½std. Kochen mit 0,9 n methanol. NaOCH<sub>3</sub>; aus Methanol, dann aus Chlf.-Ae., nach Sublimation im Hochvakuum bei 160°, F. 241–242°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -39,6±3° (Chlf.; c = 0,971). — 4.6-Benzal-α-methyl-d-idosid-(1.5) (VII), C<sub>4</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, aus VI oder IV durch 20std. Kochen mit ~5% ig. KOH; aus Ae. glänzende Blättchen vom F. 148–149°, [α]<sub>D</sub><sup>14</sup> = +49±2° (Chlf.; c = 1,199). — α-Methyl-d-idosid-(1.5) (VIII), C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, aus VII in Methanol durch Hydrierung mit RANEY-Ni 16 Stdn. bei 70°/110 at. Sirup, der nach längerer Zeit kryst.; aus Aceton hygroskop. Krystalle, F. 67–68°, [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> = +99,8±1° (W.; c = 2,833). — d-Idosazon, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus Aceton + Ae. feine hellgelbe Nadeln, F. 168–169°, [α]<sub>D</sub><sup>16</sup> = +33,3±3° (absol. A.; c = 0,900). — d-Idosan-(1.5)-(1.6) (XI), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, aus A. + Aceton feine Nadeln oder große Blöcke, F. 126 bis 127°, [α]<sub>D</sub><sup>14</sup> = -92,6±1° (W.; c = 2,052), [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -118,5±1° (Aceton; c = 2,330). — d-Idosan-(1.5)-(1.6)-triacetat (X), C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>, nach Dest. im Hochvakuum bei 90° aus Ae.-Pae. lange Nadeln, F. 66–67°, [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = -75,1±1,5° (Chlf.; c = 2,077). — Monotosyl-d-idose (?), C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>S, aus XI in Pyridin mit p-Toluolsulfchlorid in Chlf. bei 15° (22 Stdn.), aus Chlf.-Pae. feine Nadeln, F. 70–71°, [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> = -63,8±3° (Chlf.; c = 0,690). — α-Pentaacetyl-d-idose-(1.5) (IX), C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>, aus X mit Acetanhydrid + ~2 Vol.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 Stde. bei 18°; nach Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus Bzl.-Pae. u. Elution mit Bzl.-Ae. (9 : 1 u. 8 : 2) aus A. Quadrat. Plättchen vom F. 90–91°, aus Ae.-Pae. Prismen, F. 91–92°, [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> = +54,3±2° (Chlf.; c = 1,565). — 2.3-Ditosyl-4.6-benzal-β-methyl-d-galaktosid-(1.5) (XVII), C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>, aus Methanol Körner, aus Chlf.-Ae. feine Nadeln, F. 171–172°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +39,7±2° (Chlf.; c = 1,336). — 3-Monosyl-4.6-benzal-β-methyl-d-galaktosid-(1.5) (XIX), C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>S, aus Chlf.-Ae. Prismen, F. 171–172°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +57,4±2° (Chlf.; c = 1,220). — 3-Monosyl-4.6-benzal-β-methyl-d-galaktosid-(1.5)-2-methyläther (XXIII), C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>S, aus XIX mit CH<sub>3</sub>J u. Ag<sub>2</sub>O (6 Std. kochen); aus Ae.-Pae. Nadeln, F. 123–124°, [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> = +36,4° (Chlf.; c = 1,539). — 4.6-Benzal-β-methyl-d-galaktosid-(1.5)-2-methyläther (XVI), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, aus XXIII in Methanol durch reduktive Spaltung mit 4% ig. Na-Amalgam bei 13° (35 Stdn.); aus Ae. feine Prismen, F. 164–165°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -35,6±2° (Chlf.; c = 1,293). — β-Methyl-d-galaktosid-(1.5)-2-methyläther (XV), C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, aus XVI in Methanol mit RANEY-Ni bei 80°/100 at H<sub>2</sub>-Druck; aus Aceton-Ae. feine Prismen, F. 133–134°, [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> = -0,8±1° (W.; c = 2,511). — d-Galaktose-2-methyläther (XIV), C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, aus absol. A. Prismen, F. 150–152°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +83,2±2° (Gleichgewichtswert in W.; c = 1,574). — 2.3-Anhydro-4.6-benzal-β-methyl-d-talosid-(1.5) (XX), C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, aus XVII in Bzl. mit 2,7 n methanol. NaOCH<sub>3</sub> (15 Min. kochen). Nach Sublimation im Hochvakuum (180°) aus Chlf.-Methanol glänzende Nadeln, F. 248–249°, [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = -142,5±3° (Pyridin; c = 0,400), wenig lösl. in Chlf., Methanol, Dioxan, Ae., Aceton. — 4.6-Benzal-β-methyl-d-idosid-(1.5)-3(?) -methyläther (XXIV), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, aus XX oder XVII in Bzl. mit 2,7 n methanol. NaOCH<sub>3</sub> (1,5 Stdn. kochen); aus Ae.-Pae. Nadeln, F. 104 bis 105°, [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> = -84,1±2° (Chlf.; c = 0,565). — 2.3-Anhydro-4.6-benzal-β-methyl-d-gulosid-(1.5) (XXII), C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, aus XIX durch 1,5std. Kochen mit 0,9 n NaOCH<sub>3</sub>; nach Dest. im Hochvakuum aus Ae.-Pae. Prismen, F. 146–147°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -118,5±1,5° (Chlf.; c = 1,207). — 4.6-Benzal-β-methyl-d-idosid-(1.5)-2(?) -methyläther (XXVI), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, aus XXII durch 4std. Kochen mit 2,7 n NaOCH<sub>3</sub>; aus Chlf.-Ae. Nadeln, F. 168–170°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -59,2±2° (Chlf.; c = 1,521). — 4.6-Benzal-β-methyl-d-idosid-(1.5) (XXI), C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, aus XX oder XXII durch 24std. Kochen mit ca. 5% ig. KOH; aus Methanol-Ae.

breite Platten, F. 163—164°,  $[\alpha]_D^{20} = -87,9 \pm 2^0$  (Chlf.;  $c = 1,445$ ). —  $\beta$ -Methyl-d-idosid-(1.5) (XVIII), C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, aus XXI durch Druckhydrierung mit RANEY-Ni in CH<sub>3</sub>OH; Sirup,  $[\alpha]_D^{22} = -81,1 \pm 1^0$  (W.;  $c = 3,265$ ). — 4.6-Benzal- $\beta$ -methyl-d-idosid-(1.5)-2.3-dimethyläther (XXV), C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, aus XXI, XXIV oder XXVI mit CH<sub>3</sub>J u. Ag<sub>2</sub>O; nach Sublimation im Hochvakuum aus Ae.-PAe. Prismen, F. 124—125°,  $[\alpha]_D^{19} = -52,7 \pm 2^0$  (Chlf.;  $c = 1,689$ ). (Helv. chim. Acta 28. 1—17. 1/2. 1945. Basel, Univ.) 167.914

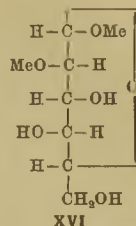
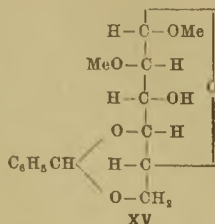
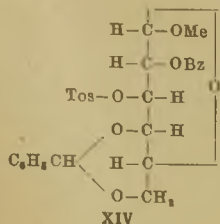
E. Sorkin und T. Reichstein, *d*-Idose aus *d*-Galaktose (Nachtrag). (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Acetylierung des *d*-Idosan-(1.5)-(1.6) (F. 124—127°) wurde eine neue Modifikation des Triacetats erhalten, Rhomboeder vom F. 86—87°,  $[\alpha]_D^{15} = -73,6 \pm 2^0$  (Chlf.;  $c = 1,335$ ), in die auch das früher erhaltene Präp. vom F. 65—66° beim Lagern umgewandelt worden ist. — Die daraus nach verbesserter Vorschrift gewonnene  $\alpha$ -Pentacetyl-d-idose-(1.5) (F. 91—92°) gab bei vorsichtiger Verseifung mit CH<sub>3</sub>OH—Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. *d*-Idose als Sirup,  $[\alpha]_D^{13} = +15,8 \pm 1^0$  (W.;  $c = 2,274$ ); Reduktionsvermögen nach BERTRAND: 78% Glucose. (Helv. chim. Acta 28. 662—64. 15/6. 1945.) 167.914

M. Gyr und T. Reichstein,  $\alpha$ -Methyl-d-idosid-(1.5)-monomethyläther-(2) und -(3). (Vgl. vorvorst. Ref.) 4.6-Benzal- $\alpha$ -methyl-d-galaktosid-(1.5) liefert bei der partiellen Benzoylierung hauptsächlich das 3-Benzooat (I), daneben wenig 2-Benzooat (IX) u. Dibenzooat (XIII). Bei der Tosylierung gibt I das 2-Tosyl-3-benzoylderiv. II, IX das 2-Benzoyl-3-tosylderiv. XIV, das besser durch Benzoylierung von 3-Tosyl-4.6-benzal- $\alpha$ -methyl-d-galaktosid erhalten wird. Bei der Verkoehung gibt XIV wie dieses das 2.3-Anhydrogulosid (VI des vorvorst. Ref.); während II in das 2.3-Anhydrotalosid III übergeht, das auch aus 2.3-Ditosyl-4.6-benzal- $\alpha$ -methyl-d-galaktosid (V des vorvorst. Ref.) in geringer Ausbeute erhalten wurde. Durch energischere Einw. von NaOCH<sub>3</sub> wird III in 4.6-Benzal- $\alpha$ -methyl-d-idosid-3-methyläther (VIII) umgewandelt, dessen Konst. sich aus der weiteren Methylierung zu 4.6-Benzal- $\alpha$ -methyl-d-idosid-2.3-dimethyläther (XII) ergibt, der auch bei der Methylierung von 4.6-Benzal- $\alpha$ -methyl-d-idosid-(1.5) (VII des vorvorst. Ref.) entsteht. 2.3-Anhydrogulosid (VI des vorvorst. Ref.) gibt bei der gleichen Reaktionsfolge den 4.6-Benzal- $\alpha$ -methyl-d-idosid-(1.5)-2-methyläther (XV) u. weiterhin XII. Hydrierung von XIII u. XV mit RANEY-Ni unter Druck lieferte die beiden freien  $\alpha$ -Methyl-d-idosid-(1.5)-monomethyläther (IV u. XVI), von denen IV nicht mit KJO<sub>4</sub> reagierte, während XVI 1,1 Mol KJO<sub>4</sub> verbrauchte. Die beiden Anhydride III u. VI des vorvorst. Ref. verhalten sich also bei der Methanolyse ebenso wie 2.3-Anhydro-4.6-benzal- $\alpha$ -methyl-d-mannosid u. -allosid, das heißt es wird dasjenige C-Atom mit OCH<sub>3</sub> besetzt, an dem Isomerisierung eintritt.

Versuche: Bei der Einw. von 2,7n methanol. NaOCH<sub>3</sub> auf 2.3-Ditosyl-4.6-benzal- $\alpha$ -methyl-d-galaktosid wurde als Nebenprod. außer III noch eine Verb. C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> unbekannter Konst. erhalten; aus Bzl.-Ae. Plättchen, F. 172—174°,  $[\alpha]_D^{19} = +66,5 \pm 3^0$  (Chlf.;  $c = 0,707$ ). — 4.6-Benzal- $\alpha$ -methyl-d-galaktosid-(1.5)-2.3-dibenzooat (XIII), C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>, aus Aceton-CH<sub>3</sub>OH Prismen, F. 201—203°,  $[\alpha]_D^{19} = +231 \pm 2^0$  (Chlf.;  $c = 1,469$ ). — 4.6-Benzal- $\alpha$ -methyl-d-galaktosid-(1.5)-2-benzooat (IX), C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>, aus Chlf.-Ae. Stäbchen, F. 202—204°,  $[\alpha]_D^{18} = +145,8 \pm 1,7^0$  (Chlf.;  $c = 1,159$ ). — 4.6-Benzal- $\alpha$ -methyl-d-galaktosid-(1.5)-3-benzooat (I), C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>, aus Ae.-PAe. Nadeln, F. 137—139°,  $[\alpha]_D^{19} = +235,7$



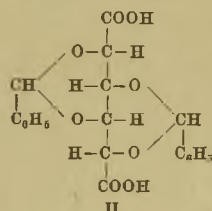
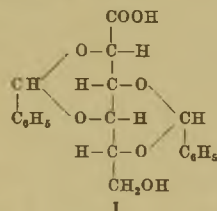




+2° (Chlf.;  $c = 0,988$ ). — 2-Benzoyl-3-tosyl-4.6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid-(1.5) (XIV), C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>O<sub>9</sub>S, aus Ae.-PAe. Prismen, F. 164—165°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = +208,0 \pm 2^\circ$  (Chlf.;  $c = 1,567$ ). — 3-Benzoyl-2-tosyl-4.6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid-(1.5) (II), C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>O<sub>9</sub>S, aus Ae.-PAe. Stäbchen, F. 112—114°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +212,5 \pm 2^\circ$  (Chlf.;  $c = 1,638$ ). — 2.3-Anhydro-4.6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-gulosid-(1.5) (XI), aus XIV mit methanol. n. NaOCH<sub>3</sub> (15 Min. kochen), F. 175—176°. — 2.3-Anhydro-4.6-benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-talosid-(1.5) (III), aus II mit n. methanol. NaOCH<sub>3</sub> (20 Min. kochen), aus Chlf.-Ae., F. 240—242°. — 4.6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-idosid-(1.5)-3-methyläther (VIII), aus III mit 2,5 n. methanol. NaOCH<sub>3</sub> (18 Stdn. kochen); aus Methanol-Ae. rechteckige Prismen, nach Sublimation bei 100°/0,05 mm, F. 133—134°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +66,2 \pm 1,5^\circ$  (Chlf.;  $c = 1,814$ ). — 4.6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-idosid-(1.5)-2.3-dimethyläther (XII), C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, aus Ae. Nadeln, F. 155—156°, sublimiert bei 110°/0,05 mm,  $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = +72,6 \pm 1,5^\circ$  (Chlf.;  $c = 1,598$ ). —  $\alpha$ -Methyl-*d*-idosid-(1.5)-2-methyläther (XVI), C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, aus XV durch Hydrierung mit RANEY-Ni in Methanol 36 Stdn. bei 90°/100 at; Sirup,  $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = +87,6 \pm 2^\circ$  (W.;  $c = 1,175$ ). —  $\alpha$ -Methyl-*d*-idosid-(1.5)-3-methyläther (IV), C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, dargestellt aus VIII wie XVI, Sirup,  $[\alpha]_{\text{D}}^{19} = +96,35 \pm 0,3^\circ$  (W.;  $c = 10,19$ ). (Helv. chim. Acta 28. 226—33. 1/2. 1945.) 167.914

E. Seebeck, E. Sorkin und T. Reichstein, Konstitution der Dibenzal-*d*-idonsäure. (Vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zu MICHEEL u. KRAFT (C. 1934. I. 2446) erhielten Vff.

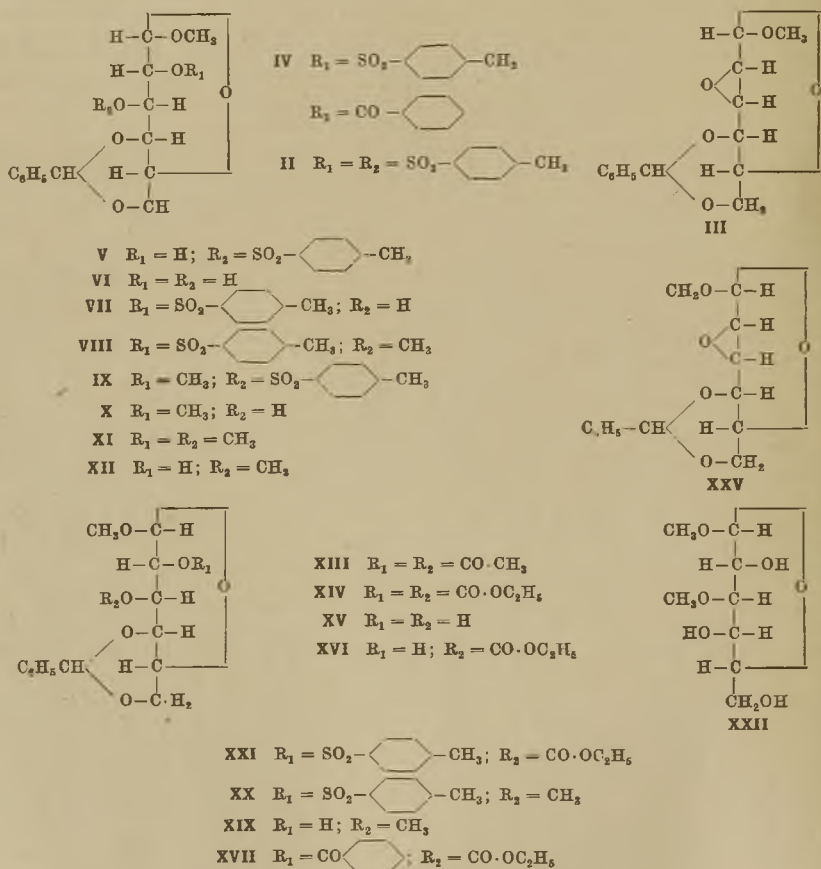
bei der Einw. von Benzaldehyd auf *d*-Idonsäure nur eine Dibenzalverb. (I), die von den beiden Isomeren von MICHEEL u. KRAFT verschied. war, u. daneben ca. 5% eines neutralen, noch nicht weiter untersuchten Produkts. Der 6-Mesyldibenzal-*d*-idonsäuremethylester setzte sich merkwürdigerweise nicht mit NaJ in Aceton um, während das



entsprechende 6-Tosylderiv. dabei den freien Dibenzalidonsäuremethylester zurücklieferte. Bei der Oxydation von I mit Permanganat in alkal. Lsg. entstand dagegen glatt Dibenzal-*d*-idozuckersäure (II). Damit ist die Konst. von I als 2.3.4.5-Dibenzal-*d*-idonsäure gesichert. — I, aus dem über das Brucinsalz (F. 186—187°) gereinigten Ba-Salz der *d*-Idonsäure mit Benzaldehyd u. rauchender HCl durch ca. 12std. Schütteln bei 20°. Reinigung durch Lösen in 2%ig. KOH, wobei das Nebenprod. zurückbleibt, Fälln mit konz. HCl, Umkrystallisieren aus Methanol, Nadeln, F. 234—236°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = -10,8 \pm 5^\circ$  (Methanol;  $c = 0,185$ ),  $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = -9,7 \pm 4^\circ$  (Dioxan;  $c = 0,360$ ). — Methylester, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>, aus Chlf. mit Methanol verfilzte Nadeln, F. 245—247°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = -35,5 \pm 3^\circ$  (Chlf.;  $c = 0,549$ ); wenig lösl. in Methanol, Ae u. Bzl., scheidet sich leicht gallertig ab. — 6-Tosyl-2.3.4.5-dibenzal-*d*-idonsäuremethylester, C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>O<sub>9</sub>S, aus Pyridin mit W. gallertiger Nd., aus Chlf. mit PAe. umgefällt, F. 170—173°. — 6-Mesyldibenzal-2.3.4.5-dibenzal-*d*-idonsäuremethylester, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>S, aus Aceton-Ae. Nadeln, F. 204—206°. — 2.3.4.5-Dibenzal-*d*-idozuckersäure (II), C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>, aus I mit 5%ig. KMnO<sub>4</sub> in alkal. Lsg. bei 18° (1 Stde.), F. 230—233°. Dimethylester von II, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>, aus Bzl.-PAe. Nadeln, F. 266—267°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = -77,3^\circ \pm 2^\circ$  (Chlf.;  $c = 0,582$ ). — *d*-Idozuckersäure, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, durch Hydrolyse von II mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder durch Oxydation von I mit HNO<sub>3</sub>. Reinigung über das Ca-Salz. Aus Aceton kleine Körner, F. 151—154°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = +15,6 \pm 3^\circ \rightarrow -9,2^\circ$  (W.;  $c = 1,024$ ; Endwert nach 65 Tagen). Phenylhydrazinal des Phenylhydrazids, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, aus A.-absol. Ae. hyroskop. Körner, F. 104—107°; für die wasserfreie Substanz  $[\alpha]_{\text{D}}^{13} = -30,9 \pm 3^\circ$  (A.;  $c = 0,874$ ). (Helv. chim. Acta 28. 934—40. 1/8. 1945.) 167.914

F. Reber und T. Reichstein, *d*-Galaktose-3-methyläther. (Vgl. viertletztes Ref.). Bei der partiellen Tosylierung von 4.6-Benzal- $\alpha$ -methyl-*d*-galaktosid (VI) entsteht neben dem 3-Tosylat (V) auch etwas 2-Tosylat (VII), das aus den Mutterlaugen durch chromato-

graph. Trennung isoliert werden kann. Bei der Methylierung lieferte V den von BELL u. WILLIAMSON (C. 1938. II. 2937) beschriebenen 3-Tosyl-2-methyläther (IX), VII die isomere Verb. VIII, die bei der reduktiven Abspaltung der Tosylgruppe den 3-Methyläther XII ergab, während aus IX der 2-Methyläther X entstand. Bei weiterer Methylierung gaben X u. XII den gleichen Dimethyläther XI. Das bei der Benzoylierung von VII entstehende 2-Tosyl-3-benzoylderiv. IV ließ sich mit NaOCH<sub>3</sub> glatt in 4.6-Benzal-2.3-anhydro- $\alpha$ -methyl-d-talosid-(1.5) (III) überführen (im Gegensatz zu WIGGINS, C. 1945. II. 819). — Verss. zur partiellen Methylierung von VI verliefen erfolglos. Da die Darst. von XII auf dem hier skizzierten Wege zu unergiebig ist, wurde die entsprechende Verb. in der  $\beta$ -Reihe hergestellt. 4.6-Benzal- $\beta$ -methyl-d-galaktosid-(1.5) (XV) liefert bei partieller Carbäthoxylierung in guter Ausbeute das 3-Carbäthoxyderiv. XVI, daneben das Dicarbäthoxyderiv. XVII. Das aus XVI bereitete 2-Tosylderiv. (XXI) ging bei der Einw. von NaOCH<sub>3</sub> in Methanol, auch schon bei längerem Kochen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in wss. Methanol fast quantitativ in 4.6-Benzal-2.3-anhydro- $\beta$ -methyl-d-talosid-(1.5) (XXV) über. Durch Verseifung von XXI mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in wss. Methanol bei 20° entstand dagegen das 2-Tosylat von XV (XXIV), ident. mit der von WIGGINS (l. c.) auf anderem Wege bereiteten Verbindung. Bei weiterer Tosylierung von XXIV entstand das bekannte Ditosylat von XV, bei der Methylierung der 4.6-Benzal-2-tosyl- $\beta$ -methyl-d-galaktosid-(1.5)-3-methyläther (XX), der bei reduktiver Detosylierung den 3-Methyläther von XV (XIX) lieferte. XIX ließ sich durch Druckhydrierung mit RANEY-Ni zum sirupösen  $\beta$ -Methyl-d-galaktosid-(1.5)-3-methyläther (XXII) abbauen, dessen Hydrolyse zur kryst. 3-Methyl-d-galaktose (XXIII) führte.



Versuche: 2-Tosyl-4.6-benzal- $\alpha$ -methyl-d-galaktosid-(1.5) (VII), C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>S, aus VI mit 1,3 Mol Tosylchlorid in absol. Pyridin bei 0°, dann 3 Tage bei 18°. Aus Chlf. + Ae. schied sich zunächst das Ditosylat II ab (aus Aceton + Methanol, F. 177–178°). Der Rückstand der eingedampften Mutterlauge wurde in Bzl. über 300 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromato-



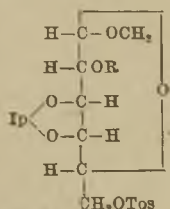
graphiert (Durchlaufverf.). Die Fraktionen 1—17 gaben II, die mit Bzl. + Ae. (98 : 2 bis 98 : 4) eluierten Fraktionen 18—28 gaben hauptsächlich II, die Fraktionen 31—50 mit Ae. V. — VII, aus Aceton + Ae., dann aus Bzl. + Ae. flache, lanzettförmige Stäbchen, 1. F. 137—138°, 2. F. 187—188°,  $[\alpha]_D^{13} = +110,6 \pm 2^0$  (Chlf.;  $c = 1,1835$ ). — 2-Tosyl-3-benzoyl-4.6-benzal- $\alpha$ -methyl-d-galaktosid-(1.5) (IV), F. 111—112°. — 2.3-Ditosyl-4.6-benzal- $\alpha$ -methyl-d-galaktosid-(1.5) (II), aus VII, aus Chlf. + Methanol Würfel, F. 181°. — 3-Tosyl-4.6-benzal- $\alpha$ -methyl-d-galaktosid-(1.5)-2-methyläther (IX), aus V, aus Aceton + Ae. Nadeln, F. 145°. — 4.6-Benzal- $\alpha$ -methyl-d-galaktosid-(1.5)-2-methyläther (X), aus IX in 80%ig. CH<sub>3</sub>OH mit 4%ig. Na-Amalgam bei 18°; aus Aceton + Ae. Nadeln, F. 152°. — 2.3-Anhydro-4.6-benzal- $\alpha$ -methyl-d-talosisid-(1.5) (III), aus VII, F. 240—242°; Ausbeute 92%. — 2-Tosyl-4.6-benzal- $\alpha$ -methyl-d-galaktosid-(1.5)-2-methyläther (VIII), C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>S, aus Chlf. + Ae. Prismen, F. 187—188°,  $[\alpha]_D^{13} = +168 \pm 2^0$  (Chlf.;  $c = 1,5769$ ). — 4.6-Benzal- $\alpha$ -methyl-d-galaktosid-(1.5)-3-methyläther (XII), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, aus VIII in 80%ig. Methanol mit 4%ig. Na-Amalgam; aus Chlf. + Ae. Nadeln, F. 174—175°,  $[\alpha]_D^{13} = +188,6 \pm 2^0$  (Chlf.;  $c = 0,9015$ ). — 4.6-Benzal- $\alpha$ -methyl-d-galaktosid-(1.5)-2.3-dimethyläther (XI), aus XII; aus Ae. Prismen, F. 128—129°. — 4.6-Benzal- $\beta$ -methyl-d-galaktosid-(1.5)-2.3-diacetat (XIII), C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>, aus XV mit Pyridin-Acetanhydrid; aus Bzl. + Ae. + PAe. Nadeln, F. 154—155°,  $[\alpha]_D^{13} = +79,5 \pm 2^0$  (Chlf.;  $c = 1,7490$ ). — 3-Carbäthoxy-4.6-benzal- $\beta$ -methyl-d-galaktosid-(1.5) (XVI), C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>, aus XV in Pyridin mit 2 Mol Chlorameisensäureester bei 0°; aus Methanol + Ae., dann aus Aceton + Ae. Nadeln, F. 184 bis 185°,  $[\alpha]_D^{13} = +89,4 \pm 2^0$  (Chlf.;  $c = 1,0743$ ). — 2.3-Dicarbäthoxy-4.6-benzal- $\beta$ -methyl-d-galaktosid-(1.5) (XIV), C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>, aus XV oder XVI; aus Bzl. + Ae. Prismen, F. 130 bis 131°,  $[\alpha]_D^{19} = +74,0 \pm 1^0$  (Chlf.;  $c = 2,7284$ ). — 2-Benzoyl-3-carbäthoxy-4.6-benzal- $\beta$ -methyl-d-galaktosid-(1.5) (XVII), C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>, aus XVI; aus Aceton + Ae. hexagonale Säulen, F. 174°,  $[\alpha]_D^{13} = +95,8 \pm 1,5^0$  (Chlf.;  $c = 1,8892$ ). — 2-Tosyl-3-carbäthoxy-4.6-benzal- $\beta$ -methyl-d-galaktosid-(1.5) (XXI), C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub>S, aus XVI; aus Methanol + Ae. Nadeln, 1. F. 88—96°, 2. F. 143—144°,  $[\alpha]_D^{13} = +50,3 \pm 1,5^0$  (Chlf.;  $c = 1,8887$ ). — 2-Tosyl-4.6-benzal- $\beta$ -methyl-d-galaktosid-(1.5) (XXIV), C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>S, aus XXI; aus Bzl. + Ae. Nadeln, F. 174°,  $[\alpha]_D^{20} = -52,7 \pm 2^0$  (Chlf.;  $c = 1,2692$ ). — 2.3-Anhydro-4.6-benzal- $\beta$ -methyl-d-talosisid-(1.5) (XXV), aus XXI oder XXIV; aus verd. Methanol Nadeln, F. 248 bis 249°. — 2-Tosyl-4.6-benzal- $\beta$ -methyl-d-galaktosid-(1.5)-3-methyläther (XX), C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>S, aus XXIV; aus Aceton + Ae. Prismen, F. 141—142°,  $[\alpha]_D^{13} = +22,4 \pm 0,5^0$  (Chlf.;  $c = 4,1159$ ). — 4.6-Benzal- $\beta$ -methyl-d-galaktosid-(1.5)-3-methyläther (XIX), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, aus XX in 90%ig. Methanol mit 4%ig. Na-Amalgam bei 18°; aus Methanol + Ae. Nadeln, F. 210°,  $[\alpha]_D^{15} = +33,0 \pm 2^0$  (Chlf.;  $c = 1,0295$ ). — 4.6-Benzal- $\beta$ -methyl-d-galaktosid-(1.5)-2.3-dimethyläther (XVIII), aus XIX; aus Ae. Nadeln, F. 148—149°. —  $\beta$ -Methyl-d-galaktosid-(1.5)-3-methyläther (XXII), C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, aus XIX in Methanol durch Druckhydrierung mit RANEY-Ni bei 80°/150 at (20 Stdn.). Sirup,  $[\alpha]_D^{17} = +31,9 \pm 0,5^0$  (W.;  $c = 5,0171$ ). — d-Galaktose-3-methyläther (XXIII), C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, aus XIX in Aceton mit 2%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100°; aus A. + Aceton Krystalle, F. 144—147°,  $[\alpha]_D^{13} = +150,6 \pm 1^0 \rightarrow +108,6 \pm 1^0$  (W.;  $c = 2,1650$ ; Gleichgewicht nach 24 Stdn.); schmeckt schwach süß. — Phenylloxazon, C<sub>9</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus Ae., F. 178—184° Zers. bei raschem Erhitzen F. ~200°,  $[\alpha]_D^{12} = +17,2 \pm 3^0$  (A.;  $c = 0,8718$ ). (Helv. chim. Acta 28. 1164—76. 15/10. 1945.) 167.914

F. Reber und T. Reichstein, *Synthese der Digitalose*. (Vgl. vorst. Ref.) Für die Synthese der Digitalose wurden 2 Wege eingeschlagen, die beide von dem  $\beta$ -Methyl-d-galaktosid-(1.5)-3-methyläther (I) (vgl. vorst. Ref.) ausgingen. Der 1. Weg bestand in der folgenden Reaktionsfolge: I wurde in das Tritosylderiv. übergeführt, dieses mit NaJ in Aceton bei 10° umgesetzt, das Jod mit RANEY-Ni in alkal. Lsg. durch H ersetzt u. das Reaktionsprod. mit Na-Amalgam detosyliert. Das so erhaltene Glykosid lieferte bei der Hydrolyse einen Sirup von unreiner Digitalose, die bei der Oxydation mit Bromwasser kryst. Digitalonsäurelacton lieferte. — Auf dem 2. Wege wurde I zunächst in das 6-Tritosylderiv. übergeführt, dieses acetyliert, zum 2.4-Diacetyl-3-methyl-methylgalaktosid hydrolysiert, das dann in 6-Stellung tosyliert wurde. Mit diesem Stoff wurde die gleiche Reaktionsfolge vorgenommen wie mit dem Tritosylderivat. — Keines der genannten Zwischenprodd. war einheitlich, nur wenige kryst. nach umständlicher Reinigung nach Monaten. — 2.4.6-Tritosyl- $\beta$ -methyl-d-galaktosid-(1.5)-3-methyläther, Sirup. — 2.4-Ditosyl- $\beta$ -jod- $\beta$ -methyl-d-fucosid-(1.5)-3-methyläther, aus Methanol, Krystalle vom F. 94—98°. — 2.4-Ditosyl- $\beta$ -methyl-d-digitalosid-(1.5). F. 74—80°. —  $\beta$ -Methyl-d-digitalosid-(1.5), aus vorst. Verb. in Methanol mit 4% Na-Amalgam bei 20°, Sirup, Kp.<sub>0,005</sub> 105—135°. Dabei wurde als Nebenprod. eine Verb. C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> erhalten, aus Ae. + PAe. Nadeln, F. 97—99°, lösl. in W. u. allen organ. Lösungsmitteln außer PAe., Kp.<sub>0,1</sub> 60°. — d-Digitalose, Sirup,  $[\alpha]_D^{21} = +110,1^0 \pm 2^0$  (W.;  $c = 3,2868$ ). — 2.4-Diacetyl- $\beta$ -trityl- $\beta$ -methyl-d-galaktosid-(1.5)-3-methyläther, C<sub>31</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>.H<sub>2</sub>O, aus Bzl.-Ae. Stäbchen, F. 116—122°, wasserfrei, F. 164—165°,  $[\alpha]_D^{21} = -47,3 \pm 2^0$  (Chlf.;  $c = 1,1845$ ). — 2.4-Diacetyl- $\beta$ -methyl-d-galaktosid-

sid-(1.5)-3-methyläther, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>, aus Ae. Prismen, 1. F. 108—109°; 2. F. 113—114°,  $[\alpha]_D^{21} = +6,5 \pm 2^0$  (Chlf.;  $c = 1,5003$ ). — 2.4-Diacetyl-6-tosyl-β-methyl-d-galaktosid-(1.5)-3-methyläther, Syrup. — 2.4-Diacetyl-6-jod-β-methyl-d-fucosid-(1.5)-3-methyläther, Syrup. — 2.4-Diacetyl-β-methyl-d-digitalosid-(1.5), Syrup. — β-Methyl-d-digitalosid-(1.5), C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, Sirup, Kp.<sub>0,005</sub> 80—90°,  $[\alpha]_D^{20} = -2,4^0 \pm 1^0$  (Methanol;  $c = 2,4974$ ). — 2.4-Bis-[3.5-dinitrobenzoyl]-β-methyl-d-digitalosid-(1.5), C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>15</sub>N<sub>4</sub>, aus Ae., F. 111—116°,  $[\alpha]_D^{19} = +48,9^0 \pm 2^0$  (Chlf.;  $c = 1,206$ ). — Aus dem auf dem 2. Wege bereiteten Digitalosesirup wurde noch 3-Methylgalaktosazon isoliert. (Helv. chim. Acta 29. 343—52. 15/3. 1946.) 167.914

**B. Iselin und T. Reichstein, Einige Derivate der d-Galaktose und d-Fucose.** Das bekannte 3.4-Isopropyliden-6-tosyl-α-methyl-d-galaktosid-(1.5) (I) wurde in das 2.6-Ditosylat (II) verwandelt, in das 6-Jodhydrin III übergeführt u. dieses zum kryst. 2-Tosyl-3.4-isopropyliden-α-methyl-d-fucosid-(1.5) (IV) reduziert. Der Versuch, von IV zu dem entsprechenden Deriv. des 2-Desoxyfucosids zu gelangen, scheiterte indessen, weil bei der Einw. von NaSCH<sub>3</sub> auf IV kein Austausch des Toluolsulfonäurerestes gegen SCH<sub>3</sub> stattfand, sondern eine Alkohololyse unter Bldg. von 3.4-Isopropyliden-α-methyl-d-fucosid-(1.5) (V), das bei der Druckhydrierung mit RANEY-Ni merkwürdigerweise Aceton abspaltete u. α-Methyl-d-fucosid-(1.5) lieferte.

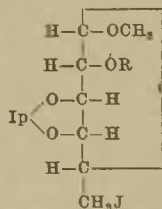
Versuche: 2.6-Ditosyl-3.4-isopropyliden-α-methyl-d-galaktosid-(1.5) (II), C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>16</sub>S<sub>2</sub>, aus Methanol feine Nadeln, F. 149—150°,  $[\alpha]_D^{13} = +113,5 \pm 3^0$  (Chlf.;  $c = 0,766$ ). — 2.6-Ditosyl-α-methyl-d-galaktosid-(1.5), C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub>, aus II in Methanol mit wenig



I R = H

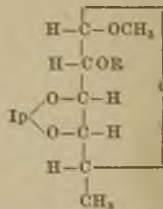


IIa R = CO·CH<sub>3</sub>



III R = SO<sub>2</sub>--CH<sub>3</sub>

IIIa R = CO·CH<sub>3</sub>



IV R = SO<sub>2</sub>--CH<sub>3</sub>

V R = H

p-Toluolsulfonsäure bis zur Lsg. erwärmt; aus Aceton + Ae. lange Nadeln, F. 144 bis 145°,  $[\alpha]_D^{20} = +52,1 \pm 2^0$  (Chlf.;  $c = 0,997$ ). Liefert bei der Acetonierung mit wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. CuSO<sub>4</sub> II zurück. — 2-Acetyl-6-jod-3.4-isopropyliden-α-methyl-d-fucosid-(1.5) (IIIa), aus IIa mit NaJ in Aceton 6 Stdn. bei 120°, Sirup. — 3.4-Isopropyliden-α-methyl-d-fucosid-(1.5) (V), C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, aus IIIa in Methanol mit RANEY-Ni u. H<sub>2</sub> in Ggw. von NaOH, Öl, Kp.<sub>0,001</sub> 60° (Bad),  $[\alpha]_D^{21} = +116,8 \pm 1^0$  (Chlf.;  $c = 2,096$ ). — 2-Tosyl-6-jod-3.4-isopropyliden-α-methyl-d-fucosid-(1.5) (III), aus II wie IIIa aus IIa, Sirup. — 2-Tosyl-3.4-isopropyliden-α-methyl-d-fucosid-(1.5) (IV), C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>S, aus III wie II aus IIIa, aus Methanol, dann aus Aceton + Ae. Octaeder oder Prismen, F. 186 bis 188°,  $[\alpha]_D^{13} = +157,8 \pm 2^0$  (Chlf.;  $c = 1,096$ ). — α-Methyl-d-fucosid-(1.5), C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, aus Aceton + Ae. dreieckige Blättchen, F. 158—159°,  $[\alpha]_D^{21} = +207,8 \pm 2,5^0$  (Methanol;  $c = 0,972$ ). (Helv. chim. Acta 29. 508—12. 30/4. 1946. Basel, Univ.) 167.914

**Robert Haller, Beiträge zur Kenntnis des Aufbaus der Stärkekörner.** II. Mitt. (I. vgl. C. 1940. II. 765.) Mit Hilfe mikrochem. Farbbrk. weist Vf. nach, daß die Hüllsubstanz der Stärkekörner (Kartoffelstärke) zum großen Teil aus Cellulose besteht. Die Beweisführung gründet sich im wesentlichen darauf, daß die Cellulose (Baumwoll- u. Bastfasern) in passend verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,535) stark aufquillt, ohne abgebaut zu werden. Bei Behandlung mit wss. Jodlsg. färbt sich die Cuticula der Baumwollfaser braun u. wird bei der Nachbehandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,535) blau. Die Hüllsubstanz der Stärkekörner löst sich zwar bei Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,535) allmählich, aber viel langsamer als die Inhalts-substanz, bleibt aber nach Vorbehandlung des Stärkekorns mit wss. Jodlsg. gegen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beständig u. färbt sich gleichfalls blau. Löst man die Stärke mit Hilfe diastat. Fermente, so bleiben die Hüllsubstanzen des Stärkekorns zurück u. zeigen mit Jodlsg. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die gleiche Farbbrk. wie das Stärkekorn selbst. Sie geben ferner die charakterist. violette Celluloserk. mit J-ZnCl<sub>2</sub>. (Helv. chim. Acta 28. 450—54. 2/5. 1945. Riehen bei Basel.) 167.976

**Robert Haller, Beitrag zur Kenntnis der Bromstärke.** Während sich Jodstärke in wss. Suspension beim Erhitzen auf 100° entfärbt, die Viscosität des dabei gebildeten



Kleisters unverändert bleibt u. die Farbe beim Abkühlen wieder erscheint, erleidet die orangerote Bromstärke nur eine Farbaufhellung nach Gelb, die Viscosität des Kleisters nimmt ab, u. beim Abkühlen wird die ursprüngliche Farbe nicht wieder hergestellt. Dabei findet ein deutlich nachweisbarer Abbau der Stärke statt. Die durch Dialyse von Brom befreite Stärke gibt mit  $KJ_3$  nur eine violettrote Farbe, red. aber FEHLINGSche Lsg. noch nicht. Sicherer läßt sich der Stärkeabbau mit *Cibanongelb* GN nachweisen, das sich beim Erwärmen mit nativer Stärke auf 80–90° in Ggw. eines Tropfens NaOH nur vorübergehend schwach grünlich, aber mit abgebauter Stärke über Grün nach Blau färbt. Die mit naszierendem Brom (aus  $KBr + KBrO_3$  entwickelt) hergestellte Bromstärke war in der Hitze beständiger als die mit Bromwasser erzeugte. Zu den Vers. diente Kartoffelstärke. (Helv. chim. Acta 29. 1156–59. 1/8. 1946. Riehen bei Basel.) 167.976

Robert Haller, *Zur Kenntnis der Chlorstärke*. (Vgl. vorst. Ref.) Schüttelt man Kartoffelstärke in der Kälte mit Chlorwasser, so wird das  $Cl_2$  von der Stärke adsorptiv gebunden, ohne daß die Stärkekörner ihre morpholog. Struktur ändern. Dieses Prod. red. nicht FEHLINGSche Lsg., wohl aber Cibanongelb GN in alkal. Medium. Die Stärke ist also bereits leicht abgebaut. Das Verkleisterungsvermögen ist nur mäßig geschwächt. Läßt man das Chlorwasser aber bei 40–50° einwirken, so verkleistert die Stärke nicht mehr, obgleich sie nach Auswaschen des  $Cl_2$  noch eine blauviolette Färbung mit  $KJ_3$  gibt u. FEHLINGSche Lsg. nicht reduziert. (Helv. chim. Acta 29. 1688–89. 2/12. 1946.) 167.976

G. R. Cleo und R. Raper, *Strychnin*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1937. I. 2179.) Durch Red. von Strychnin (10 g) mit RANEY-Nickel (3 g) in  $CH_3OH$  (130 ccm) bei 220° unter 100 u. 150 at (je 4 Stdn.) wird nach Abdest. des  $CH_3OH$ , mit dem Trimethylamin entweicht, u. Extraktion mit Ae. (Extrakt B) u. mit Aceton (Extrakt C) eine „Base D“,  $C_{21}H_{29}O_3N_2$  (I), Prismen aus A., F. 252° (8,6 g) erhalten. I bildet erst bei mehrst. Kochen mit Acetanhydrid ein Acetylderiv.,  $C_{23}H_{31}O_3N_2$ , Prismen aus Äthylacetat, F. 194°. Durch Elektrod. von I wird eine Base  $C_{21}H_{29}O_3N_2$ , Prismen aus Bzl., F. 217°, vom Strychnidintypus gewonnen, so daß in I die (a)N–CO-Gruppe des Strychnins noch vorhanden sein muß. Wahrscheinlich ist bei der Bldg. von I die C,C-Doppelbindung hydriert u. der 7-gliedrige Ätherring reduktiv unter Ausbildg. einer prim. oder sek. alkoh. Gruppe aufgespalten worden. — Aus dem Extrakt B wird neben wenig *Dihydrostrychnin*,  $C_{21}H_{29}O_3N_2$ , F. 219°, ein Harz (1,1 g) isoliert, das mit Pikrinsäure ein Pikrat (II), Prismen aus Eisessig, F. 264°, liefert. II wird auch aus dem Extrakt C gewonnen; Pikrolonat, F. 206°. Für die aus II freigesetzte „Base E“, Prismen aus PAe., F. 190°, kann keine befriedigende Bruttoformel aufgestellt werden. (J. chem. Soc. [London] 1946. 891–92. Okt. Newcastle-upon-Tyne, Univ. of Durham, King's Coll.) 169.3700

Pl. A. Plattner und A. Fürst, *Zur Kenntnis der Sesquiterpene*. 66. Mitt. *Über den Einfluß der Substitution auf die Farbe der Azulene; 2-Äthylazulen*. (65. vgl. Experimentia [Basel] 1. [1945.] 233.) Vff. haben 2-Äthylazulen dargestellt u. sein Absorptionsspekt. mit denen des 2-Methyl- u. 2-Isopropylderiv. verglichen. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen an anderen Körperklassen ergab sich, daß nur die Stellung des Alkylsubstituenten am Azulenkern, nicht aber dessen Größe für die Absorption wesentlich ist.

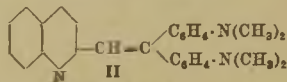
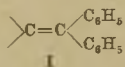
Versuche (Alle FF. sind kor.):  $\beta$ -Anhydro-bis-indanon,  $C_{18}H_{14}O$ , als Nebenprod. bei der Umsetzung von  $\beta$ -Indanon mit  $C_2H_5MgJ$  u. folgender Wasserabspaltung mit  $KHSO_4$  zum 2-Äthylinden, aus Ae.–A., F. 175°. — 2-Äthylinden,  $C_{11}H_{14}$ , durch Hydrierung von 2-Äthylinden mit RANEY-Ni, Kp.<sub>12</sub> 81,5–83°. — 2-Äthylazulen, aus 2-Äthylinden durch Anlagerung von Diazoessigest. u. Dehydrierung des dest. u. verseiften Prod., Reinigung mit Phosphorsäure, F. 43–44°; Trinitrobenzoat,  $C_{18}H_{15}O_6N_3$ , F. 107°; Pikrat,  $C_{18}H_{13}O_7N_3$ , F. 110–111°. (Helv. chim. Acta 28. 1636–38. 1/12. 1945. Zürich, T. H.) 218.2164

Pl. A. Plattner, A. Fürst und H. Schmid, *Zur Kenntnis der Sesquiterpene*. 67. Mitt. *Über den Einfluß der Substitution auf die Farbe der Azulene; 1.3.4.8-Tetramethylazulen*. (66. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben, vom 3.4.7-Trimethylindanon (I) ausgehend, 1.3.4.7-Tetramethylindanon (II) u. 1.3.4.8-Tetramethylazulen (III) dargestellt. III fügt sich seinem Absorptionsspekt. nach gut in die Reihe der übrigen methylierten Azulene ein.

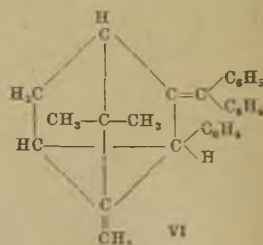
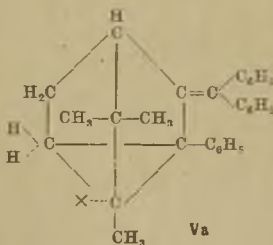
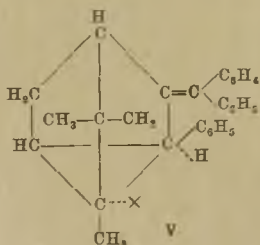
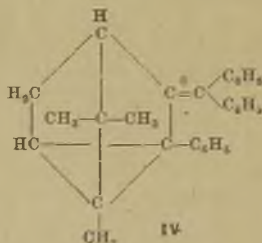
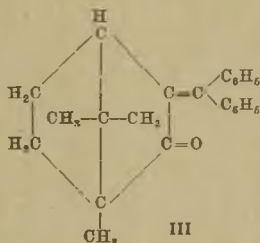
Versuche (Alle FF. sind kor.): 3.4.7-Trimethylindanon-I (I), aus Xylol, Crotonsäurechlorid u.  $AlCl_3$  in  $CS_2$  bei Zimmertemp., F. 32°, Kp.<sub>10</sub> 144–145°. — 1.3.4.7-Tetramethylinden,  $C_{13}H_{16}$ , durch Umsetzung von I mit  $CH_2MgBr$  zum Tetramethylcarbinol u. Wasserabspaltung aus diesem durch Dest. bei 12 mm Hg u. 120–150° oder mit  $KHSO_4$ , aus A., F. 33,5°. — 1.3.4.7-Tetramethylindanon (II),  $C_{13}H_{16}$ , aus dem Inden durch Hydrierung mit RANEY-Ni, Kp.<sub>12</sub> 112–113°, erstarrt noch nicht bei –10°, Gemisch von cis-

u. trans-Verb. (?),  $D_{20}^{20} = 0,942$ ;  $n_D^{18} = 1,5260$ . — Säure  $C_{15}H_{20}O_2$ , neben anderen Säuren durch Kondensation von II mit Diazoessigester u. Verseifung, aus P.Ae., F. 184,5°. — 1.3.4.8-Tetramethylazulen,  $C_{14}H_{16}$  (III), aus dem Säuregemisch durch Dehydrierung, aus 80% ig. Methanol, blaue Krystalle, F. 88—89°; Trinitrobenzoat,  $C_{20}H_{16}O_6N_3$ , violett-schwarz, F. 194°. (Helv. chim. Acta 28, 1647—51. 1/12. 1945.) 218.2164

Hans Rupe und Rudolf Hagenbach, Einwirkung von Lithiumphenyl auf Diphenylmethylencampher. Verbb. mit einer  $C=C$ -Bindung u. einer Phenylgruppe an einem C-Atom reagieren mit Organo-Mg-Salzen unter 1—2-Anlagerungen an die  $C=C$ -Bindung oder durch 1—4-Addition. Bei Verbb. mit einer  $C=C$ -Bindung u. 2 Phenylgruppen am C-Atom (I) erfolgt keine Anlagerung; bei Einw. von Lithiumphenyl (LiPh) wird der Körper an der Doppelbindung teilweise gespalten. Bei Kondensation von Chinaldin mit MICHELLERS Keton (II) entsteht durch Spaltung Malachitgrün (vgl. RUPE u. KEHLSTADT, C. 1945. II. 1465). Verff. untersuchen die Einw. von  $C_6H_5MgBr$  u. LiPh auf Diphenylmethylencampher (III), dessen Darst. verbessert wurde. Anlagerung von GRIGNARD-Verbb. wurde an III nicht beobachtet, das dabei zu erwartende Triphenylcarbinol wurde niemals nachgewiesen. — Einw. von LiPh in Ae. führte zu einem KW-stoff, der in schlechter Ausbeute aus einem gelben harzigen Körper durch Vakuumdest. isoliert wurde. Es ist anzunehmen, daß prim. Anlagerung an die Ketongruppe erfolgt u. sodann mit einem H-Atom des C-Atoms 6 W.-Abspaltung eintritt u. ein Tricyclenring gebildet wird (IV). Bei Rk. mit Li-Anisyl tritt die Methoxylgruppe des Anisylrestes ein (IVa). — Der Eintritt einer 3. Phenylgruppe (durch LiPh) führt von einer Rechtsdrehung des Körpers III zu einer noch stärkeren Linksdrehung. Die Oxydation des linksdrehenden Camphenkörpers mit  $CrO_3$  führt wiederum zu einer Verb. mit Rechtsdrehung. Der Tricyclenkörper  $C_{20}H_{28}$  (IV), Nadeln aus A., F. 163—164°, ergibt beim Kochen in Eisessig + wenig  $CCl_4 \cdot CO_2H$  unter tief amethystroter Färbung, die beim Kochen in Gelb übergeht, Umlagerung in einen Camphenkörper  $C_{22}H_{28}$ , Nadeln aus A., F. 114—115°. Diese Umlagerung tritt mit Eisessig auch allein ein, Zusatz von starken Säuren (Trichloressigsäure, Ameisensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salzsäure) vertieft die auftretende Färbung u. beschleunigt die Umlagerung. Die Umlagerung kann erfolgen durch Aufspaltung des Trimethylenringes am Tricyclen zwischen C-Atom 1 u. 2 (IV  $\rightarrow$  V  $\rightarrow$  VI) oder zwischen C-Atom 1 und 6 (IV  $\rightarrow$  Va  $\rightarrow$  VI). Die bei der Umlagerung intermediär



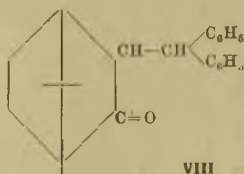
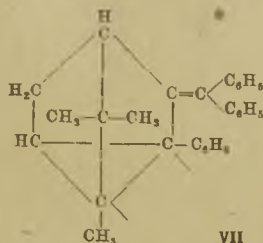
auftretende Färbung läßt sich durch Bldg. des stark gefärbten Körpers VII erklären, aus dem — langsam in der Kälte, rascher beim Erhitzen — Verb. VI gebildet wird. — Der Camphenkörper läßt sich mit  $CrO_3$  in Eisessig oxydieren zu einer Verb.  $C_{20}H_{28}O_2$ , Prismen aus A., F. 208°; das Prod. ist weder eine Säure, Keton noch Aldehyd, enthält



auftretende Färbung läßt sich durch Bldg. des stark gefärbten Körpers VII erklären, aus dem — langsam in der Kälte, rascher beim Erhitzen — Verb. VI gebildet wird. — Der Camphenkörper läßt sich mit  $CrO_3$  in Eisessig oxydieren zu einer Verb.  $C_{20}H_{28}O_2$ , Prismen aus A., F. 208°; das Prod. ist weder eine Säure, Keton noch Aldehyd, enthält



aber eine OH-Gruppe. Durch Kochen mit A. läßt sich daraus Benzophenon gewinnen. Mit  $KMnO_4$  läßt sich das  $CrO_3$ -Oxydationsprod. weiteroxydieren zu einer nicht näher untersuchten Säure  $C_{16}H_{16}O_3$ , Nadeln aus verd. A., F. 220°i — IVa,  $C_{30}H_{30}O$ , aus Li-



Anisyl u. LiPh in sd. Ae., Nadeln, F. 124°; gibt mit  $CrO_3$  eine Verb.  $C_{30}H_{30}O_4$ , Nadeln aus A., F. 220° Zers. — Für die beiden diastereoisomeren *Diphenylcamphomethane* (VIII), F. 107° u. 137°, die HALLER u. BAUER (C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 142. [1906] 971; 146. [1908.] 718) durch Red. von III mit Na-Amalgam in saurer bzw. alkal. Lsg. erhielten, werden die Konstitutionsformeln begründet. — Red. von III wie auch von VIII (F. 137°) mit Na in sd. A. oder besser sd. Butylalkohol lieferte 3-[*Diphenylmethyl*]-borneol,  $C_{28}H_{28}O$ , Prismen aus A., F. 171°; *p*-Nitrobenzoylderiv.,  $C_{30}H_{31}O_3N$ , gelbe Nadeln, F. 154—155°; Acetylderiv.,  $C_{25}H_{30}O_2$ , Prismen aus verd. Methanol, F. 130—131° (Helv. chim. Acta 28. 81—96. 1/2. 1945. Basel, Anstalt für organ. Chem.) 226.2242

Lee C. Cheney und J. Robert Piening, *Die Totalsynthese des 2,3,4,5-Tetrahydrobiotins*. (Vgl. C. 1945. II. 486.) 2'-Keto-3,4-imidazolido-2-thiophenvaleriansäure (I), das heißt das 2,3,4,5-Tetrahydrobiotin, ist das aromatische Analog der Biotins. Es wurde über 17 Stufen in folgender Weise dargestellt: 1-Brom-3-chlorpropan u. Malonsäureäthylester ergeben 3-Chlorpropylmalonsäureäthylester, der nach Hydrolyse, Decarboxylierung u. Veresterung in 5-Chlorvaleriansäure überging, Pentan-1,1,5-tricarbonsäureäthylester,  $C_{14}H_{24}O_6$ , aus vorst. mit Malonester, Kp.<sub>4</sub> 165—170°. — Pentan-1,1,5-tricarbonsäure,  $C_8H_{12}O_6$ , aus vorst. durch Verseifung, F. 82°. — 2-Chlorpimelinsäure,  $C_7H_{11}O_4Cl$ , aus vorst. nach Behandlung mit  $SO_2Cl_2$  u. anschließender Decarboxylierung, F. 89—90°. — 2-Carbäthoxyäthyl-1,5-dicarbäthoxyamylsulfid,  $C_{16}H_{26}O_6S$ , aus vorst. mit  $\beta$ -Mercaptopropionsäure u. anschließender Veresterung, Kp.<sub>3</sub> 210—213°. — 4-Carbäthoxy-3-keto-2-tetrahydrothiophenvaleriansäureäthylester,  $C_{14}H_{22}O_5S$ , aus vorst. durch Ringschluß nach DIECKMANN. Vorst. Ketoester wurde in das Oxim verwandelt u. dieses durch Behandlung mit trockenem HCl in den 3-Amino-4-carbäthoxy-2-thiophenvaleriansäureäthylester, F. 43—44°, übergeführt, dessen selektive Hydrolyse 3-Amino-4-carbäthoxy-2-thiophenvaleriansäure,  $C_{13}H_{17}O_4NS$ , F. 97 bis 97,5°, ergab. Das *N*-Benzoylderiv.,  $C_{19}H_{21}O_5NS$ , F. 126,5—127,5°, dieser Amino-carbäthoxythiophenvaleriansäure wurde über das Hydrazid,  $C_{17}H_{19}O_4N_3S$ , F. 140—141°, u. über das Azid,  $C_{17}H_{16}O_4N_3S$ , Zers. bei 99—100°, zur 3-Benzoylamino-4-carbäthoxyamino-2-thiophenvaleriansäure,  $C_{19}H_{22}O_5N_2S$ , F. 156,5—157,5°, abgebaut. Dieses aus dem Azid durch Kochen mit absol. A. dargestellte Urethan wurde zum Diamin hydrolysiert, aus dem sogleich mit  $COCl_2$  I,  $C_{10}H_{12}O_3N_2S$ , F. 253—254° Zers., bereitet wurde. I zeigt starke UV-Absorption zwischen 250 u. 270  $\mu$ , Maximum bei 260  $\mu$  (mol. Extinktion  $17 \cdot 10^{-3}$ ), welche stark der des 2'-Keto-3,4-imidazolido-2- $\gamma$ -phenoxypopylthiophens (F. 174—174,5°), des 2'-Keto-3,4-imidazolido-2- $\gamma$ -benzyloxypropylthiophens (F. 127—127,5°) u. des 2'-Keto-3,4-imidazolido-2- $\gamma$ -oxypropylthiophens (F. 138—139°), die zum Vgl. dargestellt wurden, ähnelt. (J. Amer. chem. Soc. 66. 1040—41. Juni 1944. Detroit, Parke, Davis & Co., Res. Labor.) 197.4000

P. Karrer und A. Kugler, *Ersatz der Methylgruppen im  $\gamma$ -Tocopherol durch den Trimethylen- und Tetramethylenring*. Die beiden Tocolle 2-Methyl-2-[4',8',12'-trimethylhexadecyl]-7,8-cyclotrimethylen-6-oxychroman (I) u. 2-Methyl-2-[4',8',12'-trimethylhexadecyl]-7,8-cyclo-tetramethylen-6-oxychroman (II) wurden analog dem  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Tocopherol dargestellt; sie besitzen bei der Ratte keine Vitamin-E-Wirksamkeit. — 4,7-Dimethoxyhydrindin, F. 85°, aus 4,7-Dimethoxyhydrindon mit amalgamiertem Zink; gibt mit 48% ig. HBr in Eisessig beim 2std. Kochen 4,7-Dioxyhydrindin, F. 184—185°, das beim Kochen mit d-Phytol in absol. HCOOH (7 Std.) in I übergeht, gereinigt über das ölige Acetat,  $C_{31}H_{50}O_3$ , Kp.<sub>0,04</sub> 212—213°; Allophanat von I,  $C_{31}H_{50}O_4N_2$ , F. 149°. — Aus 5,6,7,8-Tetrahydro-naphthohydrochinon u. d-Phytol wurde analog II gewonnen; Acetat, Kp.<sub>0,04</sub> 220—240°; Allophanat von II,  $C_{32}H_{52}O_4N_2$ , F. 162—163°. (Helv. chim. Acta 28. 438—38. 2/5. 1945. Zürich, Univ.) 173.4000

**P. Karrer** und **M. Stähelin**, *Über zwei neue Homologe des  $\alpha$ -Tocopherols*. Die einen neuen Typ von  $\alpha$ -Tocopherolhomologen darstellenden Verbb. *2-Äthyl-2-[4'.8'.12'-trimethyltridecyl]-5.7.8-trimethyl-6-oxychroman* (I) u. *2-n-Propyl-2-[4'.8'.12'-trimethyltridecyl]-5.7.8-trimethyl-6-oxychroman* (II) besitzen in 2-Stellung C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (statt CH<sub>3</sub>); sie zeigen ca.  $\frac{1}{3}$  Vitamin-E-Wirksamkeit bei Ratten. Aus *3.7.11-Trimethyl-dodecen-(2)-ol* (I) in PÄe. wurde mit PBr<sub>3</sub> in der Kälte *3.7.11-Trimethyl-dodecen-(2)-ylbromid* (I) (III) als hellgelbes unbeständiges Öl erhalten. Bei Zugabe von III zu einer Lsg. von NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. Propionyllessigsäureäthylester in A. entstand der entsprechende Ketoester, der durch Verseifung mit methylalkohol. KOH u. Vakuumdest. *7.11.15-Trimethylhexadecen-(6)-on-(3)*, Kp.<sub>11</sub> 183—187°, lieferte. Daraus durch Hydrierung mit Pt in A. *7.11.15-Trimethylhexadecanon-(3)*, C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O (IV), Kp.<sub>11</sub> 183—187°. Mit K-tert.-Amylat u. Acetylen in A. erst bei —15°, dann bei 0° reagiert IV zu *7.11.15-Trimethyl-3-äthylhexadecanol-(3)*, C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O das mit GIRARD-Reagenz P gereinigt wurde, Kp.<sub>11</sub> 195—200°; gibt mit H<sub>2</sub> (+ PtO<sub>2</sub>) in Eisessig *7.11.15-Trimethyl-3-vinylhexadecanol-3*, das nach der Meth. von KARRER, GEIGER, RENTSCHLER, ZBINDEN u. KUGLER (C. 1944. I. 928) in *3-Äthyl-7.11.15-trimethylhexadecen-(2)-ylbromid* (I) (V) übergeführt wurde. Aus *Trimethylhydrochinon*, V u. ZnCl<sub>2</sub> entsteht bei 2std. Erhitzen in Bzl. I; Reinigung durch Chromatographie u. über das mit Essigsäureanhydrid in Pyridin erhaltene *Acetal*, C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>005</sub> 204—208°; *Allophanat*, Krystalle aus Methanol, F. 152—154°. — *8.12.16-Trimethylheptadecen-(7)-on-4*, aus *3.7.11-Trimethyl-dodecen-(2)-ylbromid* (I) u. Butyrylessigester, Kp.<sub>11</sub> 188—194°; daraus an Pt in A. *8.12.16-Trimethylheptadecanon-4*, C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O, Kp.<sub>9</sub> 178—183°. — *8.12.16-Trimethyl-4-äthylheptadecanol-4*, C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O, Kp.<sub>9</sub> 190 bis 195°; daraus mit H<sub>2</sub> (+ Pt) in Eisessig *8.12.16-Trimethyl-4-vinylheptadecanol-4* u. durch weitere Umsetzung mit PBr<sub>3</sub> *3-Propyl-7.11.15-trimethylhexadecen-(2)-ylbromid* (I). Dies liefert mit Trimethylhydrochinon u. ZnCl<sub>2</sub> in Bzl. II; *Acetal*, C<sub>33</sub>H<sub>56</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>0,66</sub> 210—215°; *Allophanat*, F. 146—148°. (Helv. chim. Acta 28. 438—43. 2/5. 1945. Zürich, Univ.)

173.4000

**Edith Ju-Hwa Chu**, **Zoe-Ing Shen**, **Tsui-Lin Chien** und **T. S. Tuan**, *Synthese von Verbindungen mit Beziehung zum Vitamin K*. II. Mitt. *p*-(3-Alkyl-4-oxynaphthylazo)-benzolsulfonamide. (I. vgl. CHU u. SHEN, J. Chin. Chem. Soc. 10. [1943] im Druck; vgl. auch C. 1947. 875.) Die in der Überschrift genannten Verbb. (I) wurden synthetisiert aus den entsprechenden *2-Alkyl-1-naphtholen* (II) unter Diazotierung u. Kupplung mit Sulfanilamid. Die II wurden durch CLEMENSEN-Red. der 2-Acetylverbb. erhalten. Bisher unbekannt: *2-[ $\beta$ -Phenyläthyl]-1-naphthol*, Krystalle aus A., F. 77—78° Zers.; *Pikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, rotorange Nadeln, F. 179—180° Zersetzung. — Es sind die Verbb. mit folgenden Alkylen dargestellt: *Äthyl*, gelborange Nadeln aus Aceton, F. 249°; *n-Propyl*, gelborange Nadeln aus A., F. 251°; *n-Butyl*, orangefarbene Nadeln aus A., F. 280°; *Isobutyl*, dunkelrote viscose M.; *n-Amyl*, gelborange Nadeln aus Aceton, F. 260°; u. [ *$\beta$ -Phenyläthyl*], rote Prismen aus NaOH + HCl, F. 261°. Alle Verbb. sind ohne Wrkg. gegen Bac. coli, Staph. aureus u. Strept. pyogenes. Indicatorreig.: rot in alkal., gelb in saurer Lösung. (J. Amer. chem. Soc. 66. 653. April 1944. Peiping, China, Nat. Southwest Associated Univ., Nat.-Acad.)

107.4000

**R. D. Sprenger** und **P. M. Ruoff**, *Die Chemie des Citrinins*. I. Mitt. *Synthese von 2.4-Dimethoxy-3-äthylbenzoesäure* und *2.6-Dimethoxy-3-methylbenzoesäure*. Der Abbau von Citrinin (I), einem Stoffwechselprod. von Penicillium citrinum, soll nach COYNE, RAISTRICK u. ROBINSON (Trans. Roy. Soc. [London] Ser. B. 220. [1931.] 297) folgenden Verlauf nehmen:  $\text{I} \xrightarrow[\text{2H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{2-Äthyl-5-}[\alpha\text{-oxyäthyl}]\text{-6-methyl-1.3-dioxybenzol} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{2-Äthyl-6-methyl-1.3-dioxybenzol (IX)} \xrightarrow{(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4} \text{2-Äthyl-6-methyl-1.3-dimethoxybenzol} \xrightarrow{\text{KMnO}_3} \text{2.4-Dimethoxy-3-äthylbenzoesäure (IIa) u. 2.6-Dimethoxy-3-methylbenzoesäure (IIa)}. \rightarrow \text{Zur Nachprüfung dieser Angaben wurden 2.4-Dimethoxy-3-äthylbenzoesäure (IIb) u. 2.6-Dimethoxy-3-methylbenzoesäure (IIIb) synthet. hergestellt u. mit IIa u. IIIa verglichen. Es ergaben sich folgende Unterschiede in den FF.: IIa 97—99°; IIb 128—129°; IIIa 142 bis 146°; IIIb 117—118° (FF. von IIa u. IIIa nach den Angaben von COYNE u. Mitarbeitern, l. c.). Der Strukturbeweis der Abbauprod. von I wie von I selbst ist demnach noch nicht erbracht.$

**Versuche:** Ein Vers., IIb durch direkte Methylierung von *2.4-Dioxy-3-äthylbenzoesäure* (IV) herzustellen, mißlang. IV wurde leicht durch Carboxylierung von *2-Äthylresorcin* (V) gewonnen. Die Behandlung von IV mit Dimethylsulfat oder Methyljodid führte nur zu einer *Monomethoxyverb.*, die auch bei der Hydrolyse des mit Diazomethan entstehenden Ätheresters anfiel. — V wurde mit Dimethylsulfat in *2.6-Dimethoxyäthylbenzol* (VI), F. 57—58°, übergeführt. In eine Lsg. von 7 g VI in 40 ccm gekühltem Ae. wurden 10 g Zn (CN)<sub>2</sub> u. 11,3 g AlCl<sub>3</sub> (in 40 ccm Ae.) gegeben u. dann 4 Std. lang trockenes HCl-Gas eingeleitet. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab *2.4-Dimethoxy-3-*



äthylbenzaldehyd (VII), F. 59—60°. *p*-Nitrophenylhydrazon, F. 219—220°. VII wird mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Ggw. von NaOH zu IIb oxydiert. — Aus 2.6-Dioxy-3-methylacetophenon mit Dimethylsulfat u. Alkali 2.6-Dimethoxy-3-methylacetophenon (VIII), F. 20—22°. Oxydation von VIII zu IIIb: Cl<sub>2</sub> wird in eine Lsg. von 18,4 g NaOH in einem Gemisch von 120 g Eis u. 30 ccm W. bis zur lackmusneutralen Rk. eingeleitet; dann gibt man 3,4 g NaOH in 10 ccm W. zu, erwärmt auf 60—70° u. versetzt unter lebhaftem Rühren mit 6 g VIII. Nach 2 std. Rühren bei 60—70° werden 10 g NaHSO<sub>3</sub> in 30 ccm W. zugefügt, das unveränderte VIII mit Ae. extrahiert, die wss. Lsg. mit HCl angesäuert, der Nd. aus Bzl.—PAe. umkrystallisiert. IIIb, ebenso wie IIb, lösl. in Bzl. u. A., schwach lösl. in kaltem u. mäßig lösl. in heißem W.; gibt, wie IIb, keine Farbrk. mit FeCl<sub>3</sub>. — IX, aus 2-Äthylresorcin hergestellt, hat F. 100—101°. Ein Vers., IX durch Abbau von I zu gewinnen, lieferte ein Prod. vom F. 67—70°. (J. org. Chemistry 11. 189—93. März 1946. Syracuse, N. Y., Syrac. Univ., Dep. of Chem.) 320.4050

J. F. Saeman und E. E. Harris, *Hydrierung von Lignin mit Raney-Nickel*. Vff. beschreiben Verss. über die Hydrierung von Lignin (Methanol-Lignin) in Ggw. von RANEY-Ni bei 250° unter Druck von 400 at. Im Verlauf von 5 Std. wird 1 Mol H<sub>2</sub> pro 33 g Lignin aufgenommen. Hierbei wurde in Mengen von jeweils 0,1 kg Lignin in einem Autoklaven von 1,8 Liter Inhalt unter Zusatz von 1 Liter W. gearbeitet. Es erwies sich als erforderlich, ein Verhältnis von Katalysator zu Substanz von 1:1 anzuwenden, um gute Ausbeuten an dest. flüchtigen Reaktionsprod. zu erhalten. Die Ausbeute an derartigen Prodd. betrug 24%. Zur Aufklärung der Konst. erfolgte eine Aufteilung in wasserlösl. u. wasserunlösl. Produkte. Unter den lösl. Substanzen wurden nachgewiesen: Äthylenglykol, Diäthylenglykol, 3-(4-Oxycyclohexyl)-propanol-1. Die nicht lösl. Fraktion enthielt 4-Äthylcyclohexanol, 4-*n*-Propylcyclohexanol u. 2-Methoxy-4-äthylcyclohexanol. Die Anwesenheit weiterer zahlreicher ätherartiger Stoffe konnte durch Methoxybest. ermittelt werden. Obige Verb. wurden durch Dinitrobenzoate u. *p*-Nitrophenylurethane näher charakterisiert. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2507—09. Dez. 1946. Madison, Wis., Forstwirtschaftl. Labor.) 178.4050

L. Earle Arnow and Henry C. Reltz, *Introduction to Organic and Biological Chemistry*. St. Louis: C. V. Mosby. 1943. (736 S. m. Abb.) § 4,25.

Vinzang Biro, 1. Komplexe der Formazylreihe. 2. Versuche zur Darstellung von Picolinsäure. Wädenswil: Villiger. 1945. (88 S.) 8°. Zürich, Phil. F. II. Sekt., Diss.

Otto Burger, Zur Kenntnis der Tetrahydroxanthylomethine. Zürich: Leemann. 1946. (63 S.) 8°. Phil. F. II. Sekt., Diss.

W. T. Caldwell, *Organic chemistry*. Boston: Houghton Mifflin Co. 1943. (773 S.) § 5,—.

Edelgard v. Capeller-Zbinden, I. Phytol. II. Über Lactarviolin, einen Farbstoff des echten Reizkers. Zürich: Leemann. 1946. (45 S.) 8°. Phil. F. II. Sekt., Diss.

Johann Porges, Konstitution und Farbe bei Bindenderivaten. Zürich: Leemann. 1945. (50 S.) 8°. Phil. F. II. Sekt., Diss.

John Read, *A Textbook of Organic Chemistry, historical, structural and economic*. London: G. Bell & Sons. 1944. (703 S.)

N. Troensegaard, E. Munksgaard and H. Milford, *On the Structure of the Protein Molecule*. 2nd ed. London: Oxford Univ. Press. 1944. (126 S.)

Carlo Trugenberger, *Chemische Umwandlungen von Benzopyrylumsalzen*. Basel: Birkhäuser. 1945. (37 S.) gr. 8° Zürich, Phil. F. II. Sekt., Diss.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

Edgar Knapp, *Das Problem der Erbsubstanz*. Experimentelle Unterss. an der chromosomalen Erbsubstanz ergaben, daß dem Chromosom eine bestimmte, der Längsausdehnung entsprechende, sich ident. reproduzierende Struktur zugrunde liegt, wobei an bestimmten Stellen ganz bestimmte, voneinander abgesetzte Wirkungseinheiten (Gene) vorhanden sind. Die mkr. Feinstrukturanalyse zeigt, daß die Chromosomen einen spiralisierten Strang, das *Chromonema* (I), enthalten, das in einer stark färbaren Hüllsubstanz steckt. Das I weist für jedes Chromosom charakterist. Verdickungen auf, *Chromomeren* (II). Die II sind im Gegensatz zu den dazwischenliegenden Fibrillen reich an *Thymonucleinsäure* (III). Durch UV-Absorption ist die chem. Struktur von I festgestellt worden. Die II enthalten 50—80% III, überwiegend kleinemolekulige bas. Eiweißverb. (Histone) u. höhere Eiweißverb. (Proteine) vom Albumin-Globulintyp. Die Fibrillen bestehen ganz aus Eiweißverb. des Albumin-Globulintyps. Physiol. Unterss. ergaben das Vorhandensein von Fermenten, *Androtermon* u. *Gynoltermon*, die getrennt geschlechtliche Rassen determinieren lassen. Die Analyse des Mutationsvorganges bei Bestrahlung mit ionisierenden Strahlen zeigt, daß die Chromosomen Molekül- oder Krystallstruktur haben. Es bestehen Mutationsunterschiede zwischen Einw. ionisierender (Röntgen-) u. nichtionisierender Lichtstrahlen. Es ergibt sich eine Übereinstimmung zwischen der Kurve der Häufigkeit der Mutation

in Abhängigkeit vom  $\lambda$  der UV-Strahlung u. der Absorptionskurve der III. (Naturwiss. 32. 139—47. April/Juni 1944.) 313.4101

**Kurt H. Meyer und P. Bernfeld, Die Durchlässigkeit von Membranen. X. Mitt. Die Ionendurchlässigkeit lebender Membranen.** Da die Membranen weder einfach noch homogen sind, können sie nur im Kontakt mit Elektrolytsg. untersucht werden. Die äußere Membran der *Chara-Alge* u. das Protoplasmaabett sind für Kationen durchlässig. Das Protoplasma ist selektiver als die äußere Membran. Bei der *Nitella-Alge* wird Durchlässigkeit der äußeren Membran für Kationen gefunden, die größer ist als bei der *Chara-Alge*. *Froschhaut* ist außen in Ggw. von NaCl für Kationen durchlässig, in Ggw. von KCl jedoch für Anionen, wenn sie vorher mit RINGER-Lsg. behandelt u. die Messungen mit KCl vom  $p_H$  7,8 gemacht wurden. Wenn die Haut mit Chloroformdampf vorbehandelt wird, ist sie in Ggw. von KCl für Kationen durchlässig. Die innere Oberfläche ist nicht selektiv, aber eine tiefere Schicht zeigt spezif.  $H^+$ -Ionen-Durchlässigkeit. Diese reagiert mit  $H^+$  wie die Glaslamelle einer Glaselektrode. Es scheint, daß die Ionen eine sehr poröse nichtselektive Schicht durchqueren müssen, um die nur für  $H^+$  durchlässige Schicht zu erreichen, u. diese verhindert die Diffusion der cellularen Salze in das Zelläußere. Wenn die Nerven- oder Muskelzellen von einer derartigen Membran umgeben sind, werden  $p_H$ -Änderungen im Innern Potentialdifferenzen außen verursachen. Da Potentialänderungen unter dem Begriff Aktionsströme bekannt sind, scheinen diese zum mehr oder weniger großen Teil durch  $p_H$ -Änderungen, die die Zellaktivität begleiten, verursacht zu sein. (Helv. chim. Acta 29. 52—56. 1/2. 1946. Genève, Univ., Laborr. de Chimie inorganique et de Chimie organique.) 286.4102

**Eugen Macovski und Eufrosine Macovski, Untersuchungen über die Permeabilität lebender Membranen. XI. Mitt. Die Giftwirkung von Seewasser verschiedener Konzentration auf „Gammarus pulex“ und einige Vergiftungsgleichungen.** (XII. vgl. C. 1944. II. 1282.) Die auf Grund des Diffusionsgesetzes von FICK abgeleitete Vergiftungsgleichung:  $(c - c_0)(\tau - \tau_0) = \text{konstant}$ , steht im Einklang mit den Ergebnissen der von W. OSTWALD (1907) an „Gammarus pulex“ in Seewasser verschied. Konz. ausgeführten Vergiftungsversuche. Es ist wahrscheinlich, daß die Lebensdauer der Tiere in den genannten Verss. von der Geschwindigkeit der Salzpenetration in die Versuchstiere abhängt. (Biochem. Z. 315. 320—28. 1943. Bukarest, Univ.) 154.4102

**T. Cunliffe Barnes, Das elektrische Potential der mit Fluoreszenzfarben gefärbten Froschhaut.** Das elektr. Potential der Froschhaut wird, wie schon aus der Literatur bekannt, durch beiderseitiges Anfärben mit 0,1%ig. Eosin oder durch Zugabe von Eosin zu der auf beiden Seiten befindlichen Ringer-Lsg. beträchtlich erhöht. Bes. empfindlich ist die Bauchhaut. Die Höhe der Steigerung war insofern vom Ausgangspotential abhängig, als Häute mit niedrigem Ausgangspotential bes. hohe Steigerungen durch Eosin aufwiesen. Bei einseitiger Anwendung waren die Resultate wechselnd. Bestrahlung mit Lichtbogen oder Hg-Dampf-Lampe hatte keinen Einfl. auf die Steigerung des Hautpotentials durch Eosin, die Rk. verlief im Dunkeln ebenso wie unter Belichtung. Die Wrkg. entwickelte sich meist innerhalb 7—10 Min. nach der Eosinzugabe, manchmal jedoch erst innerhalb 2 Stdn. zu einem Maximum, dann erfolgte ein geringes Absinken zu mehrere Stdn. anhaltenden überhöhten Werten. Die Schwellenkonz. für die Eosinwrkg. lag bei 0,005%.  $D_2O$  oder Temperaturerniedrigung auf 3° hemmte die Eosinwirkung. Eosin erhöhte auch den  $O_2$ -Verbrauch der Froschhaut; die Erhöhung wurde durch KCN aufgehoben. Es wurden auch noch andere fluoreszierende Farbstoffe untersucht u. dabei folgende Befunde erhoben: *Uranin* — ohne Wrkg., *Erythrosin* — Potentialerhöhung, *Mercurochrom* — schwache, — *Rose bengale*, *Auramin* u. *Brillantgrün* — starke Potentialsenkung. Permanganat, das wegen der Atmungssteigerung durch Eosin als Beispiel eines Oxydationsmittels geprüft wurde, erhöhte das Potential ebenfalls, führte aber anschließend zu Senkung. Die Bedeutung der Befunde zur Erklärung des Hautpotentials wird diskutiert. (J. cellular comparat. Physiol. 14. 83—94. 20/8. 1939. New Haven, Conn., Yale Univ., Osborn Zool. Labor.) 120.4102

**Silvio Fiala, Über die Gelbildung von Serumeiweißkörpern durch galvanischen Strom.** Gelbildg. der Serumeiweißkörper kann man durch galvan. Strom bei einer Spannung von 80 V hervorrufen. Eine einfache Meth. dafür wird beschrieben. Die gesamte zur Gelbildg. nötige elektr. Arbeit wird als Maß für die Gelbildungsfähigkeit angesehen. Die gewonnenen Werte sind gut reproduzierbar. Gröber disperse Eiweißlsgg. benötigen weniger Arbeit. Erhöhtes Gelbildungsvermögen entspricht auch erhöhter Koagulationsfähigkeit. Unterschiede in den Gelbildungswerten sind nicht durch deren Antikörpertiter, sondern durch verschied. Dispersität der Eiweißfraktionen bedingt. (Biochem. Z. 316. 231—38. 1944. Prag.) 154.4102



- Bentley Glass, Genes and the Man. New York: Columbia University. 1943. (X + 386 S.) \$ 2,80.
- Otto Glasser, Medical Physics. Chicago: Year Book Pub. (1744 S. m. Abb.) \$ 18,—.
- Antoine Lacassagne, Les cancers produits par les rayonnements électromagnétiques. Paris: Hermann & Cie. 1945. (138 S.) fr. 150.
- Forest Ray Moulton, A Symposium on Mammary Tumors in Mice. Washington: American Ass. for the Advancement of Science. 1945. (223 S.) \$ 4,—.
- Otto Stuhlman, Introduction to Biophysics. New York: John Wiley & Sons; London: Chapman & Hall. 1943. (375 S. m. Abb.) \$ 4.00.

E<sub>2</sub>. Enzymologie. Gärung.

Sven Brandt, *Über Katalase in Staphylococcus aureus*. Der Katalaseeffekt von *Staphylococcus aureus haemolyticus* auf H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entspricht einer monomol. Rk. in ruhenden, nicht autolytisierten wss. Emulsionen u. Kulturen von bestimmtem Alter; das Optimum des p<sub>H</sub>-Wertes liegt in der Nähe der Neutralität. Unter 30—40° wirkt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht inaktivierend. Der Temperaturkoeff. der Rk. liegt zwischen 0 u. 20° bei ca. 1,9 für 10° Temperatursteigerung. Durch Erhitzen über 65° wird die Katalase in einem monomol. Vorgang inaktiviert (bei 75° innerhalb 5 Min.). Erhitzen auf 25—65° verstärkt die Aktivität. In frischen, sich schnell vermehrenden Kulturen ist die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zers. am Anfang schneller als in älteren. Kulturen mit verstärkter Autolyse enthalten hemmende Stoffe, deren Wrkg. durch Verdünnung oder mit fortschreitender Zers. gemindert wird. Auch die bei streng monomol. Reaktionsverlauf ermittelte Aktivitätskonstante ist kein Maß für die Gesamtkatalasemenge, sondern nur für den akt. Anteil in den Zellen. (Acta pathol. microbiol. scand. 21. 867—81. 1944. Aarhus, Marselisborg Hosp.) 230.4210

J. Ungar, *Penicillinase aus Bacillus subtilis*. Inhaltlich ident. mit der C. 1945. I. 786 referierten Arbeit. (Bull. of Hyg. 19. 963. Dez. 1944.) 120.4210

Severo Ochoa, *Isocitronensäuredehydrogenase und Kohlendioxydbindung*. Rohlsgg. von *Isocitronensäuredehydrogenase* enthalten zwei Enzyme, von denen das eine Isocitronensäure in Oxalbernsteinsäure (I) überführt, während das andere die I zu α-Ketoglutarisäure decarboxyliert. Die erste Rk. erfolgt in Abwesenheit, die zweite nur in Ggw. von Mn<sup>++</sup>:  
1. COOH·CH<sub>2</sub>·CH·CHOH·COOH + TPN<sub>ox</sub> ⇌ COOH·CH<sub>2</sub>·CH·CO·COOH + TPN<sub>red</sub>—

2. COOH·CH<sub>2</sub>·CH·CO·COOH ⇌ COOH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·COOH + CO<sub>2</sub>. Im Endeffekt

also: COOH·CH<sub>2</sub>·CH·CHOH·COOH + TPN<sub>ox</sub> ⇌ COOH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·COOH + CO<sub>2</sub> + TPN<sub>red</sub>. (TPN = Triphosphopyridinnucleotid). (J. biol. Chemistry 159. 243—44. Juni 1945. New York, New York Univ., Coll. of Med.) 256.4210

Severo Ochoa und Erna Weisz-Tabori, *Oxalbernsteinsäurecarboxylase*. (Vgl. vorst. Ref.) Da Oxalbernsteinsäure in wss. Lsg. verhältnismäßig instabil ist, nimmt man die in der voranstehenden Arbeit beschriebene Decarboxylierung bei 12—14° vor. Das Enzym ist thermolabil u. wirkt nur in Ggw. von Mn<sup>++</sup>. Mg ist ohne Einfluß. Das Enzym kann mit Aceton ohne Verluste an Aktivität gefällt werden. Isoelektr. Punkt: p<sub>H</sub> 5,2. (J. biol. Chemistry 159. 245—46. Juni 1945. New York, New York Univ., Coll. of Med.) 256.4210

Gunnar Jørgensen, *Studien über Serumphosphatase und Serumphosphor in gesunden Kaninchen sowie den Einfluß des Hungerns auf diese Werte*. Der Serumphosphatasegeh. von Kaninchen schwankte zwischen 8,36 u. 3,37 mit einem Durchschnitt von 5,67 Einheiten je 100 ccm, der P-Geh. zwischen 5,12 u. 3,28 mit einem Durchschnitt von 4,14 mg-%. Im Hungerzustand verminderte sich der Phosphatasewert beträchtlich, der P-Geh. wenig. Bei karger Rübenfütterung nach 24 Stdn. Fastenzeit bleibt der Phosphatase- u. P-Geh. ziemlich konstant. (Acta pathol. microbiol. scand. 21. 882—89. 1944. Kopenhagen, Univ.) 230.4210

David Nachmansohn und Helen Schneemann, *Über die Einwirkung chemischer Substanzen auf Cholinesterase*. Untersucht wurde die Einw. chem. Substanzen auf Cholinesterase aus Zitterraal (I) sowie aus Ochsenhirn (II), ferner auf unspezif. Esterase aus Pferdeserum (III) sowie aus Meerschweinchenpankreas (IV). Mit Coffein, Chinin, Chinidin, Cocain bzw. Lobelin (verschied. Konz. der Größenordnung 10<sup>-4</sup>—10<sup>-6</sup>) ergaben sich folgende Hemmungen: bei I 50; 50; 50; 25 bzw. 30%; bei II 30; 33; 22; 27 bzw. 22%; bei III 0; 51; 61; 51 bzw. 50%; bei IV 0; 33; 35; 52 bzw. 44%. (J. biol. Chemistry 159. 239—40. Juni 1945. New York, Columbia Univ.) 256.4210

Ö. Winge, *Über Variation und Mutation bei Hefe*. Bei *Saccharomyces*arten wurden Variationen beobachtet, die sich teils nach den einfachen, teils nach komplizierten MENDEL-Gesetzen, unter Umständen mit „crossing-over“ in den Chromosomen bildeten. Auch bei *S. unisporus* unterschied sich die aus Sporen erhaltene Tochtergeneration deutlich vom Ausgangstyp, jedoch könnte man hier eher eine Änderung der cytoplasmatischen Bedingungen annehmen als eine genet. Bastardbildung. — *Saccharomyces* sind sehr labil; die untersuchten Reinkulturen zeigten nach Verlauf von 1—2 Jahren alle Mutationsbildung. Das sollte bei langdauernden Verss. mit Hefe berücksichtigt werden. Die Brauereihefen haben sich alle durch derartige Mutationen herausgebildet, dabei also zum großen Teil die Fähigkeit zur Sporenbldg. verloren. Für systemat. Kreuzungsverss. müßte man also zunächst diejenigen Brauereihefen herauszuchteln, die noch fähig sind, Sporen zu erzeugen. Bei den Bäckereihefen liegen die Vorbedingungen für Kreuzungen günstiger, da ihnen das Vermögen zur Sporenbldg. erhalten blieb. (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Ser. chim. 24. 79—96. 1944.) 273.4270

R. Reichert, *Über die Lipoide der Wuchshefen (Torula utilis)*. I. Mitt. Die Zusammensetzung der acetonlöslichen Lipoide. Untersucht wurden 8 Proben von *Torula utilis*, die nach Plasmolyse mittels Walzentrocknern auf 93,1% Trockengeh. gebracht waren. Die Unters. schließt an die Unters. der Lipoide von *Saccharomyces cerevisiae* durch NEWMAN, ANDERSON u. SALYSBURG (J. biol. Chemistry 102. [1933.] 219) an, wobei zum Teil abweichende Ergebnisse erhalten werden. Bei Extraktion mit warmem CH<sub>3</sub>OH u. Ae. wurden 6,40% Lipoide (bezogen auf Trockensubstanz) erhalten. Die abweichenden Werte von BICKEL (3%) sowie FINK (1,68—5,95%) hält Vf. für zu niedrig wegen Verwendung von ungeeigneten Lösungsmitteln u. verweist auf DIRR, der 6,4% fand. — Von den Lipoiden sind 59,9% (= 3,83% der Hefetrockensubstanz) in Aceton lösl. (VZ. 180,7; SZ. 102,4; EZ. 78,3; JZ. [HANUS] 120,5; REICHERT-MEISSL Zahl 6,1; POLENSKE-Zahl 0,5; AZ. 19,8; Fettsäuren 77,3%; Unverseifbares 12,3%, 5,8% wasserlösl. Bestandteile = Glycerin) u. 37,7% mit Aceton fällbare Phosphatide (2,11% der Hefetrockensubstanz); „acetonunlösl. Fett“ wurde nicht gefunden. — Von den 12,3% Unverseifbarem sind 53% Ergosterin, 25% Squalen sowie 10% eine noch nicht genau erkannte Substanz C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O, vermutlich ein Deriv. des Cyclohexans, Kp<sub>3</sub> 151—154°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4334, JZ. = 0. — Die Fettsäuren werden in 12,2% feste gesätt. Fettsäuren (davon 2,3% C<sub>14</sub> u. niedriger, 64,6% Palmitinsäure, 31,2% Stearinsäure, 1,9% C<sub>20</sub> u. höher), 1,2% feste ungesätt. Fettsäuren u. 87,8% fl. Fettsäuren (davon 5,0% Linolensäure, 56,7% Linolsäure, 24,5% Ölsäure, 8,6% Palmitolsäure, 5,2% gesätt. fl. Fettsäuren) zerlegt. — Wesentlich ist, bei der Aufarbeitung Luft-O<sub>2</sub> u. Licht fernzuhalten. (Helv. chim. Acta 28. 484—95. 2/5. 1945. Cellulosefabrik Attisholz A.-G., vorm. Dr. B. Sieber.) 256.4270

F. F. Nord and C. H. Werkman, *Advances in Enzymology and Related Subjects of Biochemistry*. Vol. III. New York: Interscience Pub. 1943. (408 S.) \$ 5,50.

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

Michael C. Pelezar jr. und J. R. Porter, *Der Nährboden für Proteus Morganii*. Der Bedarf an Aminosäuren und Wachstumsfaktoren. Das Bakterienwachstum wurde durch Messung der Trübung der fl. Kultur mit einem photoelektr. Colorimeter quantitativ bestimmt. Außerdem wurde der Gesamt-N der Bakterien in einem bestimmten Vol. der fl. Kultur ermittelt. Das Wachstum von *Proteus Morganii* auf einem bas. synthet. Nährboden (pH 7,2—7,4) ist ungefähr halb so stark wie in einer Glucose-Fleischbouillon. Zugabe von 37 Aminosäuren u. Wachstumsfaktoren zum synthet. Nährboden bewirkte keine Zunahme des Wachstums, während der Zusatz geringer Mengen von tier. oder pflanzlichen Extrakten oder von Caseinhydrolysaten das Wachstum anregte. *Cystin* (M/10000) erwies sich als eine für das Wachstum von *Prot. M.* erforderliche Aminosäure, die nur unter Verminderung der Wrkg. durch *Methionin* (M/2000 bis M/10000) ersetzt werden kann. *Prot. M.* benötigt *Pantothensäure* u. *Nicotinsäure* (bzw. -amid), während die übrigen Proteusarten nur Nicotinsäure benötigen. *Norvalin* (M/1500) u. *Norleucin* (M/1500) hemmen im synthet. Nährboden vollständig, *Allothreonin* hemmt fast vollständig das Wachstum von *Prot. M.*; jedoch wird die Hemmung durch die Ggw. anderer Aminosäuren aufgehoben. Der für optimales Wachstum in synthet. Nährboden für *Prot. M.* erforderliche Faktor ist noch nicht gefunden. (Arch. Biochemistry 2. 323—32. 1943. Iowa City, State Univ. of Iowa.) 362.4310

A. Zironi und E. Carlinfanti, *Über die Biologie der Leptospiren, mit besonderer Berücksichtigung der wachstumsregulierenden Faktoren*. Die Empfindlichkeit der Leptospiren (I) gegen die lyt. Wrkg. von chem. Substanzen u. von Wärme sowie von spezif. Agglutininen wird beschrieben. Aus Wachstums- u. Überimpfverss. wird geschlossen, daß die I einen



Wachstoffs erzeugen, den die Vff. *Bioauxin* nennen. In I-Kulturen, die eine gewisse Dichtigkeit erreicht haben, tritt Wachstumshemmung auf. Diese beruht nicht auf einer Verarmung des Nährbodens u. soll auch nicht auf die Anhäufung tox. Substanzen zurückzuführen sein. Die biol. Bedeutung dieser Hemmungserscheinungen — von Vff. „biostat. Komplex“ genannt — wird besprochen. (Zbl. Bakteriол., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 147. 242—49. 7/7. 1941. Mailand, Univ., Serotherapeut. Inst., „Serafino Belfanti“ u. Mikrobiol. Inst.) 249.4310

O. Ornstein und K. G. Thorsson, *Untersuchungen über die keimtötende Wirkung ein- und mehrbasischer Alkohole*. Die keimtötende Wrkg. niederer Alkohole nimmt in reiner fl. Substanz in der Reihenfolge Äthylalkohol, Propylenglykol, Amyl-, Propyl-, Butylalkohol, bei Versprühung aber in der Reihenfolge Propyl-, Butyl-, Amylalkohol zu. Die Wrkg. dieser Stoffe bei der Versprühung, wobei eine mehr oder weniger gesätt. Atmosphäre flüchtiger Körper nicht erreicht wird, ist davon abhängig, inwieweit sie in mehr oder minder konz. Form, je nach Lufttemperatur, Luftdruck u. Feuchtigkeitsgeh., mit den schwebenden Keimen koagulieren können, wofür Flüchtigkeit (Kp.) u. Wasserlöslichkeit maßgebend sind. Die Wrkg. des reinen versprühten Propylenglykols ist im wesentlichen eine physikal. fallende, nur in begrenztem Maße eine abtötende. (Acta pathol. microbiol. scand. 21. 914—27. 1944. Stockholm, Karolin. Inst.) 230.4320

A. J. Salle, I. L. Shechmeister und W. A. McOmie, *Germicide Wirkung verschiedener Farbstoffe im Vergleich zu baktericiden Substanzen ohne Farbstoffcharakter*. Die Farbstoffe als solche haben eine sehr geringe germicide Wirkung. Nur die Triphenylmethanfarbstoffe waren in der Lage, *E. typhosa* u. *Staph. aureus* zu vernichten. Brillantgrün wirkte auf *E. typhosa*. Anderer baktericide Stoffe (Chloramin, Silberverb., Phenole u. Hg-Verb.) wirken bei weitem besser. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 45. 614—17. Nov. 1940. Los Angeles, Cal.f., Univ. of California, Dep. of Bacteriol.) 160.4320

E. Gildemeister und I. Ahlfeld, *Beitrag zum Bakteriophagenproblem*. Im Stuhl (I) vieler Gesunder (II) wurden Phagen (III) nachgewiesen, deren Wirksamkeit in erster Linie gegen die Gruppe der Ruhrbakterien u. nur zu einem kleinen Teil gegen Paratyphus B- u. Typhusbacillen gerichtet ist. Bei Typhusdauerausscheidern u. bes. bei Typhuskranken wurden III häufiger angetroffen als bei II, während Ruhr-III bei II ca. ebenso häufig nachgewiesen wurden wie laut Literaturangaben bei Ruhrkranken. Der III-Geh. der I kann bei derselben Person zeitlich stark schwanken, ebenso wechselt die Art der jeweils angegriffenen Bakterien (IV). Im Oberflächenwasser u. bei II konnten keine III gegen Cholera vibriionen gefunden werden. Die III aus I sind meist gegen mehrere IV-Gruppen wirksam; die III sind also unspezif., oder es handelt sich um mehrere Arten von III. Weiter wurde gefunden, daß eine große Anzahl von darmpathogenen IV Phagenträger sind, ihre III sind ebenfalls unspezif., mit Ausnahme derjenigen von Cholera vibriionen. Bei II mit III-positivem I finden sich in einem sehr hohen %-Satz phagentragende Colikeime, deren III wie die entsprechenden I vor allem gegen Ruhrbakterien wirksam sind. Auch bei Hühnern konnte gezeigt werden, daß Colibakterien die Hauptquelle der III sind. Die meisten Phagenträger sind gegen ihre eigenen III resistent, während sehr wenige andere lysosensibel sind. Nach Ansicht der Vff. sprechen diese Verss. gegen die Annahme, daß es sich bei den III um ein belebtes Virus handelt. Es wird vorgeschlagen, zur Herst. von Typhus- u. Paratyphusimpfstoffen III-tragende Kulturen zu verwenden. (Zbl. Bakteriол., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 147. 417—36. 6/10. 1941. Berlin, Inst. Robert Koch.) 249.4320

Frederick A. Kuehl jr., Edwin H. Flynn, Frederick W. Holly, Ralph Mazingo und Karl Folkers, *Streptomyces-Antibiotica. V. Mitt. N-Methyl-L-glucosamin aus Streptomycin*. Säurehydrolyse von Methylstreptobiosaminidimethylacetal (BRINK, KUEHL u. FOLKERS, Science [New York] 102. [1945.] 506) ergibt *Pentaacetyl-N-methyl-L-glucosamin*, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>10</sub>N, F. 161<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -100<sup>o</sup> (c = 0,7 in Chlf.). Hieraus das Hydrochlorid, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N.HCl, F. 160—163<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -103<sup>o</sup> → -88<sup>o</sup> (c = 0,6 in W.). *Freie Base*, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -65<sup>o</sup> (c = 1,0 in Methanol), farbloser Gummi. Acetylierung ergibt *N-Acetyl-methyl-L-glucosamin*, F. 165—166<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -51<sup>o</sup> (c = 0,4 in W.). Identifizierung durch Vgl. mit dem Phenylsazure u. Phenylsotriazol von d-Glucose, ferner durch Abbau zu N-Methyl-L-glucosaminsäure u. durch Vgl. dieser mit synthet. N-Methyl-d-glucosaminsäure, die weiter in „unnatürliches“ d-Glucosamin u. Pentaacetyl-N-methyl-d-glucosamin übergeführt werden kann. (J. Amer. chem. Soc. 68. 536. März 1946.) 107.4340

Gabor B. Levy, Philip Schwed und J. Warren Sackett, *Polarographische Analyse von Streptomycin*. Bei einem mittels 3% Tetramethylammoniumhydroxyd eingestellten p<sub>H</sub> von 13,6—13,8 kann reines u. teilweise (durch Bleifällung) gereinigtes Streptomycin polarograph. bestimmt werden, mit einer um die biol. Teste streuenden Genauigkeit

von  $\pm 6\%$ . Bei Anwesenheit von Methanol oder A. sind besondere Eichkurven nötig, Sulfit u. O<sub>2</sub> müssen beseitigt werden. (J. Amer. chem. Soc. 68, 528—29. März 1946.) 107.4340

**Jean C. Levaditi**, *Mikroskopischer Nachweis der primären oder Eigenfluoreszenz der Bakterien im UV.* (Vgl. C. 1943, I. 1786; 1944, II. 856.) 5 Stämme von *B. pyocyaneus* wurden im UV (3660 Å) u. bei Tageslicht mkr. untersucht. Die auf festem Nährboden (24 Std. 37° u. 10 Tage 16° im Dunkeln) gewachsenen Kulturen zeigten makroskop. prim. Lumineszenz (I). Bei fluoreszierenden Kulturen waren mkr. bewegliche, unbewegliche u. körnige Keime mit gleicher I, die im Violett endet, sichtbar. Mit bloßem Auge waren mehr Keime als im UV zu erkennen. Die Bakterien der beiden übrigen Kulturen zeigten vorwiegend makroskop. Fluoreszenz, während sie im UV nicht sichtbar waren. Die fluoreszierende Substanz ist also nicht in genügender Menge an den Bakterien fixiert. Die Bedingungen der Fixierung sind unbekannt. — Die Keime der Bouillonkulturen (37°), bei denen mit bloßem Auge keine Fluoreszenz beobachtet wurde, besitzen keine prim. I. Die Eigen-I der Bakterien u. die vom Thioflavin (von Fluorochromen) hervorgerufene sek. I sind verschied. Phänomene. Die prim. I tritt verzögert u. unter anderen Bedingungen als die sek. I auf u. ist erheblich weniger intensiv. Bei beiden I ist die Zahl der sichtbaren Bakterien niemals identisch. Die I-Mikroskopie gestattet mit Hilfe der Eigen-I die Charakterisierung der spontan fluoreszierenden Keime der Kulturen von *B. pyocyaneus*. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137, 318—19. Mai 1943. Paris, Inst. Pasteur.) 362.4360

**Erwin Dissmann**, *Erfahrungen mit der Carbol-Nachtblau-Färbung der Tuberkelbacillen nach Hallberg.* Vf. berichtet über ein neues, von HALLBERG (Acta med. scand. 108, [1941.] 12) angegebenes Färbeverf. für Tuberkelbacillen, das im Prinzip der ZIEHL-NEELSEN-Färbung gleicht, aber an Stelle von Fuchsin Nachtblau u. statt der Methyleneblaugegenfärbung Bismarckbraun verwendet. Die Überlegenheit des neuen Verf. gegenüber der ZIEHL-NEELSEN-Färbung wird an Hand zahlreicher vergleichender Färbungen, Umfärbungen u. Auszählungen gezeigt. Diese Überlegenheit besteht in leichterer Auffindbarkeit bes. der granulierten Formen, besserer Kontrastwrkg. (blau auf gelbem Grund), größerer Zahl der angefärbten Bakterien, bes. bei dicken Aufstrichen u. größerer Leuchtechtheit. Die Mehrausbeute an angefärbten Bakterien beruht auf der Gegenfärbung mit Bismarckbraun u. bedeutet eine Zeitersparnis beim Aufsuchen der Tuberkelbacillen. (Zbl. Bakteri., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 150, 268—75. 20/7. 1943. Reichenberg, Krankenhaus.) 249.4360

**Dan H. Campbell**, *Eine Polysaccharidfraktion aus Cysticercus crassicolis und ihre Rolle bei der Immunität.* Zerklünnertes Wurmmaterial wird bei pH 9,0 unter Zusatz von 10% Harnstoff extrahiert, der Extrakt mit der 5fachen Menge 95%ig. A. gefällt. Der Nd. wird nach Stehen über Nacht bei 4° abgetrennt u. bei pH 4,0 in verd. Essigsäure aufgenommen. Nach Abtrennung des Unlöslichen wird Fällung bei pH 9,0 mit 1,1 Vol. A. vorgenommen u. diese so oft wiederholt, bis das Prod. biuretfrei ist. Mit diesem Präp. gelang es nicht, Ratten gegen eine Infektion mit Wurmeiern zu immunisieren. Im Serum der immunisierten Tiere war auch keine Antikörperbildg. gegen das Polysaccharid nachweisbar. Dagegen ließen sich im Serum von mit dem Polysaccharid behandelten Kaninchen Antikörper aufdecken. Passive Immunisierung von Ratten mit derartigem Kaninchenserum gelang jedoch nicht. Zu passiver Immunisierung von Ratten befähigtes, durch Behandlung mit dem gesamten Wurmmaterial gewonnenes Antiserum wurde durch Ausflockung der gegen das Polysaccharid gerichteten Antikörper nicht inaktiviert. Es wird geschlossen, daß das Polysaccharid ohne Bedeutung für die Immunisierung gegen die Infektion mit *Cysticercus crassicolis* ist. (J. infect. Diseases 65, 12—15. Juli/Aug. 1939. Chicago, Univ., Dep. of Bacteriol. and Parasitol.) 120.4370

- L. D. Galloway and R. Burgess, *Applied Micrology and Bacteriology.* London: Leonard Hill. 1946. (186 S.)  
 Louis Gershenfeld, *Bacteriology and Allied Subjects.* Easton, Penns.: Mack Pub. Co. 1945. (561 S.)  
 Wilhelm Hallberg, *A new method for staining tubercle bacilli applicable also to the micro-organism of leprosy and other acid-fast germs.* Uppsala: Almqvist et Wiksells Boktryckeri Ab. 1946.  
 Josef Hamm, *Untersuchungen über die Chemoresistenz der Pneumokokken.* Marburg/Lahn. 1944. (Ausg. 1946.) (51 gez. Bl.) 4°. (Maschinenschr.) Münster, Med. F., Diss. v. 28/5. 1946.  
 Paul Hauduroy, *Microbes. De la naissance et de la vie de quelques découvertes illustres en microbiologie.* Lausanne: F. Rouge & Cie. 1944. (138 S.) sfr. 5,50.

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

Lucienne Beauquesne, *Polyuronsäuren (Gummen, Schleimstoffe, Pektine, Pseudocellulosen).* Zusammenfassende Darst. der chem., physikal. u. pflanzenphysiol. Eigg. u. Arbeitsmethoden an Hand der vollständig angeführten Literatur. (Ann. pharmac. franç. 4, 271—301. Okt./Dez. 1946. Paris, Fac. de Pharmacie.) 389.4420



**Eben H. Toole und Vivian Kearns Toole**, *Beeinflussung der Keimung der Samen von *Digitaria* durch Temperatur und andere Faktoren*. Die Verss. wurden ausgeführt mit Samen von *Digitaria ischaemum* u. *D. sanguinalis* direkt nach der Ernte u. nach verschied. Lagerzeit. Frische Saat keimte erst nach 28—56 Tagen, sie erforderte sogar bis 196 Tage. 1 Jahr gelagerte Saat keimte prompt an, die Keimung war in spätestens 14 Tagen beendet. Starke Abkühlung der Saat führt zu Keimungsbeschleunigung u. Erhöhung der Keimkraft, beste Werte erst nach Kühlzeit von 8 Wochen. Ähnliche Resultate wurden auch durch  $H_2SO_4$ -Behandlung der Saat erreicht, jedoch nicht so ausgesprochen wie bei der Tiefkühlung. Beschleunigend wirkte auch die Anfeuchtung des Keimbettes mit 0,2%ig.  $KNO_3$  Lsg., dagegen war Dunkelkeimung ohne merklichen Einfluß. (J. agric. Res. 63. 65—90. 15/7. 1941. U. S. Dep. of Agric., Bur. of Plant Ind.) 182.4455

**H. A. Allard und W. W. Garner**, *Verhalten einiger Pflanzen gegenüber gleichen und ungleichen Einwirkungen von Licht und Dunkelheit in Cyclen von 1—72 Stunden*. Als Lichtquelle diente eine wassergekühlte Lampe von 110 V u. 1000 W mit Reflektor, die Lichtintensität betrug in 30 cm Abstand von den Pflanzen ca. 1200 Normalkerzen. Versuchstemp. 25°, relative Feuchtigkeit ca. 60%. Die Verhältnisse zwischen Licht u. Dunkelheit waren 1:3; 1:2; 1:1,4; 1:1; 1,4:1; 2:1; 3:1; Standardbeleuchtung 1:1, d. h. 12 Stdn. Belichtung, 12 Stdn. Dunkelheit. Als Versuchspflanzen dienten Sojabohnen, Zinnien, Springweizen, Dill u. Rudbeckia. Generell wurde festgestellt, daß mit Ansteigen der Lichtintervalle ein Ansteigen von Wachstum u. Produktion an Trockensubstanz stattfindet. (J. agric. Res. 63. 305—30. 15/9. 1941. U. S. Dep. of Agric., Bur. of Plant Ind.) 182.4480

**F. A. Gilbert**, *Der Stand der Pflanzenwachstumssubstanzen und Herbicide im Jahr 1945*. Übersicht mit 175 Literaturzitaten. (Chem. Reviews 39. 199—219. Okt. 1946. Columbus, O., Battelle Mem. Inst.) 101.4485

**E. M. Meader, O. W. Davidson und M. A. Blake**, *Eine Methode zur Bestimmung der relativen Frosthärte von schlafenden Pfirsichfruchtknospen*. Die Temp. wurden in stündlichen Intervallen um 2—3° F (1,1—1,7° C) gesenkt. Ca. 50 Fruchtknospen wurden gleichzeitig abgekühlt. Es zeigte sich, daß die Schnelligkeit der Temperatursenkung von entscheidendem Einfl. auf den Eintritt des Fortschreitens der Frostschäden ist. Bei gleichbleibendem Temperaturabfall steigen die Schäden je 10° F (5,6° C) Abfall linear. Frostbehandlung mit längerer Dauer der jeweiligen Abfallszeit macht merklich unempfindlicher gegen die Kältegrade. Die mit verschied. Varietäten angestellten Verss. werden an instruktiven Kurven u. Tabellen näher skizziert. (J. agric. Res. 70. 283—302. 1/5. 1945. New Jersey Agric. Exp. Stat.) 182.4495

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

**J. Thewlis**, *Die Röntgenstrahlenuntersuchung von Zahnschmelz*. Die Arbeit beruht hauptsächlich auf zwei Tatsachen. Erstens ist der verkalkte Teil des Zahnschmelzes krystallin, u. zweitens absorbiert er Röntgenstrahlen schwerer als die anderen Bestandteile. Da er krystallin ist, hat der verkalkte Teil die Eig., Röntgenstrahlen zu beugen. Infolge der schweren Absorption dieses Teiles wird seine Verbreitung innerhalb des Zahnschmelzes festgestellt. Der Zahnschmelz besteht hauptsächlich aus anorgan. Material, enthält aber eine bestimmte Menge organ. Substanz, wahrscheinlich nicht über 2%. — Der anorgan. Teil besteht größtenteils aus einem *Apatit*  $Ca_{10}(CO_3)_6X_2$  [X = F, Cl oder (OH)]; wahrscheinlich liegt im Zahnschmelz *Hydroxyapatit* vor. — Zahlreiche Literaturhinweise. (Proc. Roy. Soc. Med. 33. 387—98. Mai 1940. Teddington, Middlesex, Physics Dep., National Physical Labor.) 233.4510

**Robert W. Bates, Oscar Riddle und Richard A. Miller**, *Herstellung von adrenotropen Extrakten und ihre Bestimmung an 2 Tage alten Kücken*. Die Nebennierenrinde zeigt unter verschiedensten experimentellen Einfl. Vergrößerung u. Funktionssteigerung. Hypophysectomie führt zu Rindentrophie, was zur Annahme eines adrenotropen Vorderlappenhormons führte. Es wird die Meth. der Best. von adrenotropen Präpp. an zwei Tage alten Kücken beschrieben. Die Kücken werden 5 Tage hindurch täglich subcutan injiziert; als Einheit gilt die Gesamtmenge von Hypophysenpräp., das für eine 25%ig. Gewichtszunahme der Nebennieren bei 3 Injektionen täglich oder für die Hälfte bei einmaliger Injektion täglich erforderlich ist. Bei Kücken steigt wie bei Ratten das Nebennierengewicht proportional der Dosis. Wirksame Präpp. bewirken Hypertrophie u. Hyperplasie der Rindenzellen. Thyroxin, Insulin, Östron, Dihydroöstron, Testosteron, Desoxycorticosteron, Formaldehyd, Ammoniak, Casein, Zn- u. Cu-Sulfat u. KCl bewirken auch in Mengen, die nahe an der tödlichen Dosis liegen, keine oder nur eine geringe Vergrößerung der Nebennieren von Kücken. Schilddrüsenentfernung beeinflußt den Grad der Nebenniereark. nicht, auch wenn Hypophysenpräpp. mit hohem Geh. an thyreotropem Hormon

verwendet werden. Hypophysenentfernung verhindert die Nebennierenvergrößerung nicht, obwohl das Ausmaß der Anspruchsfähigkeit abnimmt. Es wird eine Meth. zur Herst. hochwirksamer Präpp. beschrieben, die im wesentlichen frei von Prolactin, thyreotropem u. gonadotropem Hormon sind. Die Meth. benützt die Löslichkeit in 60%ig. A. u. bei pH 3,5 in W. mit anschließender Aufteilung des wss. Extrakts in eine dialysierbare u. nichtdialysierbare Fraktion. Es wird die mögliche Identität dieses Prinzips mit anderen Hypophysenfaktoren diskutiert. (*Endocrinology* 27. 781—92. Nov. 1940. Cold Spring Harbor, N. Y., Carnegie Inst. of Washington, Station for exp. Evolution.) 130.4560

**Ernest Witelsky und Niels C. Klendshoj**, *Blutgruppenspezifische Substanzen und Bluttransfusionen*. Nachdem bereits eine kohlenhydratähnliche Substanz mit spezif. A-Aktivität isoliert wurde, stellten Vff. aus gastr. Saft durch fraktioniertes Behandeln mit 2,5 Voll. Alkohol in Ggw. von Na-Acetat eine kohlenhydratartige Substanz der Gruppe B her. Die biol. Aktivität der beiden Gruppensubstanzen A u. B ist gleich. Sie unterscheiden sich im N- u. Acetylgehalt. (*Science* [New York] 94. 256—57. 12/9. 1941. Buffalo, N. Y., Univ., Dep. of Pathol. and Bact. u. General Hospital.) 160.4572

**Michel Macheboeuf und Henriette Vanaud**, *Studien über die Elektrophorese der Cenapsen genannten Lipoidproteine des Blutserums. Die säurefällbaren Cenapse*. Um die Bindung zwischen Albumin, Lecithin u. Sterinen in den (vgl. C. 1929. II. 444; 1930. I. 995) aus Pferdeserum isolierten Cenapsen zu untersuchen, benutzten Vff. den Elektrophoreseapp. von MACHEBOEUF (C. 1943. II. 549). Vff. haben eine Lsg. der nach der Schnellmeth. von MACHEBOEUF u. DIZERBO (C. 1940. II. 1623) isolierten Cenapse gegen Phosphatpuffer (pH 7,2) dialysiert u. dann 50 Stdn. der Elektrophorese (300 V, ca. 6 Milliamp) unterworfen. Hierbei zeigten Lecithin u. die Sterine die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit wie die Albumine. Dies sehen die Vff. als einen ersten Beweis für die Homogenität der Fraktion an. Die Analyse von Proben (nach der Kataphorese aus 3 Teilen des App. entnommen) hatte folgendes Ergebnis: Die Gewichtsverhältnisse Gesamtlipoid/Proteine sind in den 3 Proben gleich, die Verhältniszahlen Lecithin/Gesamtlipoid (2% P) sowie Cholesterin/Gesamtlipoid sind konstant. Die Verss. ergaben das Vorhandensein geringer Mengen eines Polypeptidkomplexes als Verunreinigung, die sich bei der Elektrophorese durch rasche Wanderung bemerkbar macht (vgl. SØRENSEN, C. 1931. I. 1769). (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 135. 1249—51. 1941.) 362.4572

**H. Dyckerhoff und R. Marx**, *Über Heparinkomplement und eine Methode seiner vergleichenden Bestimmung im Blute*. Serumantithrombin u. Heparinkomplement sind nicht identisch. Heparinkomplement u. Heparin in bestimmter Dosierung bedürfen zur Erreichung des antithromb. Wirkoptimums einer bestimmten, von der Temp. abhängigen Kontaktzeit. *Thrombokinase* ist ein starkes Antiheparin in der 1. Gerinnungsphase, ein schwächeres in der 2. Phase. Die Heparinwrkg. läßt sich in vivo durch Injektion von Toluidinblau nicht ausschalten. Eine Meth. zur Erfassung des Heparin-Antithrombin-Komplements im Blute wird in den Grundzügen beschrieben. (*Biochem. Z.* 316. 255—63. 1944. Straßburg, Univ., u. München, Univ.) 154.4572

**Werner Grüning**, *Zur Frage der chemischen Natur des Antithrombins*. Die Antithrombinwrkg. des Plasmas läßt sich durch 45% Sättigung mit Ammonsulfat aussalzen. Dialyse beseitigt die Wirksamkeit der erhaltenen Albuminfraktion nicht. Die Wirksamkeitseinbuße beim Schütteln mit Ae. oder Chlf. ist durch Extraktion des Wirkstoffes u. nicht durch dessen Zerstörung bedingt. Kleine Mengen der beiden Extraktionsmittel sind ohne Einfl. auf die Rk. zwischen *Thrombin* u. *Fibrinogen*. Der isolierte Wirkstoff wird schon bei 50° zerstört, während im Plasma erst bei 65° Inaktivierung eintritt. In orientierenden Verss. wird der Einfl. verschied. Lipoiden auf den Gerinnungsvorgang untersucht: hemmend waren *Lecithin*, *Olein*, *Stearin*- u. *Palmitinsäure*, ohne Wrkg. waren *Leinöl*, *Cholesterin* u. *Lecithin-Albumin*. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 247. 292—309. 1943. Würzburg, Univ., Physiol. Inst.) 120.4573

**Rudolf Aberhalden und Karl-Heinz Elsaesser**, *Untersuchungen über das Vorkommen von Lactoflavin, Nicotinsäureamid und p-Aminobenzoensäure im Liquor cerebrospinalis*. Im menschlichen Cerebrospinalliquor ließ sich weder freies noch gebundenes *Lactoflavin* nachweisen. In den Liquor injiziertes *Lactoflavin* verschwand rasch, in vitro zugesetztes wurde im Licht rascher zerstört als in rein wss. Lösung. Dagegen ist *Nicotinsäure* bzw. *Nicotinsäureamid* in Konz. bis zu 120  $\gamma$ -% meist nachweisbar. *Codehydrasen* an der Wachstumswrkg. auf *Haemophilus influenzae* qualitativ nachweisbar. Parenteral verabfolgtes *Nicotinsäureamid* passiert die Blut-Liquor-Schranke. Zysternal injiziertes verschwindet in 12 Stdn. aus dem Liquor. *p-Aminobenzoensäure* war in Liquor nicht nachweisbar, nach intravenöser Injektion trat sie dagegen in den Liquor über. (Pflügers Arch.



ges. Physiol. Menschen Tiere 247. 325—35. 1943. Halle a. S., Martin-Luther-Univ.,  
Physiol. Inst. u. Nervenklinik.) 120.4578

Henry R. Kreider, *2-Benzolazo-p-kresol, ein photometrischer Standard für Vitamin A*. Da im Wellenlängenbereich zwischen 2900 u. 3700 Å das Absorptionsspektr. vom Vitamin A mit demjenigen von 2-Benzolazo-p-kresol übereinstimmt, kann letztere Verb. als photometr. Standart bei der Best. von Vitamin A benutzt werden. Bei 3280 Å entspricht 1 g des Farbstoffes 0,515 g Vitamin A. Zur Darst. der Verb. löst man 8,8 g Anilin (aus Sulfat) in 100 ccm Salzsäure u. 300 ccm W., kühlt auf 0° ab u. gibt 8 g NaNO<sub>2</sub> in 50 ccm W. gelöst innerhalb von 2 Stdn. hinzu. Darauf werden 10 g reines (durch Alkalischmelze aus Na-p-Toluolsulfonat bereitetes) p-Kresol, dos in 50 ccm 0,5 n NaOH gelöst ist, langsam unter Kühlung hinzugefügt u. die Lsg. dann mit NaOH auf pH 6 eingestellt. Der ausfallende Farbstoff wird aus Aceton-W. u. A. umkryst. u. bildet gelbe bis braune Plättchen von F. 106,5—107°. (Ind. Engng. Chem. analyt. Edit. 17. 694—95. Nov. 1945. Emeryville.) 116.4587

Maxwell L. Cooley, James B. Christiansen und Carl H. Schroeder, *Chromatographische Bestimmung von Vitamin A in Futtermittelgemischen*. Das beschriebene chromatograph. Verf. benutzt als Adsorbens ein bes. reines Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Präp. u. ermöglicht dadurch die gleichzeitige Abtrennung des Vitamins A u. des Carotins von den üblichen nichtcarotinartigen Farbstoffen (Xanthophylle), die in Viehfutter vorkommen u. die SbCl<sub>3</sub>-Rk. stören können. Durch das Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird weder Vitamin A noch Carotin in erheblichem Maße adsorbiert. Enthält das Futtermittel eine unbekanntete Vitaminquelle, dann ist vorhergehendes Verseifen erforderlich, da die chromatograph. Behandlung die verminderte A-Wirksamkeit von Lebertran bei der SbCl<sub>3</sub>-Rk. nicht beeinflusst. Verseifung u. Chromatographie gemeinsam können zu einem Verlust an Vitamin A bis zu 9% führen; dagegen findet man prakt. alles Vitamin bei Fortlassen der Verseifung wieder. Eine Reihe unverseifter Fischöle von der in handelsüblichen Futtermitteln meist angetroffenen Art zeigte den gleichen A-Geh. wie nach der Verseifung. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 689—92. Nov. 1945. Detroit, Mich.) 116.4587

W. Hurka, *Die Bestimmung von Aneurin in lecithinhaltigen Massen*. Die Anwendung des Verf. von PYKE auf vitaminisierte lecithinhaltige Präpp. gab außerordentlich schwankende u. stets zu niedrige Werte für den Geh. an Aneurin (Vitamin B 1) (I). Es konnten hohe Peroxydzahlen für die Präpp. festgestellt werden, die auf Ranzigwerden zurückzuführen sind. Sie verursachen bei längerer Extraktionsdauer vermutlich die Zerstörung des I, u. ihr Einfl. konnte durch Zusatz von 0,1 ccm 1%ig. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lsg. vor der Extraktion zu 2 g Untersuchungssubstanz ausgeschaltet werden. Diese wird mit Sesad verrieben, durch 100 ccm 1%ig. HCl extrahiert, indem man 20 Sek. lang sieden läßt u. 15 Min. lang in sd. Wasserbad hält. Im Extrakt folgt die Best. des I nach bekanntem Verf. durch Überführung in Thiochrom fluorometrisch. Gute Erfolge wurden hiermit auch bei der Unters. von Hefe erzielt. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 32. 167—72. 1944. Graz, Univ.) 129.4587

Manuel C. Sanz, *Über die Bildung von Acetylcholin, die Freisetzung von Aneurin und den Stoffwechsel von peripheren Nerven in vitro*. Verss. an Nervenbri, gewonnen durch Zerkleinerung des tiefgefrorenen Nervus obturatorius vom Schwein. In Ggw. von Glucose (I) bleibt bei 37° der Gesamt-Acetylcholin(II)-Geh. unverändert, die O<sub>2</sub>-Aufnahme bleibt während 4 Stdn. nahezu konstant (15 mm<sup>2</sup> je g u. Sde.), in Abwesenheit von I nimmt der Gesamt-II-Geh. zunächst ab, später jedoch wieder zu. Die anfänglich verstärkte Atmung wird im weiteren Verlauf des Vers. stark abgeschwächt. Das gebundene H nimmt in Ggw. von I innerhalb 4 Stdn. auf das 5fache zu, ohne I nimmt das gebundene II zunächst ab, später wieder zu. Während des Vers. läßt sich ein Freiwerden von Aneurin aus Cocarboxylase nachweisen. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 247. 317 bis 324. 1943. Bern, Hallerianum.) 120.4596

Bernard Cagianut, *Über das Herkommen der Furan-2,5-dicarbonsäure im Menschenharn*. Horgen: Studer. 1945. (63 S.) 8°. Zürich, Med. F., Diss.

Chappaz, *Hormones sexuelles et biologie du vagin*. Paris: Vigot Frères. 1945.

Hans Cronauer, *Über die biologische Wertigkeit des Nahrungseiweißes beim Menschen (Untersuchungen an Weizen und Bohnen der Art Phaseolus vulgaris)*. Jena. 1944. (Ausg. 1946.) (20 gez. Bl.) 4°. (Maschinenschr.) Heidelberg, Med. F., Diss. v. 10/10. 1946.

Robert S. Harris and Kenneth V. Thimann, *Vitamins and Hormones. Advances in Research and Applications*. Vol. I. New York: Academic Press Inc. 1943. (XVII + 452 S.) \$ 6,50.

Robert S. Harris and Kenneth V. Thimann, *Vitamins and Hormones. Advances in Research and Applications*. Vol. II. New York: Academic Press Inc. 1944. (XV + 514 S.) \$ 6,80.

## Eg. Pharmakologie Therapie. Toxikologie. Hygiene.

J. R. Hodgkins, Morad Ragheb, Henry Ibrahim Abdou und Milad Nashed, *Euthanasie bei Equiden. (Die Wirkung von Magnesium)*. Verwendet wurde 80%ig. Lsg. von Mg-Sulfat, die mit kochendem W. hergestellt wurde. Dosierung 0,5 ccm je 1 b. Körpergewicht. Intravenöse Infusion aus Irrigator, wobei als optimale Einlaufgeschwindigkeit 2½ Min. für die Gesamtdosis gefunden wurden. Bei kalter Umgebung muß das Auskrystallisieren in der Nadel durch zusätzliche Erwärmung vermieden werden. Der Eingriff wird zweckmäßig an dem niedergeworfenen Tier durchgeführt. Bei richtiger Dosierung u. Geschwindigkeit des Einlaufs kommen keine Störungen vor. Zu hohe Temp. erhöht die Neigung der Tiere zu Spontanbewegungen. Bei Infusion am stehenden Tier fällt dieses nach wenigen Sekk. um u. kann sich dann auch mit Hilfe nicht mehr erheben. Der Eintritt der Bewußtlosigkeit erfolgt 30—90 Sek. nach Beginn der Infusion. Herzstillstand erfolgt vor dem Atemstillstand. Die Meth. erwies sich den Vff. als sehr angenehm u. für die Tiere schmerzlos. (Veterin. Rec. 55. 269. 10/7. 43. Kairo, Old War Horse Memorial Hosp.) 120.4608

H. McL. Gordon und L. K. Whitten, *Bemerkung über die Variation in der Wirksamkeit von CuSO<sub>4</sub> und Nicotinsulfat gegen Haemonchus*. (Vgl. Austral. veterin. J. 17. [1941.] 172.) Als Grund für das häufige Versagen der Behandlung mit CuSO<sub>4</sub> u. Nicotin gegen die Infektion mit Haemonchus contortus beim Schaf betrachten Vff. die Tatsache, daß das CuSO<sub>4</sub> nicht imstande ist, den Schluß der Ösophagealrinne sicherzustellen, der ein Schlucken des Mittels direkt in das Abomasum zur Folge hat. Das Gemisch ist nämlich sicher wirksam, wenn es direkt in das Abomasum geschluckt oder injiziert wird. (Veterin. Rec. 54. 432. 17/10. 1942.) 120.4608

A. C. Steenebruggen, *Untersuchung über die Gallensalze in der menschlichen Galle. Wirkung einiger Choloretica*. Es wurde der Einfl. einiger Choloretica auf die Gallensekretion zweier Kranker untersucht. Als oral angewandte Choloretica dienten: 10 g MgSO<sub>4</sub>, 1 g Na-Salicylat, 70 mg gereinigte Gallensäuren, 2 mg Boldin, 3 Dragees, enthaltend 5 g Raphanus sativus niger mit 15mg Dehydrocholsäure. Am wirksamsten waren die Gallensäuren. Bei allen Choloretica kam es zu einer Zunahme des Gallensäuregeh. der Galle. (Rev. belge Sci. méd. 15. 45—64. Febr. 1943. Liège, Univ., Clinique chirurg. et Labor. de Recherches chim.) 130.4608

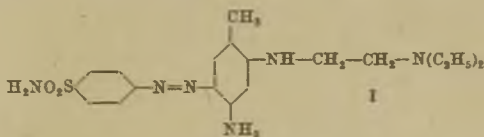
Arthur Gladstone und Louis Goodman, *Die Anwendung von Theophyllin-Äthylendiamin (Aminophyllin) zur Erleichterung der Gallenkolik*. (Vorl. Mitt.) Bericht über 3 Fälle, bei denen die langsame intravenöse Injektion von Theophyllin-Äthylendiamin (0,25—0,5g) zu erheblicher Erleichterung der Schmerzen oder auch zu vollständigem Aufhören der Beschwerden führte. Mit Rücksicht auf die begrenzte Auswahl der für diese Indikation zur Verfügung stehenden Mittel verdient die Anwendung von Theophyllin weitere Nachprüfung. Das Präp. erwies sich auch als nützlich, um in Fällen, bei denen andere Mittel versagten, zu diagnost. Zwecken Blasengalle bei der Duodenalsondierung zu gewinnen. (J. Amer. med. Assoc. 126. 1034—85. 23/12. 1944. Vermont. Univ., Coll. of Med., Dep. of Surgery and Pharmacol.) 120.4608

James McIntosh und F. R. Selbie, *Chemotherapeutische Mittel bei anaeroben Wundinfektionen*. In Serienverdünnungen in 1/5-Fleischbrühe mit 0,2% Glucose wird nach Beimpfung mit 1—2 Millionen Keimen die bakteriestat. Grenzkonz. einer Reihe von Substanzen gegenüber Clostridium welchii, Cl. oedematiens u. Cl. septicum bestimmt. Sie war bei Sulfanilamid (I) 1:400, 1:500 bzw. 1:2900, bei Sulfathiazol (II) 1:800, 1:1000 bzw. 1:102000, bei 5-Aminoacridin-HCl (III) 1:160000, 1:640000 bzw. 1:640000, bei 2,7-Diaminoacridin-HCl (IV) 1:80000, 1:640000 bzw. 1:640000, bei 2,8-Diaminoacridinsulfat (V) 1:160000, 1:640000 bzw. 1:640000, bei Penicillin (VI) 1:250000, 1:500000 bzw. 1:500000, bei Notatin (VII) gegen alle 3 Keime 1:1 Milliarde u. bei Propamidin (VIII) 1:320000, 1:4000000 bzw. 1:320000. Die therapeut. Breite, gemessen am Vgl. der therapeut. u. tox. bzw. letalen Dosis nach intramuskulärer Gabe an der Maus, war ähnlich bei I, II u. V, wenig geringer bei III u. IV. Sie war sehr groß bei VI. Die therapeut. Wrkg. gegenüber der 100fach tödlichen intramuskulären Infektion (400 Millionen Keime bei Cl. welchii u. oedematiens bzw. 100000 bei Cl. septicum in 0,2 ccm 2,5%ig. CaCl<sub>2</sub>) wurde an Mäusen geprüft, indem die Stoffe 1 Stde. später an den Ort der Infektion injiziert wurden. Die therapeut. Wrkg. wurde durch den Quotienten aus der Summe der überlebten Tage innerhalb 3 Tagen nach der Infektion in einem Mäusekollektiv u. der Anzahl der Tiere (3 bedeutet daher Überleben aller Tiere) ausgedrückt. Die entsprechenden Quotienten bei der Infektion mit Cl. welchii, Cl. oedematiens bzw. Cl. septicum waren bei I 0,8; — bzw. 2,7; bei II 0,3, 0,25 bzw. 2,2; bei Sulfadiazin 0,3; 0,3 bzw. 0,8; bei III 1,7; 1,3 bzw. 1,8; bei IV 1,9; — bzw. 1,3; bei V 1,6; 1,1 bzw. 0,9; bei VI 2,7; 1,3 bzw. 1,4;



bei VII 0,0; — bzw. 0,0 u. bei VIII 0,8; 0,8 bzw. 0,3. Kombinationsverss. lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß die Behandlung mit Mischungen der wirksamsten Verbb. vorteilhafter ist als die Anwendung nur eines Stoffes. Für die prophylakt. Behandlung von Kriegsverletzungen wird ein Puder aus 100 Teilen II u. 1 Teil V empfohlen. Nach Ausbruch der Erkrankung ist zusätzliche *Antiloxin*-Behandlung empfehlenswert. (Lancet 244. 793—95. 26/6. 1943. Middlesex Hosp., Bland-Sutton Inst. of Pathol. and Stoke Mandville Hosp., EMS, Central Labor.) 120.4619

M. Oesterlin, *Sulfonamidverbindungen bei experimenteller Vogelmalaria*. Sowohl Sulfapyridin als p-Hydroxylaminobenzol-sulfonamid sind oral u. intramuskulär bei der Kanarienvogelinfektion mit *Proteosoma praecox* unwirksam. Der ebenfalls unwirksame Azofarbstoff I schwächt die Plasmochinwrkg. ab, was als chemotherapeut. Interferenz gedeutet wird. (Zbl.-Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 147. 339 bis 342. 1/8. 1941. Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten.) 249.4619



J. Tabone und F. Nitti, *Untersuchungen über den Antagonismus gegenüber Sulfonamiden*. II. Mitt. *Einige chemische Betrachtungen über die antagonistische Wirkung der Peptone (Acetylierung und Dialyse)*. (I. vgl. NITTI, C. 1943. II. 926.) Es werden im Verlauf einer 5std. Acetylierung von Peptonlsgg. mit Ketten der prozentuale Anteil der blockierten Aminogruppen, die gebundene Essigsäure sowie das antagonist. Verh. gegenüber Sulfonamiden, ausgedrückt in p-Aminobenzoesäure, untersucht. Dabei zeigt sich, daß der Antagonismus an die Existenz bestimmter Aminogruppen gebunden ist, die frei u. leicht acetylierbar sind. Die Substanz ist leicht dialysierbar. (Ann. Inst. Pasteur 68. 416—19. Juli/Aug. 1942. Paris, Inst. Pasteur.) 130.4619

J.-P. Thiery, *Schutzmittel gegen die Pullorose (weißer Durchfall der Kücken) durch Mischung des Antipulloroserums und eines Sulfonamids*. Empfohlen wird neben der intramuskulären Serungabe die orale Gabe von *Thiazonid* im Trinkwasser. (Rev. Agriculteurs France 75. 72. Mai 1943.) 182.4619

R. Daubney und J. R. Hudson, *Die Wirkung von 2 aromatischen Diamidinen auf die Trypanosoma congolense-Infektion beim Rind mit einer Bemerkung über Spätvergiftung durch 4,4'-Diamidinodiphenoxypentan*. Weder große einmalige Gaben (10—20 mg je kg) noch wiederholte kleinere Dosen (2,5—5,0 mg je kg) intravenös waren in der Lage, experimentelle Infektion von Rindern mit *Trypanosoma congolense* vollkommen zu heilen. Die Trypanosomen verschwanden zwar für 2—4 Wochen nach der Behandlung aus dem Blut, erschienen dann aber wieder. Die größeren Gaben von 4,4'-Diamidinodiphenoxypentan verursachten Vergiftungserscheinungen. Spätvergiftungen kamen sowohl nach einmaligen Gaben von 5—15 mg je kg als auch nach wiederholten Dosen von 5 mg je kg vor. 4,4'-Diamidinostilben war bis zu Gaben von 20 mg je kg ungiftig. Größere Dosen waren wegen der schlechten Löslichkeit nicht anwendbar. Die Leberschädigung durch 4,4'-Diamidinodiphenoxypentan scheint mit der Beeinflussung des Blutzuckers durch dieses Präp. zusammenzuhängen. (Ann. trop. Med. Parasitol. 35. 175. 1941. Ref. nach Veterin. Rec. 54. 320. 8/8. 1942.) 120.4627

R. Daubney und J. R. Hudson, *Eine Bemerkung über die chemotherapeutische Wirkung von 4,4'-Diamidinostilben bei Babesiaeinfektionen von Haustieren*. (Vgl. vorst. Ref.) Obwohl bei 2 Fällen von Infektionen mit *Babesia Caballi* einmalige Anwendung von 1,5 mg je kg die Infektion beseitigte, halten Vff. das Mittel wegen der Nebenwrkg. (Schwellung von Maul u. Zunge, Hyperästhesie, Aufregung, Schwitzen, Pulsbeschleunigung, Leibschmerzen) als für das Pferd nicht geeignet. Bei der *Babesia-canis*-Infektion des Hundes erweist es sich dagegen als nützlich, wobei Gaben von 1,5 mg, besser 2,5 mg je kg empfohlen werden. Das Blut wurde innerhalb 48 Stdn. von den Parasiten befreit. Rückfälle kamen nicht vor. Die Nebenwrkg. (Unruhe, Neigung, sich zu kratzen, Gesichtsschwellungen) waren hier leicht u. verschwanden nach 1—2 Stunden. (Ann. trop. Med. Parasitol. 35. 187. 1941. Ref. nach Veterin. Rec. 54. 320. 8/8. 1942.) 120.4627

J. Carmichael und R. N. T. W. Fiennes, *Behandlung der Hundebabesiasis mit 4,4'-Diamidinodiphenoxypentan*. (Vgl. vorst. Ref.) Einzelgaben von 5,0 mg je kg oder 2 Tagesdosen von je 2,5 mg je kg subcutan, intravenös oder intramuskulär waren bei der Hundebabesiasis gleich gut wirksam. Es wird jedoch wegen der geringeren lokalen Reizwrkg. der intramuskulären Injektion vor der subcutanen der Vorzug gegeben. Bei 116 behandelten Hundern kamen 3,4% Todesfälle u. 8,6% Rückfälle vor. Das Mittel ist dem *Acaprin*

u. *Trypanblau* überlegen. Bei Rückfällen sollte trotzdem das Mittel gewechselt werden wegen der Wahrscheinlichkeit einer sich entwickelnden Resistenz der Erreger. *Acaprin* hat nach der Erfahrung der Autoren nur eine geringe therapeut. Breite, u. *Trypanblau* verursacht sterile Abszesse u. infolge seiner Wrkg. auf das Herz oft etwa nach 14 Tagen Kollaps. (Ann. trop. Med. Parasitol. 35. 191. 1941. Ref. nach Veterin. Rec. 54. 320. 8/8. 1942.) 120.4627

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**Bernhard Schneider**, *Untersuchungen über die Zerfallbarkeit von Pillen, Tabletten und Dragees*. Vf. prüfte die Zerfallbarkeit verschied. Tabletten- u. Pillenmassen bei 37° in künstlichem Magen- u. Darmsaft, bes. auch nach Lagerung der Präparate. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 282. 42—48. 14/2. 1944. Klotzsche [Sa.], Prinzeß Luisa-Apotheke.) 306.4766

**Ludwig Kofler**, *Mikromethoden zur quantitativen Analyse von organischen Arzneimischungen*. Die von KOFLER u. BRANDSTÄTTER (C. 1942. I. 1531) für die qualitative Analyse angegebene Meth. der Best. der Lichtbrechung mit Hilfe eines Salzes von geeigneten Glaspulvern bekannter Brechung eignet sich auch zur Best. der quantitativen Zus. von Gemischen (vgl. auch LINDPAINTNER, C. 1940. I. 1874). (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 282. 20—27. 14/2. 1944. Innsbruck, Univ., Pharmakognos. Inst.) 306.4880

**Vasenolwerke Dr. Arthur Köpp, Kormanditges., Deutschland, Herstellung von Kinderpudern**. Zur Regelung der Wasserabsorption, bes. in der Hinsicht, daß während der Aufbewahrung der Puder keine Absorption u. damit Inaktivierung eintritt, u. daß bei der Anwendung auf der Haut nicht diese selbst ausgetrocknet wird, setzt man den Gemischen *Fette* oder fettähnliche Stoffe in einer Menge von 2—5% des Gemisches zu. Diese Zusätze müssen einen F. besitzen, der in der Nähe der Körpertemp. liegt, etwa bei 34—36°, damit sie bei ihrer Anwendung die Haut mit einer dünnen Fettschicht überziehen. Im übrigen ist die Zus. des Puders die übliche, d. h. es wird ZnO, TiO<sub>2</sub> oder SiO<sub>2</sub> als Grundstoff u. Talk als Gleitmittel verwendet. (F. P. 897 269 vom 14/8. 1943, ausg. 15/3. 1945. D. Prior. 26/8. 1942.) 805.4797

**N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Holland, Radioaktive Präparate für therapeutische Zwecke**. Zur Behandlung der Haut werden *Zirkonium-* u. *Hafniumphosphat* angewandt, die künstlich radioakt. gemacht worden sind. Sie werden vorzugsweise mit *radioakt. Phosphor* hergestellt. Diesen erhält man, indem man CS<sub>2</sub> den Wrkgg. einer Neutronenquelle, z. B. einer Li-Platte, aussetzt. Hierbei entstehen geringe Mengen von radioakt. P neben He; dann gibt man eine Na-Phosphat-Lsg. zu u. verdampft den CS<sub>2</sub>. Es entsteht dabei *radioakt. Na-Phosphat*, das man zu Zr- oder Hf-Phosphat umsetzt. (F. P. 906 859 vom 29/8. 1944, ausg. 22/2. 1946. Holl. Prior. 10/7. 1943.) 805.4804

**N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Holland, Radioaktive Präparate für therapeutische Zwecke**. Für Injektionen in den menschlichen Körper zur Bekämpfung von Krebsgeschwüren verwendet man künstlich radioakt. gemachte Verb. von Elementen, die im Körper nicht vorkommen u. die nicht resorbierbar sind, z. B. *Zr, Hf, Be, Ru, Pt u. Pd*. Auf diese Weise bleibt ihre Wrkg. streng lokalisiert u. wird nicht auf gesunde Zellen übertragen. In den Verb. können auch mehrere Elemente radioakt. gemacht werden, in *Zr-Phosphat* z. B. zugleich Zr u. P. Sie werden in Form von Suspensionen in Glycerin, Öl oder Paraffin injiziert. Ihre künstliche Radioaktivierung erfolgt nach den von J. M. MATTAUCH, Kernphysikalische Tabellen, Berlin 1942, beschriebenen Verfahren. (F. P. 906 865 vom 30/8. 1944, ausg. 22/2. 1946. Holl. Prior. 13/7. 1942.) 805.4804

**Schering Akt.-Ges., Deutschland, Wasserlösliche Derivate des p-Aminophenylsulfonamids**. Zur Herst. der Sulfonamide geht man von mit Alkylresten substituierten 2-Aminothiodiazolen aus. — Man stellt durch Verreiben ein inniges Gemisch von 29,8 (g) 4-Aminobenzolsulfonyl-2'-(C-n-propylthiodiazol)-amid u. 16,0 Phthalsäureanhydrid her, erhitzt 1 Stde. auf 140°, versetzt das Reaktionsprod. mit einer verd. Na-Carbonat-Lsg., filtriert, fällt durch Zugabe von Säure u. löst den Nd. erneut in verd. Alkohol. Das erhaltene 1 Mol. Kristallwasser enthaltende Monoamid der Phthalsäure 4-(2'-Carboxyphenylcarbonylamido)-benzolsulfonyl-2'-(C-n-propylthiazol)-amid, gedrungene Krystalle, Zers. bei 138°, bildet in W. mit neutraler Rk. lösl. Salze. — Man erhitzt 1 Stde. lang 28,4 4-Aminobenzolsulfonyl-2'-(C-äthylthiodiazol)-amid, 22,1 p-Benzoesäuresulfoclorid u. 50 ccm trocknes Pyridin auf dem Dampfbad. Nach Zugabe von 300 ccm W. scheidet sich ein bald fest werdendes Öl ab. Nach dem Umkristallisieren aus A. erhält man 4-(4'-Carboxyphenylsulfonylamido)-benzolsulfonyl-2'-(C-äthylthiodiazol)-amid, F. 239°, löst sich in Form des



Alkalisalzes leicht mit neutraler Rk. in Wasser. (F. P. 52 546 vom 5/10. 1942, ausg. 17/4. 1945. D. Prior. 19/2. 1941. Zusatz zu F. P. 879 499; C. 1943. II. 442.) 813 4806

\* Parke, Davis & Co., übert. von: Louis L. Bambus, *Therapeutisch verwendbare Sulfone*. Sulfone, die eine substituierte Arylgruppe u. ein substituiertes heterocycl. Radikal an der Sulfongruppe enthalten, sind zur Behandlung bakterieller Infektionen, z. B. durch *Pneumokokken* u. *Streptokokken* gut geeignet. Ihre Herst. erfolgt durch Oxydation der entsprechenden Sulfide. So erhält man z. B. aus *p-Nitrophenyl-2-acetamido-5-thiazolylsulfid* mit  $H_2O_2$  oder Chromsäure *p-Nitrophenyl-2-acetamido-5-thiazolylsulfon*, F. 274 bis 276°. Diese Verb. kann zu *p-Nitrophenyl-2-amino-5-thiazolylsulfon*, F. 230—232°, desacetyliert u. weiterhin zu *p-Aminophenyl-2-amino-5-thiazolylsulfon* red. werden, F. 218 bis 220°. Die Rkk. können auch in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt werden. In gleicher Weise gelangt man von *p-Nitrophenyl-2-succinylamino-5-thiazolylsulfid* zu *p-Nitrophenyl-2-succinylamino-5-thiazolylsulfon*, weiterhin zu *p-Aminophenyl-2-succinylamino-5-thiazolylsulfon*,  $C_{13}H_{13}O_6N_3S_2$ , F. 228—230°, ferner zu *p-Aminophenyl-2-crotonylamino-5-thiazolylsulfon*, F. 258—260°. *p-Nitrophenyl-2-N-methylacetamido-4-methyl-5-thiazolylsulfon*, F. 228 bis 229°, entsteht durch Oxydation des entsprechenden Sulfids mit  $H_2O_2$  u. gibt bei Desacetylierung *p-Nitrophenyl-2-methylamino-4-methyl-5-thiazolylsulfon*, F. 240—242°, bei Red. mit  $Fe + NH_4Cl$  *p-Aminophenyl-2-methylamino-4-methyl-5-thiazolylsulfon*, F. 220 bis 222°. In analoger Weise erhält man *p-Nitrophenyl-2-acetamido-4-methyl-5-thiazolylsulfon*, *p-Nitrophenyl-2-amino-4-methyl-5-thiazolylsulfon* u. *p-Aminophenyl-2-amino-4-methyl-5-thiazolylsulfon*, F. 175—178°, ferner folgende Sulfone: *p-Aminophenyl-2-amino-4-amyl-5-thiazolylsulfon*, *p-Aminophenyl-2-dimethylamino-4-methyl-5-thiazolylsulfon*, *p-Nitrophenyl-2-acetamido-1.3.4-thiadiazol-5-ylsulfon*, F. 250—254°, *p-Nitrophenyl-2-amino-1.3.4-thiadiazol-5-ylsulfon*, F. 228—232°, *p-Aminophenyl-1.3.4-thiadiazol-5-ylsulfon*, F. 233 bis 236°, *p-Acetamidophenyl-5-nitro-2-thienylsulfon*, F. 184—187°, u. *p-Aminophenyl-5-nitro-2-thienylsulfon*, F. 159—162°. Die als Ausgangsprödd. verwendeten Sulfide werden nach bekannten Verff. gewonnen, von denen die Literatur angegeben ist. (A. PP. 2 389 126, 2 389 127 u. 2 389 128, sämtlich ausg. 20/11. 1945.) 805.4806

\* Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Therapeutisch verwendbare Pyrimidin-derivate*. Halogenpolyalkylpyrimidine werden mit Benzolsulfonamiden zur Rk. gebracht, die in p-Stellung am Kern eine  $NH_2$ -Gruppe besitzen, oder eine solche, die leicht in  $NH_2$  verwandelt werden kann. In diesem Falle erfolgt die Überführung in die  $NH_2$ -Gruppe nach beendeter Reaktion. Auf diese Weise kann z. B. *6-Sulfanilamido-2.4-dimethylpyrimidin*, F. 242°, hergestellt werden. (E. P. 560 345, ausg. 31/5. 1945.) 805.4806

\* Monsanto Chemical Co., übert. von: Lucas P. Kyrides, *Zwischenprodukte für die Gewinnung von Antimalariamitteln*. Aus *1-Diäthylamino-4-pentanol* (I) erhält man durch Rk. mit  $NH_3$  *5-Diäthylamino-2-aminopentan* u. durch Rk. mit  $SOCl_2$  *5-Diäthylamino-2-chlorpentan*. I wird durch Erhitzen von *1.4-Pentandiol* mit *Diäthylamin* in Ggw. eines hydrierenden Katalysators auf 120—180° gewonnen. (A. P. 2 365 825, ausg. 26/12. 1945.) 805.4806

\* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Eric Kay, *Räude- und Krätze-mittel*. 10 (Teile) *Tetraäthylthiurammonosulfid* werden mit 15 *Na-Dibenzylsulfanilat* zusammengesmolzen u. 75 W. zugegeben; das Gemisch erhitzt man dann auf 35° u. rührt, bis eine klare Lsg. entstanden ist. Es können außerdem noch *Benzylalkohol*, *1-Hexanol*, *2-Toloxyläthanol* oder *Cyclohexanol* zugesetzt werden. (A. P. 2 383 318, ausg. 21/8. 1945.) 805.4806

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Frankreich, *Stabilisieren von Vitamin A*. Man schützt Vitamin A, z. B. in Form von Lebertran, vor Oxydation u. damit vor einer Abnahme seiner Wirksamkeit, indem man Mehl aus Getreide oder aus ölhaltigem Saatgut, bes. aus Sojabohnen oder Sonnenblumenkernen, zumischt. Auch kann das teilweise durch ein Lösungsm. entfettete Mehl oder sogar der Ölkuchen zugesetzt werden; die Wrkg. ist in diesem Falle wenig geringer. — Setzt man z. B. einem Lebertran, dessen Vitamin A-Geh. 440 000 internationale Einheiten pro g beträgt, Sojamehl in solch einer Menge zu, daß der Endgeh. des Gemisches an Vitamin A schließlich 1200 Einheiten pro g beträgt, u. erhitzt man das Gemisch 72 Stdn. an der Luft bei 65°, so können nach dieser Behandlung noch 80—95% des Vitaminanfangsgeh. nachgewiesen werden. Von ähnlich günstiger Wrkg. erweist sich die Zumischung von Mehl aus Sonnenblumenkernen. (F. P. 913 993 vom 31/8. 1944, ausg. 25/9. 1946.) 813.4809

\* American Oil Products Co., übert. von: Loran O. Buxton, *Vitaminpräparate*. Zur Stabilisierung der *Vitamine A* u. *D* im Fischtran während der alkal. Behandlung setzt man *Antioxydationsmittel* zu, die durch Extraktion von Weizenkeim- oder Baumwollsaatöl mit Isopropylalkohol bei 63° in einer N-Atmosphäre erhalten worden sind. Zu

200 (Teilen) Fischtran setzt man z. B. 10 Antioxydationsmittel, 100 *Äthylendichlorid* u. 6 99%ig. *Isopropylalkohol* zu u. kann dann ohne Schädigung der Vitamine mit 94 Teilen 26%ig. KOH verseifen (in einer N-Atmosphäre bei 60—80°). (A. P. 2 389 955, ausg. 47/11. 1945.) 805.4809

\* Glidden Co., übert. von: Percy L. Julian, Wayne Cole, Arthur Magnani und Harold E. Conde, *Dehalogenierung von Steroiden*. Aus 5.6-Dihalogen-3-ketosteroiden kann mit Hilfe von  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{VCl}_2$  u.  $\text{TiCl}_3$  das Halogen leicht abgespalten werden, wobei man reine  $\Delta^4$ -3-Ketosteroide erhält. So entsteht z. B. aus 5.6-Dibrompregnan-3.20-dion, F. 80°, nach 2std. Behandlung bei 26° mit  $\text{CrCl}_2$  in Aceton Progesteron, F. 235°. In analoger Weise erhält man aus Androstendibromid  $\Delta^4$ -Androsten-3.17-dion, F. 167—169°, ferner aus bromierter  $\Delta^{5,6}$ -3-Oxybismorcholensäure u.  $\text{CrCl}_2$   $\Delta^4$ -3-Ketobismorcholensäure, F. 269—271°, ferner  $\Delta^{4,5}$ -3-Ketoäthiocholensäure, F. 244°, aus halogenierter  $\Delta^{5,6}$ -3-Oxyäthiocholensäure u. Desoxy-corticosteronacetat, F. 158°, aus halogeniertem  $\Delta^{5,6}$ -Pregnen-3.21-diol-20-on-21-monoacetat. (A. P. 2 374 683, ausg. 1/5. 1945.) 805.4809

W. Seuder and G. C. Paffenberg, *Physical properties of dental materials*. Washington: United States Government Printing Office. 1942. (222 S.) § 0,75.

Paul Trendelenburg, *Grundlagen der allgemeinen und speziellen Arzneiverordnungslehre*. 6. Aufl. v. Ludwig Lendle. Berlin: Springer. 1945. (276 S.) RM. 18,—.

Erich Vincke, *Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung*. 3. T. Darstellung von Hormonpräparaten (außer den Sexualhormonpräparaten). Leipzig: Hirzel. 1945. (171 S.)

## G. Analyse. Laboratorium.

A. J. Mee, *Anwendungsmöglichkeiten der Physik in der chemischen Industrie*. Inhaltlich ident. mit der C. 1944. I. 774 referierten Arbeit. 6 Abb. u. 21 Schrifttumsnachweise. (J. sci. Instruments 20. 137—41. Sept. 1943. Glasgow Acad.) 241.5010

—, *Temperaturmessung*. Kurze Besprechung der bekannten Meßinstrumente (opt.-elektr. Pyrometer, Expansionsthermometer, Dampfdruckthermometer, Thermolemente, Strahlungsmesser, Potentiometer, Widerstandsthermometer) hinsichtlich ihrer Wirkungsweise, Eigg. u. speziellen Anwendungsbereiche. (Gas Wld. 120. 221—24. 26/2. 1944.) 190.5016

R. Signer, H. Hänni, W. Koestler, W. Rottenberg und P. von Tavel, *Eine Dialysierkolonne zur Zerlegung von Gemischen niedermolekularer Stoffe*. Es wird eine kontinuierlich arbeitende Dialysierkolonne zur Trennung von niedermol. Stoffen beschrieben, die aus zahlreichen zusammengeschalteten Einzelzellen u. aus Vorrichtungen zum Konzentrieren der Lsgg. u. zum Einstellen bestimmter Strömungsgeschwindigkeiten besteht. Beispiele: Anreicherung von Natriumchlorid bzw. Natriumsulfat aus wss. Lsgg. von Natriumchlorid mit Natriumsulfat. Einzelheiten s. Original (Berechnung der Kolonne vgl. v. TAVEL, *Helv. chim. Acta* 30. [1947.] 334; C. 1948. II. 1043.) (*Helv. chim. Acta* 29. 1984—91. 2/12. 1946. Bern, Inst. f. organ. Chemie.) 257.5030

K. C. D. Hickman, *Hochvakuumkurzstreckendestillation*. Übersicht mit 110 Zitaten. (Chem. Reviews 34. 51—107. Febr. 1944. Rochester, N. Y., Distillation Products Inc., Laborr.) 101.5038

S. C. Collins, *Ein Heliumkryostat*. Experimentierkammer, die auf die Temp. des fl. He u. etwas darunter abgekühlt werden kann. Die benutzte Heliumverflüssigungsanlage wird kurz beschrieben. (Physic. Rev. [2] 70. 98—99. 1/15. 7. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Mechanical Engng.) 283.5048

Wilfried Heller, *Über ein einfaches Gerät zur Demonstration von Fluorescenz, Zerstreuung, Polarisation und Depolarisation des Lichtes*. Das kleine, tragbare Gerät, das durch geringfügige Änderungen quantitative Messungen zu machen gestattet, erlaubt alle wesentlichen Erscheinungen der Fluorescenz u. Polarisation zu demonstrieren, wie z. B. die Änderung der RAYLEIGH-Strahlung in Abhängigkeit vom Azimut des elektr. Vektors, die vier KRISHNAN-Komponenten multipolarer Strahlung u. den MIE-Effekt (unsymm. Strahlung) für den Fall multipolarer Strahlung, u. es besteht im hauptsächlichsten aus Lichtquelle, Kollimator, Wärmefilter, Lichtfilter, Polarisator u. Analysator, einer Zelle, die die Anordnung zum Erzeugen der Lichtstreuung bzw. Fluorescenz enthält, u. einem Fernroh (Physic. Rev. [2] 69. 53—54. 1/15. 1. 1946. Chicago, Univ.) 313.5064

### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Paul Klinger, *Die Bestimmung des Gesamt-Sauerstoffgehalts im Roheisen nach dem Aluminiumreduktionsverfahren*. Die von GRAY u. SANDERS für Stahl angegebene Arbeitsweise (Stahl u. Eisen 59. [1939.] 1257) des Aluminiumreduktionsverf. gibt, auf



Roheisen (I) angewandt, häufig erheblich höhere Sauerstoffwerte als das verbesserte wss. Jodverf. (vgl. C. 1943. I. 308). Als Ursache wird angenommen, daß die bei der Lsg. der geschmolzenen Legierung in Säure auftretende koll. Kieselsäure aus der Lsg. Al-Salze aufnimmt, die in den Rückstand gelangen u. nach der Entfernung der  $\text{SiO}_2$  mit HF u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hinterbleiben. Dieser Fehler, der proportional dem Si-Geh. des I ansteigt, wird durch eine Behandlung des nach der Auflsg. der Legierung in Säure hinterbliebenen Rückstandes mit Na-Carbonat-Citratlsg. in der Wärme, ehe er gegläht u. mit HF behandelt wird, verhindert. Es wird eine ausführliche Arbeitsvorschrift mitgeteilt, die bei grauen I-Sorten übereinstimmende Ergebnisse mit denen des Jodverf. u. des Vakuumschmelzverf. liefert. Schwierigkeiten ergeben sich noch bei härteren I-Sorten, wenn die Proben mit der Carborundumschleifscheibe entnommen werden müssen, da dann Oberflächenoxydationen zu überhöhten Sauerstoffwerten führen. (Stahl u. Eisen 63. 902—03. 9/12. 1943.)

129.5100

D. Lombardo, *Die volumetrische Schnellbestimmung von Mangan in Kobaltstählen und -legierungen. in Ferrokobalt und metallischem Kobalt nach der Persulfat-Arsenit-Methode.* (Vgl. C. 1933. II. 3461.) Die vom Vf. früher beschriebene Mn-Best. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  u.  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  liefert bei Ggw. von Cr etwas zu hohe Werte, da das bei der Oxydation gebildete  $\text{CrO}_4^{=}$  mit dem Überschuß an  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  langsam reagiert. Co wird bei gewöhnlicher Temp. durch  $\text{AgNO}_3$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  teilweise oxydiert, u. sowohl die Oxydationsprodd. reagieren mit  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  als auch das unoxydierte  $\text{Co}^{=}$  mit  $\text{KMnO}_4$ . Zur Abtrennung von Co u. Cr wird nach dem Aufschluß zunächst in schwefelsaurer Lsg.  $\text{K}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  gefällt, unmittelbar darauf ZnO im Überschuß zugegeben, im Filtrat kann dann Mn nach der angegebenen Meth. oder in anderer Weise quantitativ bestimmt werden. Das Verf. ist auch bei hohen Co- u. Cr-Konz. anwendbar u. auch zur Entfernung aller anderen in Hüttenprodd. vorkommenden Nebenelemente geeignet. (Metallurgia ital. 36. 73—79. April/Juni 1944. Sesto San Giovanni, Ist. Scient. Tecn. Ernesto Breda.)

185.5100

Robert F. Patridge, *Colorimetrische Bestimmung von Kupfer in Aluminiumlegierungen.* Ein Schnellverf. zur Best. von Cu in Mengen bis 8% in Aluminiumlegierungen, die auch einen hohen Geh. an Si aufweisen können, wird beschrieben. Genauigkeit  $\pm 0,03\%$ . Die Analysen stimmen gut mit den auf elektrolyt. Wege erhaltenen Werten überein. Als Reagens wird diäthylthiocarbaminsaures Na verwendet, dessen mit Cu erhaltene gelbe Verb. mit  $\text{CCl}_4$  extrahiert wird. Die übrigen in Aluminiumlegierungen evtl. vorhandenen Metalle Mn, Fe, Zn, Ni, Mg, Pb, Cr, Sn, Bi u. Ti stören, wenn ihre Salze farblos sind, nicht oder können durch die im folgenden beschriebene Arbeitsweise in ihrer Wrkg. ausgeschaltet werden. Man löst 0,2 g der Legierung in 15 cem einer Säuremischung (475 cem W., 125 cem konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 200 cem konz.  $\text{HNO}_3$  u. 200 cem konz. HCl), raucht die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab, kühlt ab, fügt 60 cem heißes W. hinzu, kocht, kühlt, spült in einen 250-cem-Meßkolben u. füllt bis zur Marke auf. Man pipettiert den 10. Teil (10,0-aliquot) in ein 250-cem-Becherglas, fügt 10 cem 10%ig. Citronensäure, 5 Tropfen Dimethylglyoximlsg. (erhalten durch Lösen von 1 g Dimethylglyoxim in 100 cem konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) u. 10 cem  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1 Teil  $\text{NH}_4\text{OH}$  : 3 Teilen W.) hinzu u. läßt 3 Min. stehen. Entwickelt sich eine schwache rosa Trübung, so ist Ni vorhanden, u. der Nd. muß filtriert u. mit wenig heißem W. gewaschen werden. Das Filtrat oder, wenn Ni nicht vorhanden ist, die unfiltrierte Lsg. wird zusammen mit dem Waschw. aus dem Becherglas in einen 500-cem-Scheidetrichter eingebracht, 20 cem 0,1%ig. diäthylthiocarbaminsaures Na hinzugefügt u. zweimal mit je 25 cem  $\text{CCl}_4$  extrahiert. Man zieht die untere gelbe  $\text{CCl}_4$ -Lsg. des diäthylthiocarbaminsauren Cu in ein 50-cem-Meßglas, füllt mit  $\text{CCl}_4$  bis zur Marke auf u. führt die Best. in einem KLETT-SUMMERSON-photoelektr.-Colorimeter, Modell 900—3. mit einem Grünfilter durch. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 422—24. 20/7. 1945. Toledo, Ohio, Willy-Overland, General Motors, Inc.)

140.5100

R. Niericker und W. D. Treadwell, *Zur quantitativen Bestimmung von Wolfram, Molybdän und Vanadium für sich und neben Eisen mit 8-Oxychinolin.* Es werden die Bedingungen angegeben für die gemeinsame Fällung von Wolfram-, Molybdät-, Vanadat- u. Fe (III)-Ionen mit 8-Oxychinolin (Oxin) (I) als wägbares Oxinat (II) u. für dessen Überführung durch Erhitzen im feuchten  $\text{NH}_3$ -Strom in das Oxydgemisch unter Vermeidung der Verflüchtigung von  $\text{MoO}_3$ . Sodann wird gezeigt, wie das Oxydgemisch bzw. der II-Nd. in  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lsg. gebracht werden kann, um dessen I-Geh. potentiometr. mit  $\text{KBrO}_3$  zu titrieren. Die Kombination von je 2 dieser Werte erlaubt die indirekte Analyse der bin. Gemische W-Mo. W-V u. Mo-V. Trennungen u. Einzelbestimmungen beruhen auf den Löslichkeitsunterschieden der II in 2n HCl bzw. in neutraler Lsg. u. der partiellen Red. der Lsgg. im Cd-Reduktor mit anschließender gravimetr. bzw. potentiometr. Bestimmung. So kann man das schwarze  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Oxin), mit 2n HCl zur Trennung von Mo u. W aus dem II-Nd. auslaugen u. im Filtrat bromometr. titrieren; aus einer neutralen oder

schwach alkal. Lsg. von Alkalimolybdat u. -wolframat das erste mit I als  $\text{MoO}_2(\text{Oxin})_2$  quantitativ fällen, während  $\text{WO}_2(\text{Oxin})_2$  erst nach Ansäuern mit 2n Essigsäure beim Kochen gefällt wird;  $\text{Fe}^{+++}$  neben W aus einer seignettesalzhaltigen, schwach alkal. Lsg. mit I fällen, wonach aber keine quantitative W-Fällung im Filtrat möglich ist, während bei passend bemessenem Zusatz von Glycerin  $\text{Fe}^{+++}$  aus schwach alkal. Lsg., W aus dem Filtrat nach Ansäuern mit 2n Essigsäure gefällt werden. Ferner kann man unter Einhaltung eng begrenzter Versuchsbedingungen aus dem Gemisch der gefällten II das  $\text{Fe}(\text{Oxin})_2$  mit kalter 2n HCl herauslösen u. dadurch von W u. Mo, wahrscheinlich auch von  $\text{Ni}^{++}$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  u.  $\text{Cr}^{+++}$  trennen. Die bromometr. Titration der im Cd-Reduktor red. In  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lsgg. zeigte die vollständige Red. I-freier  $\text{WO}_3$  zur W (V)-Stufe, während das  $\text{WO}_2(\text{Oxin})_2$  nicht red. wurde, so daß von diesem nur der I-Geh. bromometr. erfaßt wurde; die vollständige Red. der  $\text{MoO}_3$  zur Mo (III)-Stufe in I-freier ebensowie in I-haltiger Lsg. u. bei der Titration des  $\text{MoO}_2(\text{Oxin})_2$  zwei Potentialsprünge entsprechend der Oxydation des  $\text{Mo}^{+++}$  u. der Bromierung des I-Gehaltes. (Helv. chim. Acta 29. 1472—83. 1/10. 1946. Zürich, Eidg. TH, Labor. für anorgan. Chem.) 129.5100

**Edwin K. Babson und Wayne W. Johnson**, *Analyse von Manganbronzen in Reihenuntersuchungen*. Bei den bisherigen Verff. konnten Störungen dadurch verursacht werden, daß bei der Oxydation der Probe mit  $\text{HNO}_3$  in Ggw. größerer Fe-Mengen die Zinnsäure (I) nicht völlig abgeschieden u. durch Fe verunreinigt wurde u. dann bei der elektrolyt. Best. von Cu u. Pb im Elektrolyten vorhandenes Sn beide Abscheidungen verunreinigte u. auch die Trennung u. Best. des Al erschwerte, ferner dadurch, daß sich der anod.  $\text{PbO}_2$ -Abscheidung  $\text{MnO}_2$  beimischte. Gegenüber den zeitraubenden Wegen zur Vermeidung dieser Fehler wird ein Schnellverf. vorgeschlagen, bei dem die Probe durch Behandlung mit  $\text{HNO}_3$ - $\text{HClO}_4$  bis auf einen kleinen Rest I ganz in Lsg. gebracht wird, dann durch  $\text{H}_2\text{S}$ -Fällung Cu, Pb u. Sn ausgefällt u. somit Sn von Fe u. Pb von Mn getrennt werden. Durch Versetzen der Sulfide u. Erhitzen mit  $\text{HNO}_3$  wird I unlösl. gemacht, so daß im Sn-freien Filtrat Cu u. Pb elektrolyt. rein abgeschieden werden können. Im Filtrat vom Sulfid-Nd. kann das Fe, da es als  $\text{Fe}^{\text{II}}$  vorliegt, sofort mit  $\text{KMnO}_4$  titriert werden, wonach Al u. Fe gemeinsam abgeschieden, als Oxyde gewogen u. das Al aus der Differenz bestimmt werden, während im Filtrat von der Al-Fe-Fällung das Ni mit Dimethylglyoxim ausgefällt wird. Mn wird in einer anderen Probe nach üblicher Meth. u. das Zn aus der Differenz bestimmt. (Ind. Engng Chem., analyt. Edit. 18. 292—93. Mai 1946. Vallejo, Calif., Mare Island Naval Shipyard, Industrial Labor.) 129.5278

#### b) Organische Verbindungen.

**C. L. Ogg und C. O. Willits**, *Ein neuer Standard für die Prüfung der Analysen organischer Verbindungen, besonders von Mikroverfahren*. S-Benzylthiuroniumchlorid (Benzylisothioharnstoffhydrochlorid) ist als bei  $110^\circ$  getrocknete, haltbare u. nichthygroskop. Substanz infolge des Geh. an den für organ. Analysen wichtigsten 5 Elementen mit einem Benzolring, einer Thioätherbindung, Amino- u. Iminogruppen bes. geeignet zur Prüfung von Analysenverf. für eine ganze Anzahl verschiedenster Verbindungen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 334. Mai 1946. Philadelphia, Pa., Eastern Reg. Res. Labor.) 129.5374

**Philip J. Elving und Theodore L. Stein**, *Ein verbessertes Gasabsorptionsgerät*. Die bes. für die Best. von *Butadien* nach TROPSCHE u. MATTOX durch Absorption mit Maleinsäureanhydrid geeignete u. verbesserte Vorr. eignet sich auch allg. in den Fällen, wo mit möglichst geringen Reagenzienmengen eine wirksame Absorption erreicht werden soll. Sie besteht aus einer umgekehrten mit Glasperlen gefüllten Niveaubirne von 250 ccm Inhalt als Kontaktkammer, die sich in einem aus 2 Bechergläsern gebildeten heizbaren Wassermantelgefäß befindet. Füllung u. Handhabung bei der Butadienanalyse werden genau beschrieben. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 722—23. Nov. 1945. Philadelphia.) 116.5381

**Charles L. Gregg**, *Apparat und Verfahren zur technischen Butadienanalyse*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur gasvolumetr. Best. von *Butadien* mit geschmolzenem Maleinsäureanhydrid wird ein mit Glasperlen gefülltes Absorptionsgefäß mit Hg als Sperrfl. nach Art der HEMPEL-Pipette benutzt, das bei gleicher Genauigkeit gegenüber dem bisher benutzten U-Rohr Vorteile bietet. Die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Gas u. Reagens wird durch Temp., Menge des Reagens, Druck u. Zus. der Gasprobe beeinflußt. Zur Analyse jeder neuen Probe sind 4 Portionen erforderlich, von denen 2 zur Einstellung des Gleichgewichtes mit dem Maleinsäureanhydrid dienen. Gase mit über 90% Butadien sind mit Butan zu verdünnen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 728—30. Nov. 1945. Midland, Mich., Dow Chemical Co.) 116.5381



**A. W. Francis und S. J. Lukasiewicz, Bestimmung von Äthylen.** Zur gasvolumetr. Best. von Äthylen hat sich als Absorptionsfl. eine 20%ig.  $H_2SO_4$ , die 22%  $Hg(II)$ -Sulfat enthält, wegen ihrer Beständigkeit gegen Paraffin u. der irreversiblen Absorption im Vgl. zu den sonst benutzten Fl. bewährt. Höhere Olefine u.  $CO_2$  müssen zuvor entfernt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 703—04. Nov. 1945. Paulsboro, N. J.) 116.5381

**W. H. Dearlcon, T. J. Rice und J. H. Simons, Die Wasserstoffbestimmung in hochfluorierten Kohlenstoffverbindungen.** Im Gegensatz zur Darstellung des  $CHF_3$  nach RUFER durch Na, wobei die Gefahr der Zurückhaltung von  $H_2$  als Hydrid besteht, werden die Dämpfe hochfluorierter KW-Stoffe bei  $700^\circ$  über Mg in einem Ni-Schiffchen im Quarzrohr, dann bei  $300^\circ$  über CuO geleitet u. das gebildete W. mit  $P_2O_5$  absorbiert. Die App. ist mit einer selbsttätigen Gaspumpe ausgestattet, durch die die Dämpfe im Kreislauf durch die Reaktions- u. Absorptionsrohre geleitet werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 330—31. Mai 1946. Pennsylvania State Coll.) 129.5318

**Ernest Turk und E. Emmet Reid, Kupferalkylphthalate zur Bestimmung von Mercaptanen.** Gegenüber dem von BOND (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 5. [1933.] 257) zur maßanalyt. Best. von Mercaptoverb. benutzten Cu-Oleat u. -Naphthenat besitzen die vorgeschlagenen Cu-Alkylphthalate, bes. das kryst. *Cu-Butylphthalat* (I) u. das wachsartige *Cu-Octylphthalat*, deren Darst. beschrieben wird, infolge ihrer konstanten Zus. Vorzüge. Nach sorgfältiger jodometr. Analyse eines größeren Vorrats kann I als Bezugssubstanz benutzt werden. Die an einer Anzahl von Mercaptanen aus der Alkyl- u. Terpenreihe gewonnenen Analyseergebnisse stehen mit denjenigen nach der üblichen jodometr. Titration in guter Übereinstimmung. Thioglykolsäure u. Dithioäthylenglykol können mit Cu-Alkylphthalat nicht titriert werden, während Blausäure, Rhodanide organ. Sulfide, Thiocyanacetate u. Terpene durch ihre Anwesenheit nicht stören. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 713—14. Nov. 1945. Wilmington, Del., Hercules Powder Co.) 116.5411

**Maria Brandstätter, Zur Gehaltsbestimmung von Gemischen zweier Aldehyde oder Ketone.** Die gut getrockneten Kristalle der 2,4-Dinitrophenylhydrazone (I) der zu untersuchenden Mischung werden fein verrieben u. nach KOFLEB mit Glassplittern (II) von bestimmtem Brechungsindex gemischt, auf dem Heizmikroskop geschmolzen u. die Temp. aufgesucht, bei der die II in monochromat. Licht unsichtbar werden, also mit der Schmelze die gleiche Lichtbrechung haben. Gegebenenfalls sind dafür II mit einem anderen Brechungsindex zu nehmen. Sind die Tempp. bekannt, bei denen für die I der beiden reinen Carbonylverb. eine bestimmte Art II unsichtbar wird, so lassen sich Diagramme entwerfen für alle Gemische, da die Kurven Unsichtbarkeitstemp. gegen Mischungsgeh. Gerade sind FF. u. Unsichtbarkeitstemp. in Na-Licht u. in filtriertem Rotlicht werden in einer Tabelle für die I von *Form-, Acet-, Propion-, Butyr- u. Isobutyraldehyd* sowie von *Aceton, Methyläthyl-, Methylpropyl-, Methylbutyl- u. Methylisobutyketon* mitgeteilt. Der Unterschied der Unsichtbarkeitstemp. soll für das zu untersuchende Paar mindestens  $30^\circ$  betragen, so daß Isomere nicht unterschieden werden können. Mit steigendem Unterschied vergrößert sich die Genauigkeit; ebenso wenn er so groß sein würde, daß II von verschied. Brechungsindex benutzt werden müssen. Die unter stärkerer Zers. schm. I von aromat. Verb. sind durch F.-erniedrigende Zusätze zu schützen, z. B. 30 Teile Salophen auf 70 Teile Mischung der I von Benz- u. Zimtaldehyd. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 32. 162—66. 1944. Innsbruck, Univ.) 129.5420

### c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**R. A. C. Wilks, Entkalkungsfähigkeit.** Für histolog. Unters. hat sich eine 25%ig. Lsg. von *Natriumhexametaphosphat* für Entkalkung bewährt, die allerdings mit alkoholhaltigen Fixierlsgg. nicht mischbar ist. (Nature [London] 145. 671—72. 27/4. 1940. Louth, Lincolnshire.) 116.5660

**Robert H. Cotton, Bestimmung von Stickstoff, Phosphor und Kalium im Blattgewebe.** Die Unters. dienen dem Zweck, geeignete Mikroverf. für die Analyse von Blattgewebe mit gleicher Genauigkeit wie die Makrometh. der „ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS“ zu finden. Dazu werden ca. 0,1 g des trockenen Blattmaterials mit  $H_2SO_4$  u.  $H_2O_2$  vorsichtig naß verascht u. im Aufschluß N, P u. K in aliquoten Teilen der 100 cm betragenden Ausgangslsg. mit einem photoelektr. Colorimeter bestimmt. Die N-Best. erfolgt mit NESSLER-Reagens nach einem modifizierten Verf. von LINDNER u. HARLEY, die P-Best. mit Ammoniummolybdat u. 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure nach FISKE u. SUBBAROW. K wird mit Li-Dipikrylam in der über dem Nd. stehenden klaren Fl. bestimmt. Die mit diesen 3 Bestimmungsverf. erhaltene Genauigkeit wird krit. besprochen u. mit derjenigen anderer gebräuchlicher Verf. verglichen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 734—38. Nov. 1945. Pennsylvania State College.) 116.5665

Omer J. Kelley, Albert S. Hunter und Athan J. Sterges, *Die Bestimmung von Stickstoff, Phosphor, Kalium, Calcium und Magnesium in pflanzlichem Gewebe*. Es wird ein Verf. angegeben, durch das die das Pflanzenwachstum verursachenden, mengenmäßig überwiegenden Elemente in einer einzigen Probe bestimmt werden. Das pflanzliche Material wird mit einer Lsg. von 32 g Salicylsäure in 1 Liter konz.  $H_2SO_4$  unter langsamem Erwärmen bis zum Sieden aufgeschlossen, am Ende gegebenenfalls mit wenig  $HClO_4$  entfärbt. Aus der so erhaltenen Lsg. A scheidet sich die Hauptmenge des Ca als Sulfat ab. Von Lsg. A mit dem gleichmäßig darin suspendierten Nd. wird zunächst ein Teil eingedampft u. bis zur Rotglut erhitzt, um  $NH_4$ -Salze u. überschüssige  $H_2SO_4$  zu vertreiben, u. danach mit konz.  $HCl$  u. W. aufgenommen u. auf ein bestimmtes Vol. gebracht: Lsg. B. In zwei verschied. Teilen des Restes der Lsg. A nach dem Absitzen des Nd. werden N mit NÉSSLER'schem Reagens u. P nach Fällung mit  $NH_4$ -Molybdat mit 1.2.4-Aminonaphtholsulfonsäurelsg. beide colorimetr. bestimmt. Ein Teil der Lsg. B dient zur K-Best. durch Ausfällen mit Na-Co(III)-Nitrit u. cerimetr. Titration des Nd., ein anderer, um durch Ausfällung von Mn, Fe, Al u. P eine Lsg. C zu bereiten. In einem Teil der niederschlagsfreien Lsg. C wird Ca nach der Oxalalmeth. cerimetr. bestimmt, während die über dem  $CaC_2O_4$ -Nd. geklärte Fl. als Lsg. D zur Mg-Best. durch Phosphatfällung u. Colorimetrieren wie bei der P-Best. dient. Zum Auswaschen der in den spitz zulaufenden Röhren abzentrifugierten Ndd. wird eine Vorr. angegeben, bei der neben einer Pipette für die Waschfl. ein Röhren zum Luftleiten u. Aufwirbeln des Nd. so eingesetzt ist, daß es beim Herausziehen mit der Pipette gereinigt werden kann. Das Verf. wurde mit gutem Ergebnis an *Guayule*-Pflanzengewebe geprüft. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 319 bis 322. Mai 1946. Salinas, Calif., Bureau of Plant Ind., U. S. Dep. of Agric.) 129.5665

R. Opfer-Schaum und M. Piristi, *Mikroverfahren zum Nachweis flüchtiger Alkaloide und Basen*. II. Mtt. (I, vgl. C 1945. II. 864.) Das Verf. zum Basennachw. durch Beobachtung der eutekt. Temp. des Gemisches von Styphnat (I) u. überschüssiger Styphninsäure (II) im hängenden Reagenstropfen mit dem Mikroschmelzpunktsapp. von KOFLEB wird weiter ausgebaut, indem die entsprechenden Daten für *Chinolin*, *Isochinolin*, *o-Toluchinolin*,  $\beta$ -Phenylisopropylamin (*Benzedrin*),  $\beta$ -Phenylisopropylmethylamin (*Pervitin*), *Arcolin*, *Nicotin*, *Pyridin*, *Sparteïn*,  $NH_3$ , *Methyl-*, *Di-* u. *Trimethylamin*, *Äthyl-*, *Di-* u. *Triäthylamin*, *Isobutylamin* u. *Diisoamylamin* festgestellt werden. Die Identifizierung wird gesichert durch die Mischprobe, für welche das I der Vergleichssubstanz nicht rein hergestellt zu werden braucht, vielmehr die Mischung aus Basen-I mit II zugegeben wird. Bei Nichtidentität liegt dann ein tern. Gemisch vor, dessen eutekt. Temp. im allg. deutlich niedriger ist als die der sek. Gemische, auch wenn deren eutekt. Temp. selbst nahe beieinander liegen (Ausnahme: *Sparteïn*, *Äthyl-* u. *Diäthylamin*). Auch die Gemische von je zwei Basen lassen sich oft durch die Feststellung der eutekt. Temp. des Gemisches ihrer I mit überschüssiger II u. durch Ausführung der Mischprobe bestimmen, vorausgesetzt, daß die Basen annähernd gleich flüchtig sind. Zum Nachw. der Basen neben  $NH_3$  braucht dieses nicht quantitativ entfernt zu werden; nur sein Überschuß ist mit gelbem  $HgO$  zu beseitigen. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 32. 148—54. 1944. Innsbruck, Univ.) 129.5670

R. B. Griffith und R. N. Jeffrey, *Apparat zur schnellen Bestimmung von Chlorophyll und Carotin*. Zur schnellen kontinuierlichen Überführung der Pigmente aus einer Acetonpflanzensextraktäthermischung in den Äther allein wird in einer genau beschriebenen u. durch eine Zeichnung erläuterten App. das Extraktgemisch in ein vertikales Rohr eingebracht u. im Gegenstrom mit W. behandelt. Da die Mischung von unten durch das W. aufsteigt, wird das Aceton durch das W. entfernt, u. die äther. Lsg. sammelt sich im oberen Teil des Rohres an. Durch einfaches Übertreiben der äther. Schicht in eine Kühlschlange kann die Löslichkeit des W. in Ae. vermindert u. dadurch die Lsg. für sofortige Chlorophyllbest. in genügender Weise getrocknet werden. Zur Trennung des Carotins vom Xanthophyll wird eine neue chromatograph. App. beschrieben u. durch eine Zeichnung erläutert, in der unter Druck gearbeitet wird u. die Dauer der Trennung wesentlich vermindert wird. Durch die neuen Apparaturen ist es möglich, Gesamtchlorophyll, Chlorophyll a,  $\beta$ -Carotin u. Xanthophyll innerhalb 1 Stde. zu bestimmen. Die Standardabweichung betrug beim Gesamtchlorophyll u. Carotin weniger als 2% der Mittelwerte u. beim Chlorophyll a weniger als 0,3%. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 448—51. 20/7. 1945. Lexington, Kentucky Agricultural Experiment Station.) 140.5676

\* *Mine Safety Appliances Co.*, übert. von: Moses G. Jacobson, *Gasanalyse*. Zur Feststellung des Anteils an brennbaren Gasen in einem Gasstrom wird dieser geteilt u. über 2 Glühdrähte in getrennten Kammern geleitet, u. zwar über den einen Draht so viel Gas, daß eine vollständige Verbrennung stattfindet, u. über den anderen so viel, daß nur eine teilweise Verbrennung eintritt. (A. P. 2 378 019, aug. 12/6. 1945.) 805.5087



\* **Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Conrad Arnold**, *Analyse von Gasen*. Für geochem. Unterss. werden ein Verf. u. eine App. zum Auffangen von Bodengasen u. zur Best. der in den Gasen enthaltenen kleinsten Mengen brennbarer Bestandteile, wie KW-stoffe u. H, beschrieben. (E. P. 572 139, ausg. 25/9. 1945.) 813.5086

\* **W. I. Kusnetzow**, *Bestimmung von Zinn in Bronze und Messing*. Man löst die Messing- oder Bronzespäne in Ggw. von Br in einer Lsg. von NaCl oder einem anderen Chlorid, kocht, um das überschüssige Br zu entfernen, verd. u. bestimmt Sn nephelomet. oder titriert die durch Hydrolyse von SnBr<sub>4</sub> entstandene Säure mit Urotropin. (Russ. P. 67 355, ausg. 31/10. 1946.) 813.5582

\* **Miles Laboratories Inc.**, übert. von: **Austin E. Polak**, *Reagens auf Sulfonamide*. Zum Nachw. von *Aminoarylsulfonamiden* in Blut, Harn, Milch u. a. Körperfl. verwendet man ein trockenes Gemisch aus *p-Dialkylaminobenzaldehyd*, einer nicht oxydierenden organ. Säure, z. B. *Citronensäure* oder *Weinsäure*, u. einem wasserlösl. *blauen Farbstoff*. (E. P. 575 253, ausg. 11/2. 1946.) 805.5752

H. V. Anderson and T. H. Hazelhurst, *Qualitative Analysis*. 3rd ed. New York: Prentice-Hall. 1941. (266 S.) \$ 3.70.

K. Durr, *Quantitatives Arbeiten in der Klinik*. 2. Aufl. München: Rudolph Müller u. Steinicke. 1946. (188 S.) RM. 4,50.

R. Fresenius und G. Jander, *Handbuch der analytischen Chemie*. Dritter Teil: *Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden*. Band IIb: *Elemente der zweiten Nebengruppe, Zink, Cadmium, Quecksilber*. Bearb. von **Herbert Funk**, **Margarete Lohl-Thalinger** und **Erich Pohland**. Berlin: Julius Springer. 1945. (XI + 587 S. m. 64 Abb.) RM 72,50.

Julius Grant, *Quantitative Organic Microanalysis*. 4th ed. Philadelphia: Blakiston Co. 1946. (VII + 238 S.) \$ 5,—.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

**Herbert Schou**, Dänemark, *Herstellung von Dispersionen*. Die Dispersionen werden bereitet unter Verwendung von Estern aus Fettsäuren u. einwertigen Alkoholen einerseits u. von Estern von höheren Fettsäuren u. mehrwertigen Alkoholen andererseits. Sie dienen zur Verwendung als Trennemulsionen in der Kuchenbäckerei oder als Dispersionen für kosmet. Zwecke. Z. B. erhält man unter Verwendung von 200 (Gewichtsteilen) Methyl-ester der Senfölfettsäure u. 100 Dispergiermittel, welches durch Veresterung von polymerisiertem Senföl mit einem Polyglycerin erhalten worden ist, unter Zufügung von 2700 W. bei Raumtemp. eine stabile weiße Wasser-in-Öl-Dispersion von cremartiger Beschaffenheit, die sich mit dem verwendeten Äthylester oder mit fetten Ölen bzw. Mineralölen verd. läßt. (F. P. 917 179 vom 10/11. 1945, ausg. 27/12. 1946. Dän. Prior. 30/3. 1944.) 819.5827

**Fl. Bourgeois S. A.**, Belgien, *Herstellung sehr verdünnter wäßriger Emulsionen von Wachs, Paraffin, Fett-, Harzsäuren, Kohlenwasserstoffen* mit ca. 0,1% dieser Stoffe. Man verwendet Aminoverb. oder abgebaute Albuminoide statt des bekannten Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Zusatz u. erhält so Emulsionen mit einem Minimum an verseifbaren Stoffen. (F. P. 899 797 vom 16/11. 1943, ausg. 11/6. 1945. Belg. Prior. 21/2. 1942.) 811.5827

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Antischaummittel*. Die Reaktionsprod. von Ammoniak oder seinen organ. Derivv. u. von Sulfochloriden, die man durch Sulfochlorierung von langkettigen Paraffin-KW-stoffen mit einem Kp. von ca. 200—306°, bes. Prodd. der FISCHER-TROPSCH-Synth. mit einem Kp. unter 360°, erhalten kann, also Sulfamide oder Sulfoacylamide der Paraffine oder die entsprechenden Dialkylsulfonimide sind ausgezeichnete Antischaummittel, die entweder allein oder im Gemisch mit Sulfonaten, die man durch Verseifung der obenerwähnten Sulfochloride erhält, verwendet werden können. Die Wrkg. kann gegebenenfalls verbessert werden durch Zugabe von Gemischen, die durch Oxydation von Paraffinen oder ähnlichen höheren Fraktionen von Teeröl erhalten werden können. Die Antischaummittel können zur Unterdrückung der Schaumbldg. Verwendung finden: beim Eindampfen von Zuckersäften im Vakuum, beim Aufschluß von Rohphosphat mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, beim Eindampfen von Gelatineslgg., bei der Textilveredelung, beim Färben u. Drucken u. vor allem auch bei der Herst. von Hefe aus Melassemaischem im Lüftungsverfahren. — Eine von 300—360° sd. Fraktion der FISCHER-TROPSCH-Synth. wird zu 50% sulfochloriert u. dann mit Ammoniak in ein Gemisch von Paraffinsulfamid u. -disulfimid, gelöst im überschüssigen Paraffin, übergeführt. Zur Bekämpfung der Schaumbldg. einer mit starker Belüftung durchgeführten Melassevergärung benötigt man nur 1,25—1,5 kg des erhaltenen Prod. für ca. 100 cbm Maische

in 14 Stunden. — 5 weitere Beispiele erläutern das Verfahren. (F. P. 906 819 vom 18/8. 1944, ausg. 21/2. 1946. D. Priorr. 16/9. 1941, 7/10. 1942, 17/12. 1942 u. 7/10. 1943.) 813.5829

**American Cyanamid Co., Reinigung von Flüssigkeiten.** Die Reinigung von Fl., bes. von W., durch aufeinanderfolgende Anwendung einer kationen- u. anionenakt. Adsorptionsschicht wird dadurch verbessert, daß der  $p_H$ -Wert der letzteren laufend genau geregelt wird, bei der Wasserreinigung z. B. auf 7,5. Man verwendet dazu schwach alkal. reagierende Salze, wie  $\text{NaHCO}_3$ , oder schwache Säuren, wie  $\text{CO}_2$ . Es ist ferner zweckmäßig, von jeder Sorte mehrere Schichten zu verwenden u. dazwischen eine Pufferschicht einzubauen. Zur Ausführung des Verf. wird eine besondere App. benutzt, die durch eine automat. Messung des  $p_H$ -Wertes in den anionenakt. Schichten u. ebensolche Regelung der Zugabe der entsprechenden Reagenzien gek. ist. (F. P. 913 339 vom 13/8. 1945, ausg. 4/9. 1946. A. Prior. 2/9. 1942.) 805.5829

**Rhodiaceta, Frankreich, Verfahren zum Reinigen von Filtern.** Bes. Siebfilter reinigt man dadurch, daß man sie in langsame Umdrehung versetzt u. währenddessen mit einer Fl. bespült, so daß der Filterrückstand hinreichend gewaschen u. in ein Absetzgefäß gespült wird, wo er sich von dem Flüssigkeitsstrom abscheidet. (F. P. 912 116 vom 25/4. 1944, ausg. 31/7. 1946.) 819.5831

**Rhodiaceta, Frankreich, Neue Filtergewebe für Gase,** deren Kette aus der Gruppe wenig hydrophiler Fäden beliebig gewählt wird u. z. B. aus Naturseide, Baumwolle, Celluloseäther-, Celluloseester-Kunstseide bestehen kann, wogegen die Schußfäden aus Celluloseestern oder -äthern aufgebaut sein müssen. Das Gewebe kann ein- oder beidseitig aufgeraut werden; dient als Filter für mit Generatorgas betriebene Autofahrzeuge, ist gegen Feuchtigkeit indifferent u. besitzt eine sehr gute mechan. Festigkeit. (F. P. 902 517 vom 9/8. 1944, ausg. 3/9. 1945.) 819.5847

**Ges. für Lindes Eismaschinen A. G., Deutschland, Gastrocknung.** Bei der Trocknung von Gasen mit zerfließlichen festen Körpern wird meist die entstehende konz. Lsg. zur Vortrocknung der Gase benutzt, indem man sie durch eine Pumpe im Kreislauf dem Gastroment gegenführt. Die Wrkg. dieser Vortrocknung kann erheblich gesteigert werden, wenn man die sich bildende frische hochkonz. Lsg. nicht sofort mit der bereits mehrfach benutzten verd. Lsg. mischt, sondern sie getrennt von der letzteren auf das Gas einwirken läßt. Zu diesem Zwecke läßt man sie in feinverteilter Zustände zunächst über die unteren Schichten des festen Körpers herabtropfen u. dann eine Schicht von hochporösen Füllkörpern passieren. Diese Schicht muß mindestens  $\frac{1}{2}$  m hoch sein u. auf 1 cbm scheinbares Vol. eine Oberfläche von 500 qm besitzen. Die Wrkg. dieser Vortrocknung kann durch Abkühlung der Füllkörperschicht oder des Gases unter die n. Temp. noch weiter gesteigert werden. (F. P. 896 570 vom 17/7. 1943, ausg. 26/2. 1945. D. Prior. 22/7. 1942.) 805.5847

**Friedrich August Weber, Deutschland, Anordnung von Füllkörpern in Absorptionstürmen.** Zur Erzielung einer gleichmäßigen Verteilung der Fl. in Reaktionstürmen, in denen diese herabrieselt u. mit einem aufsteigenden Gasstrom reagieren soll, werden die Füllkörper in nach der Mitte zu geneigten Schichten so angeordnet, daß der Neigungswinkel geringer ist als der natürliche Böschungswinkel, der sich beim Einschütten vom Rande aus bildet. Das Einbringen der Füllkörper in der beschriebenen Anordnung muß mit der Schaufel erfolgen. (F. P. 895 864 vom 25/6. 1943, ausg. 6/2. 1945. D. Prior. 4/5. 1942.) 805.5847

M. Rubemann, The Separation of Gases. New York: Oxford Univ. Press. 1940. (283 S. m. 148 Fig.) \$ 5,76.

K.-E. Zimens, Poröse Stoffe. Kennzeichnung, Herstellung und Eigenschaften. Göteborg: Gumpert. 1944. (178 S. m. Abb.) Gr.-8° = Chalmers Tekniska Högskolas Handlingar. Nr. 40. skr. 6.—

### III. Elektrotechnik.

**W. Jackson und J. S. A. Forsyth, Die Entwicklung von Polythenen als Hochfrequenzdielektrikum.** Nach einem Überblick über die Struktur u. die allg. physikal. u. mechan. Eigg. des Polythens werden vor allem die dielekt. Eigg. desselben behandelt. Um den an sich niedrigen Verlustwinkel von  $1,5-3 \cdot 10^{-4}$  des reinen Polythens auch prakt. ausnutzen zu können, muß die ungünstige Wrkg. von Oxydationsvorgängen während der Verarbeitung vermieden werden, was prakt. durch Zugabe von Antioxydantien geschieht. Befriedigende Ergebnisse bisher nur mit einem Stoff, der unter dem Handelsnamen *Nonoxol* D. C. P. in England bekannt ist. Versuche zeigten, daß zur Vermeidung von  $\delta$ -Verslechterungen durch die thermisch-oxydativen Veränderungen während der Verarbeitung nicht mehr als 0,1% von diesem Stoff dem Polythen beigegeben zu werden braucht. Auch Verunreinigungen u. Verdünnungszusätze des ursprünglichen



Äthylens können beträchtliche Verlustwinkelerhöhungen bedingen. In zahlreichen Diskussionsbemerkungen werden weitere Versuchsergebnisse u. prakt. dielekt. Beobachtungen an Polythen u. *Polyisobutyl*en sowie Betriebserfahrungen mit dem Antioxydans mitgeteilt. (J. Instn. electr. Engr. 92. Part. III. 23—37. 1945. Manchester, Univ., Res. Dep., Imp. Chem. Ind. Ltd.) 300.5976

W. G. Oakes und R. B. Richards, *Das dielektrische Verhalten von chlorierten Polythenen bei Radiofrequenzen*. „Alkathen 7“ (Polyäthylen mit durchschnittlicher Kettenlänge von 1300 C-Atomen) wurde in  $\text{CCl}_4$  gelöst bei 65—70° (I) u. in  $\text{CCl}_4$  suspendiert bei 30—40° (II) verschieden stark chloriert.  $\epsilon$  u.  $\text{tg } \delta$  steigen in beiden Fällen zunächst an, um von einem mittleren Chlorgehalt von ~ 30—40% an wieder abzunehmen, so daß die stark chlorierten (80%) Proben ca. die gleichen Werte wie die schwach chlorierten (2%) ergaben. Analog dazu nahm die Frequenzabhängigkeit im Bereich von  $10^5$ — $10^8$  Hz von  $\epsilon$  u.  $\text{tg } \delta$  mit dem Chlorgeh. erst zu u. dann ab. Bei gleicher Frequenz u. gleichem Chlorierungsgrad ist  $\text{tg } \delta$  bei Proben nach II nur ca. halb so groß wie bei denen nach I, auch zeigen Proben nach II gegenüber I wesentlich höhere Erweichungspunkte, die an sich mit steigendem Cl-Geh. erst abnehmen, von ca. 30% Cl ab wieder zunehmen. Zur Erklärung wird angenommen, daß die Cl-Atome bei I gleichmäßiger im Mol. verteilt sind als bei II, wo stellenweise die unveränderte kristalline Polythenkette erhalten geblieben ist u. die durch stärker Cl-substituierte Abschnitte abgelöst wird. (Trans. Faraday Soc. 42A. 197. 1946. Northwich, Imp. Chem. Ind., Res. Dep. Alkali Div.) 300.5976

A. R. Dunton, *Die Qualitätskontrolle, spezielle Prüfungsmethoden und die Verwendung von Isolierstoffen*. Unter vorwiegend technisch-industriellen Gesichtspunkten wird die laufende Qualitätsüberwachung der in der Elektrotechnik gebräuchlichen Isolierstoffe behandelt. Besonders eingehend werden diskutiert: Die Einfl. von Feuchtigkeit, abnorm hohen (+ 80 bis + 100° C) u. niedrigen Temp. (— 50° C), ferner diejenigen verschied. Chemikalien, sowie mechan. Festigkeitsproben u. Ermüdungserscheinungen. (J. Instn. electr. Engr., Part. I. 90. 463—73. Nov. 1943. Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd.) 251.5976

Harold A. Knight, *Verwendung von Magnesium für galvanische Elemente*. Überblick. Eingegangen wird bes. auf das AgCl—Mg-Element. (Materials and Methods 24. 1469—72. Dez. 1946.) 118.5984

—, *Entkeimungslampen. Versuche mit in der Luft verteilten Bakterien*. Der Bericht befaßt sich mit Unterss. von LUCKIESH u. HOLLADAY über die Entkeimung von Luft mittels Quecksilberentladungslampen. Die Lampen emittierten 11000 mW letaler Strahlungsenergie, von denen ca. 99% im Spektralgebiet um  $\lambda = 2537$  lagen; es handelte sich dabei um 30-W-Quecksilberniederdrucklampen der GENERAL ELECTRIC CO. Eine Dosis von 4,75 mW·Min./sq. ft. bei 35% relativer Feuchtigkeit wurde als ausreichend für 100%ig. Abtötung der Bakterien ermittelt. (Electrician 129. 219—22. 28/8. 1942. U. S. A. General Electric Co., Lighting Res. Labor.) 251.5988

Fides, Gesellschaft für die Verwertung und Verwaltung von gewerblichen Schutzrechten, G. m. b. H., *Chemische Reaktionen mit Hilfe von elektrischen Entladungen*. Bei chem. Rkk., die unter der Einw. von elektr. Entladungen unter Einschaltung eines Dielektrikums zur Verhinderung der Bldg. von Lichtbögen durchgeführt werden, kann der Abstand bei Anwendung ebener Elektroden höchstens 3 mm betragen. Der Abstand kann jedoch über 4 mm gesteigert u. der Stromverbrauch gesenkt werden, wenn man röhrenförmige Elektroden u. ein ebensolches Dielektrikum verwendet u. die Entladungen in Capillaren bestimmter Form vornimmt. — 3 Abbildungen. (F. P. 900 871 vom 30/12. 1943, ausg. 11/7. 1945. D. Prior. 7/11. 1942.) 805.5963

\* International Standard Electric Corp., übert. von: Archibald A. New, *Elektrisches Isoliermaterial*, bestehend aus einer Mischung von *Polystyrol* mit wenigstens 10 Gew.-% einer organ. Verb. vom Mol.-Gew. 160—190 mit F. nicht über 70° u. Kp. nicht über 240°, z. B. *Diphenylmethan*, *Dibenzylketon*, *Benzylbenzoat* oder *hydriertes Triphenylmethan*. (Can. P. 434 995, ausg. 28/5. 1946.) 801.5977

\* International Standard Electric Corp., übert. von: Archibald A. New, *Elektrisches Isoliermaterial*, bestehend aus einer Mischung von *Polystyrol* mit 1—20 Gew.-% eines symm. halogenierten, offenkettigen KW-stoffs mit Mol.-Gew. 160—200, Kp. über 220°, z. B.  $(\text{CHBrCH}_2\text{Br})_2$ ,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{J})_2$  oder  $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J})_2$ . (Can. P. 434 996, ausg. 28/5. 1946.) 811.5977

Alexander M. Georgiev, *The Electrolytic Capacitor*. New York and Toronto: Murray Hill Books, Inc.; London: Crosby Lockwood and Son. 1945. (XII + 191 S.) 15 s.

V. Paschiks, *Industrial Electric Furnaces and Appliances*. Vol. I. New York: Interscience Pub. Inc. 1945. (232 S. m. Fig.) \$ 4,90.

## IV. Wasser. Abwasser.

**Frank E. Hale, Bekämpfung von Algen.** Die Algenentw. in Staubecken usw. wird durch Behandlung mit  $\text{CuSO}_4$  in einer auf Wasserbeschaffenheit u. Temp., Art u. Menge der Organismen eingestellten Dosis wirksam bekämpft. Bei gleichzeitiger Chlorung wird die durch die Cu-Behandlung hervorgerufene Geschmacksbeeinträchtigung behoben u. die Wrkg. auf bestimmte Cu-resistente Organismen verstärkt. Angaben über die bei verschied. Organismen prakt. bewährten Zusatzmengen an  $\text{CuSO}_4$ . (Water Works Sewerage 87. Reference and Data Sect. 115—16. April 1940. New York, Dep. of Water Supply.) 230.6012

**John R. Baylis, Wasseraufbereitung zur Verhinderung von Korrosion.** Bei  $\text{pH}$ -Werten über 8,0 geht aus Leitungen prakt. kein Fe u. Zn in Lösung. Die durch Korrosion hervorgerufenen Rostknollen u. Inkrustationen mindern die Ergiebigkeit der Leitungen u. erfordern höheren Pumpendruck u. damit höhere Aufwendungen als eine Aufbereitung des Wassers. Die Entsäuerung soll nicht nur bis zum Verschwinden von Rosttrübungen, sondern bis zur Einstellung des  $\text{CaCO}_3$ -Gleichgewichtes getrieben werden, wobei bei W. mit sehr geringer Carbonathärte unter 1,7° Deutscher Härte anfänglich eine geringe Übersättigung zur Ausbildg. von Schutzschichten notwendig ist. (Water Works Sewerage 87. Reference and Data Sect. 100—01. April 1940. Chicago, Ill., Bureau of Engineering.) 230.6012

**Owen Rice, Verhinderung von Korrosion und Stabilisierung durch Schwellenbehandlung.** Die Zugabe von 1—2 mg/Liter Na-Hexametaphosphat zu hartem oder enthärtetem W. verhindert die Ausscheidung von  $\text{CaCO}_3$  u. mindert die Korrosion im Rohrnetz; diese Wrkg. beruht auf der Adsorption des Hexametaphosphats an die  $\text{CaCO}_3$ -Kristallisationskeime u. der Ausbildg. eines Films auf der Metalloberfläche. Dabei kann ohne Gefahr der Inkrustierung von Filtersand u. Leitungen ein höherer  $\text{pH}$ -Wert gehalten werden, jedoch tritt die Korrosionsschutzwrkg. auch bei  $\text{pH}$ -Werten bis zu 6,0 ein. (Water Works Sewerage 87. Reference and Data Sect. 103—04. April 1940. Pittsburgh, Pa., Hall Laborr., Inc.) 230.6012

**E. A. Sigworth, Aktivkohle zur Geschmacks- und Geruchsschönung.** Zur geschmacklichen Schönung des Trinkwassers wird Pulverkohle in Mengen von 2,4—6,0 g/cbm fast allg. verwendet. Der Zusatz erfolgt zumeist vor oder im Laufe der Flockung, in der Regel mit Hilfe von Trockendosiermaschinen. (Water Works Sewerage 87. Reference and Data Sect. 114. April 1940. New York, Industrial Chemical Sales Div.) 230.6012

**H. Violle und R. Seigneurin, Zwei einfache Verfahren zur behelfsmäßigen Entkeimung von Trinkwässern.** Die beiden Methoden zur behelfsmäßigen Entkeimung kleiner Trinkwassermengen beruhen auf der oligodynam. Wrkg. kleiner Mengen  $\text{KMnO}_4$  (I) in stark saurem Medium u. machen eine Filterung nach der Entkeimung entbehrlich. Man setzt zu 1 Liter W. eine Komprette aus 1,5 g Citronensäure (II) u. 1 mg I mit 0,5 g Lactose (III); die zuerst auftretende Rosafärbung geht nach 10 Min. in Gelbbraun über u. verschwindet nach 15 Minuten. Wenn das W. farblos u. durchsichtig geworden ist, setzt man zur Abstumpfung der auf  $\text{pH}$  4,2 gesteigerten Acidität eine zweite Komprette aus 2 g  $\text{NaHCO}_3$  u. 0,25 g III zu. Wahlweise setzt man zu 1 Liter W. eine Komprette aus 1 mg I, 20 mg II, 20 mg KJ, 10 mg  $\text{NaJO}_3$  u. 150 mg III zu. Einwirkungsdauer 20 Minuten. Die Entkeimung ist bis zu 12 bzw. 1 Milliarde B. coli vollständig. (Presse méd. 50, 150—51. 11/14. 2. 1942. Marseille, Fac. de Méd.) 230.6012

**Karl Viehl, Der Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die biologische Abwasserreinigung.** Von drei unter sonst gleichen Bedingungen, aber mit im Mittel 1,5 bzw. 12,0 u. 33,0 mg/Liter  $\text{O}_2$ -Geh. betriebenen Belebtschlammanlagen ergab die Anlage mit mittlerem  $\text{O}_2$ -Geh. die beste Wrkg. u. die niedrigste Keimzahl im Ablauf. Die Nitrifikationsgeschwindigkeit geht bei hohem  $\text{O}_2$ -Geh. stark zurück. Der Belebtschlamm der drei Anlagen war im Ciliatengeh. wenig verschied., Mastigophoren waren nur bei niedrigem  $\text{O}_2$ -Geh. vorhanden. Der Schlamm der ersten Anlage war ganz mit Sphärotilusfäden durchsetzt, sehr locker u. schwer absetzbar, bei mittlerem  $\text{O}_2$ -Geh. war auch viel Sphärotilus vorhanden, aber nicht in so sperriger Struktur, der Schlamm der Anlage mit höchstem  $\text{O}_2$ -Geh. enthielt nur sehr wenig Sphärotilus u. hatte hohen Trockensubstanzgehalt. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. II 104. 161—68. 10/10. 1941. Leipzig, Stadtentwässerung.) 230.6042

**E. T. Killam, Schlammverbrennung. Übersicht über die neuzeitliche Entwicklung und den Stand der Praxis.** Unter Ausnutzung der bei Verbrennung von Müll u. Abfall anfallenden Überschuwärme für die Vortrocknung von Schlamm u. Siebrückständen kann auch Abwasserschlamm in Öfen mit bis zu 12 übereinanderliegenden Herden (Erstanlage



Dearborn, größte Anlage Detroit) oder nach dem zweistufigen Verf. (Chicago) unter Vortrocknung des mit Trockenschlamm gemischten Klärschlammes usw. durch heiße Gase auf 10% Wassergeh. u. anschließende Verbrennung wirtschaftlich verbrannt werden. Nach bisherigen Beobachtungen schwankt der Geh. des Schlammes an brennbarer Substanz zwischen 30 u. 80% der Trockensubstanz, so daß auch der Heizwert stark wechselt. (Water Works Sewerage 87. Reference and Data Sect. 183—84. April 1940. New York.) 230.6042

Henkel & Co., G. m. b. H., Deutschland, *Wasserenthärtung*. Das bei der Wasserenthärtung durch Alkalicarbonate meist als Krystallkeim zugesetzte feinverteilte CaCO<sub>3</sub> wird nicht wie bisher aus lösl. Ca-Salzen u. Alkalicarbonaten hergestellt, sondern durch Ausfällung aus Ca(OH)<sub>2</sub> mit Alkalicarbonaten. Der hierbei erhaltene Nd. ist bes. in bezug auf die Geschwindigkeit der Wasserenthärtungsrk. wirksamer als das auf andere Weise ausgefällte oder das feingemahlene natürliche CaCO<sub>3</sub> (Calcit, Dolomit, Marmor). Man suspendiert hierzu z. B. 56 (Gewichtsteile) gelöschten Kalk in 500 W. u. setzt eine Lsg. von 106 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 500 W. zu. Nach halbst. Rühren läßt man absetzen, dekantiert, filtriert, wäscht den Nd. aus u. trocknet ihn bei 100—150°. (F. P. 903 345 vom 13/4. 1944, ausg. 29/9. 1945. D. Prior. 20/5. 1942.) 805.6021

## V. Anorganische Industrie.

A. Treffler, *Die Herstellung von Ferrosulfat. Beschreibung der technischen Methoden*. Beschreibung der Herst. von Ferrosulfat durch Auflösen von Eisen in Schwefelsäure u. Krystallisation aus der Lsg. mit besonderer Berücksichtigung der Reinheitsanforderungen an die Rohstoffe u. der Maßnahmen zur Verhinderung der Oxydation während der Herst. bzw. zur Stabilisierung der Zweiwertigkeit des Eisens im Fertigprodukt. (Chem. Trade J. chem. Engr. 114. 506—08. 12/5. 1944. Detroit, Mich., Cadillac Oil Co.) 212.6140

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, *Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff*. Um die Zusammenballung der beim CLAUSschen Verf. der Herst. von S aus H<sub>2</sub>S benutzten Katalysatoren aus Baurit, Pyrit, Zement usw. zu verhindern, wird das zur Verbrennung bestimmte Gasgemisch aus H<sub>2</sub>S u. O<sub>2</sub> oder Luft in der berechneten Menge zuvor kurz durch eine Schicht von zerkleinertem, feuerfestem Material aus Silicaten oder Metalloxyden geleitet. Dasselbe wird zweckmäßig durch Zusatz von Oxyden der Metalle der 5.—8. Gruppe des Period. Syst., z. B. durch Zugabe von Ni- u. Mo-Oxyden aktiviert. Die Wrkg. dieser Vorbehandlung ist wahrscheinlich auf eine Rk. der im H<sub>2</sub>S meist enthaltenen Spuren von NH<sub>3</sub> u. HCN zurückzuführen, außerdem auf die Entfernung von Verunreinigungen unbekannter Natur durch die Vorbehandlung, da auch NH<sub>3</sub>- u. HCN-freier H<sub>2</sub>S sich ebenso verhält. Die Vorbehandlung kann auch mit H<sub>2</sub>S durchgeführt werden, der schon zum Teil zu S oder SO<sub>2</sub> verbrannt worden ist, u. wird dann bei Temp. zwischen 600 u. 1500°, vorzugsweise zwischen 800 u. 1100°, ausgeführt. (F. P. 896 303 vom 10/7. 1943, ausg. 19/2. 1945. D. Prior. 7/5. 1942.) 805.6087

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, *Gleichzeitige Gewinnung von Schwefel und Schwefeldioxyd aus Pyrit*. In einem Spezialdrehrohrföfen wird der Pyrit so verbrannt, daß nur 1/3 des darin vorkommenden S als elementarer S abgeschieden wird u. der Rest als SO<sub>2</sub>. Dies wird hauptsächlich dadurch erreicht, daß über die ganze Länge des Ofens Verbrennungsluft eingeführt u. der heißeste Teil außerdem gekühlt wird. Hierzu verwendet man vorzugsweise Röstgase aus vorhergehenden Röstungen, die nur SO<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> u. möglichst wenig O<sub>2</sub> u. S enthalten. Außerdem muß der Ofen fest geschlossen sein u. der feinpulverige Pyrit zur Vermeidung des Zusammenbackens durch eine besondere Hilfsvorr. im Innern des Ofens dauernd durchgerührt werden. Zur Verhinderung der Bldg. von H<sub>2</sub>S müssen der Pyrit u. die eingeführten Gase möglichst trocken sein. Geringe Mengen von H<sub>2</sub>S, die trotzdem entstanden sind, werden durch Zumischung von Luft zu den austretenden Röstgasen verbrannt. (F. P. 907 654 vom 2/10. 1942, ausg. 19/3. 1946. D. Prior. 5/11. 1940.) 805.6087

Georges Antoine Tabourin, Algier, *Gewinnung von Schwefeldioxyd und Natriumhydroxyd aus natürlichen Sulfaten*. Die im Süden der Provinz Oran (Algerien), bes. bei Mecheria, im Tell von Oran, in der Ebene von Mina u. im Schott El Chergui oberflächlich auftretenden Sulfate sind so rein, daß sich daraus durch Erhitzen auf 900—1000° in einem Drehrohrföfen mit SiO<sub>2</sub> SO<sub>2</sub> von genügender Reinheit für die unmittelbare Herst. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach dem Kontaktverf. gewinnen läßt. Zur Erleichterung der Rk. setzt man hierbei etwas Koks u. Wasserdampf zu u. läßt die Flammen nicht in Richtung des Rohrs, sondern tangential zur Rohrwand brennen. Der Rückstand wird in W. gelöst u. die entstehende Lsg. von Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> mit Kalkmilch gemischt, wobei CaSiO<sub>3</sub> ausfällt u. eine NaOH-

Lsg. entsteht. Das erstere wird zur Zementherst. weiterverwendet. Das natürliche Sulfat wird z. B. mit der Hälfte seines Gewichts an reinem Sand u. 10% Koks geglüht, wobei alle Bestandteile fein pulverisiert sein müssen. (F. P. 910 956 vom 28/8. 1942, ausg. 25/6. 1946.) 805.6087

\* **Turno Roversi, Vanadiumkatalysator für die Herstellung von Schwefelsäure.** Unter ständigem Rühren gießt man in eine Mischapp., die eine kalte, wss.  $\text{KHSO}_4$ -Lsg. enthält, geschmolzenes  $\text{V}_2\text{O}_5$  ein u. gibt nach u. nach immer weiterrührend  $\text{SiO}_2$ -reiche Kieselgur hinzu, granuliert u. erhitzt 1 Stde. auf  $500\text{--}600^\circ$ . (It. P. 412 860, ausg. 23/2. 1946.) 813.6089

**Bozel-Malétra, Société Industrielle des Produits Chimiques, Frankreich, Entfernung von Arsen aus Bleikammerschwefelsäure.** Man leitet in die Säure gasförmige  $\text{SO}_2$  ein u. red. es darin elektrolyt. zu  $\text{H}_2\text{S}$ , so daß  $\text{As}_2\text{S}_3$  ausgefällt wird. Die Menge des  $\text{SO}_2$  muß etwas höher sein, als sie zu den Rkk.  $\text{SO}_2 + 6 \text{H} = \text{H}_2\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{As}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$  nötig ist, man kann einen Überschuß bis zur 10fachen Menge anwenden; der H rührt aus der elektrolyt. Zers. des vorhandenen W. her. Die Rk. verläuft quantitativ, wenn der As-Geh. 0,1 g im Liter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beträgt; ist er höher, so bringt man ihn mit As-freier Säure auf diesen Wert; ist er niedriger, so gibt man Säure mit höherem As-Geh. zu. Die Elektrolyse wird mit 4–5 V Spannung, einer Anodenstromdichte von 10 Amp/qdm, einer Kathodenstromdichte von 1 Amp/qdm u. einer Temp. von  $40^\circ$  an Pb-Elektroden durchgeführt. Bei höherer Temp. löst sich zuviel  $\text{As}_2\text{S}_3$  in der Säure, bei niedrigerer Temp. bildet sich Perschwefelsäure. (F. P. 894 628 vom 9/2. 1943, ausg. 29/12. 1944.) 805.6089

\* **Consolidated Mining & Smelting Co. of Canada, Ltd.,** übert. von: **Robert B. MacMullin, Entfernens von Chlor aus Gasgemischen.** Zu Cl, HCl u. Luft enthaltenden Gasgemischen gibt man KW-stoff-Gase u. erhitzt auf  $1200^\circ$ , um den  $\text{O}_2$  in  $\text{CO}_2$  u. W. u. das Cl in HCl überzuführen. Es wird dann gekühlt, um W. u. einen Teil des HCl zu kondensieren, u. schließlich gewaschen, um den Rest des HCl wiederzugewinnen. Die zur Durchführung des Verfahrens erforderliche App. wird beschrieben. (Can. P. 434 343, ausg. 23/4. 1946.) 813.6095

\* **Mo och Domsjö Aktiebolag, Chlordioxyd** erhält man durch Behandeln eines Chlorats, z. B.  $\text{NaClO}_3$ , mit einem gasförmigen Reduktionsmittel, wie  $\text{SO}_2$ . Die Rk. wird bei  $10\text{--}40^\circ$  u. in einer wss. Lsg. ausgeführt, die vorher mit einer starken Säure, aber nicht mit Halogensäuren, angesäuert worden ist. Die Konz. der Säure in der Lsg. soll mindestens 2n, am besten 7–8n sein. (E. P. 577 054, ausg. 2/5. 1946.) 813.6095

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, Herstellung von Chlordioxyd.** Zur Unterdrückung von Nebenrkk. bei der Herst. von  $\text{ClO}_2$  aus Chloraten u.  $\text{SO}_2$  in wss. Lsg. nach der Gleichung  $2 \text{ClO}_3' + \text{SO}_2 = 2 \text{ClO}_2 + \text{SO}_4''$  setzt man den Lsgg. vor Einleiten des  $\text{SO}_2$  eine unter den Reaktionsbedingungen nicht oxydierbare u. nicht reduzierbare Säure, z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , zu. Hierdurch wird die Bldg. von  $\text{Cl}_2$ , HCl u. Sulfaten weitgehend verhindert, außerdem wird dadurch der Eintritt der Rk. beschleunigt. Nachdem die gesamte in der Lsg. vorhandene Chloratmenge verbraucht ist, kann man dieselbe Lsg. durch Zugabe von Chlorat mehrere Male wiederbenutzen. Wenn sich dann zuviel Sulfat u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  darin angesammelt hat, so kann das erstere durch Abkühlung u. die Säure durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder NaOH in berechneten Mengen bis zur gewünschten Konz. ausgefällt werden. Unter den Konz., wie sie im Reaktionsgemisch vorhanden sind, bildet sich dann ein Nd. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaHSO}_4$ , der durch Zentrifugieren oder Filtrieren entfernt wird. Die Zus. des Nd. sowie die Konz. von Ausgangslsgg. u. Reaktionsgemisch können jedoch weitgehend variiert werden, z. B. auch in der Weise, daß man nur einen Teil des letzteren wiederverwendet. (F. P. 896 120 vom 2/7. 1943, ausg. 13/2. 1945. D. Priorr. 14/11. 1941 u. 13/12. 1941.) 805.6095

\* **Mathieson Alkali Works,** übert. von: **Clifford A. Hampel u. Edward C. Soule, Chlordioxyd.** Man gibt das Chlorat eines Alkali- oder Erdalkalimetalls u. ein organ. wasserlös. Reduktionsmittel in eine große Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . So trägt man z. B. eine Lsg. von 75 (Teilen)  $\text{NaClO}_3$ , 4,3  $\text{CH}_2\text{O}$  u. 136  $\text{H}_2\text{O}$  in 2160 86%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein u. leitet dabei Luft durch das Gemisch, um das entstandene  $\text{ClO}_2$  abzutreiben. Ca. 90% des red. Chlorats werden in  $\text{ClO}_2$  umgewandelt. (Can. P. 434 213, ausg. 16/4. 1946.) 813.6095

**Mo och Domsjö Aktiebolag, Schweden, Verfahren zur Durchführung einer chemischen Reaktion zwischen einem Gas und einer Flüssigkeit oder einer in einer Flüssigkeit gelösten Substanz,** bes. zur Herst. von *Chlorperoxyd* aus einer wss. Lsg. eines Chlorats durch Einw. von  $\text{SO}_2$ . Dabei wird die Fl. mit einem inerten Gas, z. B. mit Luft oder Stickstoff, gemischt u. z. B. unter Verwendung einer Strahlpumpe, z. B. einer Mammutpumpe, mit



dem reaktionsfähigen Gas in innige Durchmischung u. in feine Verteilung gebracht. Das inerte Gas kann auch mit dem Reaktionsgas gemischt sein. Z. B. benutzt man das aus einem Pyritrösten kommende Gasgemisch u. bringt dieses mit einer wss. Lsg. von *Na-Chlorat*, welche im Liter ca. 7,5 Mol  $H_2SO_4$  enthält, zusammen. Dabei entsteht *Chlorperoxyd*, welches in einem Skrubber mit W. absorbiert wird. — Zeichnung. (F. P. 912 672 vom 16/5. 1945, ausg. 16/8. 1946.) 808.6095

\* Alan R. Powell, *Oxydation von Ammoniak zu Stickstoffoxyden*. Stickstoffoxyde erhält man durch Überleiten einer Mischung von Luft u.  $NH_3$  über einen Katalysator, der aus einer Legierung besteht, die 80 (%) Pt, 10 Pd u. 10 Rh enthält. (E. P. 570 071, ausg. 21/6. 1945.) 813.6097

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, *Oxydation von NO zu NO<sub>2</sub>*. Die Umwandlung von NO zu  $NO_2$  im Gasgemisch der  $NH_3$ -Verbrennung, die entweder mit verd.  $HNO_3$  bei hohen Temp. oder mit konz.  $HNO_3$  bei n. Temp. ausgeführt wird, kann auch mit niedrigkonz.  $HNO_3$  u. bei n. Temp. erfolgen, wenn man ihr Salze, bes. *Nitrate*, zusetzt. Es können auch Chloride, Sulfate u. Phosphate dazu verwendet werden. Es ist vorteilhaft, die Oxydation in mehreren Stufen auszuführen, indem man z. B. erst mit reiner  $HNO_3$  beginnt u. später  $HNO_3$  + Salzlsg. einwirken läßt. Man leitet z. B. die Gase der  $NH_3$ -Verbrennung mit 150° von unten in einen Reaktionssturm ein, in dem sie mit einer Lsg. berieselt werden, die 34%  $HNO_3$  u. 29%  $Ca(NO_3)_2$  enthält u. eine Temp. von 30° hat. Beim Eintritt in den Reaktionsraum hat dann das Gasgemisch einen  $NO_2$ -Geh., der 390 g  $HNO_3$  im cbm entspricht, beim Austritt einen  $NO_2$ -Geh. entsprechend 700 g  $HNO_3$ , ohne den  $Ca(NO_3)_2$ -Zusatz im letzteren Falle nur eine  $NO_2$ -Konz., die 430 g  $HNO_3$  im cbm ergibt. (F. P. 896 701 vom 23/7. 1943, ausg. 1/3. 1945. D. Prior. 29/4. 1942.) 805.6097

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, *Die Abscheidung von Wasser aus dem Gasgemisch der Ammoniakverbrennung* erfolgte bisher durch Oberflächenkondensatoren. Eine schärfere Trennung der beiden Komponenten W. u. Stickoxyde läßt sich jedoch durch direkte Abkühlung des Gasgemisches durch feinverteiltes W. oder durch Salzlsgg. erreichen, so daß die Kühllsg. nicht mehr als 0,1%  $NHO_3$  enthält. Außerdem wird dadurch der Kühlwasserverbrauch erheblich herabgesetzt. Als wasserabsorbierende Salzlsgg. verwendet man solche, deren Dampfdruck niedriger als der des W. bei der gleichen Temp. ist, z. B. Lsgg. von  $CaCl_2$  oder Nitraten u. Nitriten von Alkalien oder Erdalkalien. Die Verwendung von Nitraten hat den Vorteil, daß die beim Verf. erfolgende Verdünnung durch Neutralisation der absorbierten Stickoxyde zum Teil wieder ausgeglichen werden kann. Die Absorption des W. kann in mehreren Stufen oder kontinuierlich ausgeführt werden. Die dazu nötigen Gefäße brauchen nicht aus rostfreiem Stahl zu sein, es genügen dazu eiserne Gefäße mit Füllkörpern. (F. P. 896 732 vom 24/7. 1943, ausg. 1/3. 1945. D. Priorr. 24/7. 1940 u. 18/1. 1941.) 805.6097

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Herstellung von Alkalipercarbonaten*. Man läßt bei n. Temp. Lsgg. von *Alkalibicarbonaten* u.  $H_2O_2$  miteinander reagieren u. fällt das entstehende Percarbonat durch Zusatz geringer Mengen von *Diphenylguanidin* aus. Für die Ausbeute ist es günstig, wenn das Reaktionsgemisch gekühlt wird, so daß seine Temp. trotz der entwickelten Reaktionswärme nicht über 20° steigt; die günstigste Temp. ist 10—15°. Die Menge des anzuwendenden Diphenylguanidins beträgt 20—60 Gewichtsteile auf 1 Million Teile des theoret. entstehenden Percarbonats. Außerdem ist es vorteilhaft, wenn dessen Ausfällung in Ggw. von Stabilisatoren, wie *Gummi arabicum*, wasserlös. *Mg-Salze* u. *Na-Silicat*, erfolgt. (F. P. 915 091 vom 26/9. 1945, ausg. 8/7. 1946. E. Priorr. 23/4. 1943 u. 25/10. 1946.) 805.6117

\* G. I. Mikulin, *Behandlung von schwachen Sodalaugen*. Heiße schwache Sodalaugen beim SOLVAY-Verf. dienen als Waschfl. im Carbonisiergefäß u. zum Ablösen trockener Sodareste, die sich an den Wänden der Trockner befinden. Die Lauge kann mehrere Male zu erneuter Behandlung zurückgeführt u. so konz. werden. (Russ. P. 67 264, ausg. 31/10. 1946.) 813.6125

\* Nordisk Lettmetall A/S, übert. von: Henry Johnson, *Aluminiumoxyd*.  $Al_2O_3$  wird aus sauren Al enthaltenden Lsgg. in der Weise ausgefällt, daß das ausfallende Mittel immer im Überschuß vorhanden ist. So kann z. B. die saure Lsg. zu einer Suspension von Kalksteinpulver in W. gegeben werden. Der Nd. ist leicht filtrierbar. (N. P. 69 967, ausg. 4/2. 1946.) 813.6135

\* Nordisk Lettmetall A/S, *Aluminiumoxyd*.  $Al_2O_3$  wird aus sauren, Al-Salze enthaltenden Lsgg. durch Ausfällung mit  $CaCO_3$  in der Weise gewonnen, daß bei einem pH-Wert über 4 u. einer Temp. unter 80° gearbeitet wird. (N. P. 70 332, ausg. 29/4. 1946.) 813.6135

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Entfernung von Kieselsäure aus Aluminatlösungen*. Durch die bekannten Verf. zur Entfernung von  $\text{SiO}_2$  aus Aluminatlsgg., die in Erhitzung unter Druck u. Zugabe von Zn-, Ba- u. Mg-Verbb. sowie von Phosphaten bestehen, kann der Geh. an  $\text{SiO}_2$  [bezogen auf gelöstes  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ] nur auf 0,15—0,25% herabgedrückt werden. Eine Herabsetzung auf weniger als 0,1% kann durch Verwendung von „akt.“ MgO oder bas.  $\text{MgCO}_3$  mit großer Oberfläche erreicht werden. Diese Verbb. können auf verschied. Weise hergestellt werden, indem man z. B. aus Mg-Salz-Lsgg. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $\text{MgCO}_3$  ausfällt oder in Suspensionen von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bei  $50^\circ$   $\text{CO}_2$  einleitet oder  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  erhitzt, oder  $\text{MgCO}_3$  bei  $600^\circ$  glüht, bis es sich unter Erhaltung der nadelförmigen Krystallform in MgO verwandelt hat. Die Zugabe zur Aluminatlsg. erfolgt nach Beginn der Erhitzung, durch die schon allein ein großer Teil von  $\text{SiO}_2$  ausgefällt wird, man verwendet 3 Mol MgO auf 1 Mol  $\text{SiO}_2$  u. erhitzt auf 150 bis  $160^\circ$  Mg-Verbb., die nicht nach dem obigen Verf. „aktiviert“ worden sind, geben diese Wrkg. nicht. (F. P. 897 599 vom 30/8. 1943. ausg. 26/3. 1945. D. Prior. 13/2. 1940 u. 28/3. 1942.) 805.6135

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

George L. Kalousek, *Untersuchungen über das System  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$* . Kritik an den Arbeiten von JONES (J. physic. Chem. 48. [1944.] 34. 356. 395). In dem für die Zementindustrie wichtigen Syst.  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$  wurde die Wrkg. von 1% KOH bzw. 1% NaOH a's 5. Komponente untersucht. In Ggw. von 1% KOH bzw. NaOH ist die Komponente  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  die einzige stabile Sulfatverbindung. Ferner treten noch metastabile Phasen auf. Daneben wird als stabile Phase  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  angegeben. Vf. konnte in Ggw. von 0,0—0,5n NaOH die letzte Verbb. niemals nachweisen. (J. physic. Chem. 49. 405—07. Juli 1945. Toledo, O., Owens-Illinois Glass Comp.) 333.(23)

R. Floyd Farris, *Einfluß von Temperatur und Druck auf die Fließeigenschaften von Zementschlammern*. Es ist bekannt, daß Temperaturerhöhung das Anziehen u. Abbinden von Zement beschleunigt, über den Einfl. des Druckes liegen keine Messungen vor. Wegen der Kontraktion beim Abbinden war eine Beschleunigung durch Druckerhöhung zu erwarten. — Vf. konstruiert ein bis zu ca. 400 at,  $120^\circ$  brauchbares Konsistometer u. stellt fest, daß Druckerhöhung das Anziehen u. Abbinden sehr stark beschleunigt, Erhöhung der Temp. wirkt zusätzlich im gleichen Sinne. Bei 350 at,  $80^\circ$  erstarren die meisten Zemente zu rasch, um vorschrittmaßig in tiefe Bohrungen eingebracht werden zu können. Bei 350 at,  $105^\circ$  erstarren alle Zemente sofort über die Beweglichkeitsgrenze. Bewegung nach Einsetzen des Anziehens unter Druck ist für die Festigkeit von Nachteil. — Als Maß für die für die Verarbeitung zur Verfügung stehende Zeit sollte nicht der Anstieg bis zu einer vereinbarten Viscosität benutzt werden, sondern der Punkt der Konsistenz-Zeitkurve, bei dem das rasche Abbinden beginnt. (Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 142. 117—30. 1941.) 124.6252

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, *Emailmischung*. Zur Erhöhung der Unlöslichkeit von *Titanioxyd* in den üblichen Mischungen zur Herst. von Email u. zur Erhöhung ihrer Opazität setzt man den Mischungen, die wenig oder kein Bor enthalten, Zn-, Erdalkali u. F-Verbb. zu. Eine erfindungsgemäße Mischung besteht z. B. aus 11,2%  $\text{TiO}_2$ , 8,0% NaF, 6,5% Flußspat, 13,5% ZnO, 12,0%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2,3%  $\text{KNO}_3$ , 27% pulverisiertem Quarz, 8,5% pulverisiertem Feldspat u. 11,4% Na-Ti-Silicat. Sie wird bei  $800-850^\circ$  gesintert u. hat einen F. von  $1100-1200^\circ$ . Sie zeigt auch beim Auftragen in einer einzigen Schicht von n. Dicke eine genügende Deckkraft. (F. P. 904 870 vom 5/6. 1944. ausg. 19/11. 1945. D. Prior. 12/3. 1943.) 805.6175

Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, vormals Roessler, Frankfurt a. Main, *Emailzusätze*. Zur Herst. von festhaftenden Grundemails können die bisher zur Erzielung hoher Haft- u. Schlagfestigkeit angewandten Zusätze von Co-, Ni- u. Mo-Oxyden ganz oder teilweise durch Gemische aus  $\text{As}_2\text{S}_3$  oder  $\text{As}_2\text{S}_5$  mit Sb-Verbb. ersetzt werden. Ihre Menge soll höchstens 1%, vorzugsweise bis  $\frac{1}{2}\%$ , der Emailmasse betragen, das Mengenverhältnis zwischen As- u. Sb-Verbb. 1:1 bis 1:2. Der Zusatz kann während des Mahlens oder des Schmelzens des Emails erfolgen. Wegen der vollständigen Löslichkeit der As-Sulfide in der Emailmasse findet auch beim Zusatz im Schmelzfluß keine Sublimation statt. Vorteilhaft für das Verf. ist es ferner, wenn man statt freier  $\text{SiO}_2$  natürliche Silicate wie Feldspat, Kaolin usw. zugibt. Man schm. z. B. zusammen: 42,0% Quarz, 30,2% Soda, 1,8%  $\text{NaNO}_3$ , 13,8% Boraxersatz A 303, 4,0% Flußspat, 13,8%  $\text{BaCO}_3$  u. 1,5% Antimonoxyd, dann werden noch 10% Ton, 40% Wasserglas, 0,5%  $\text{As}_2\text{S}_3$  u. 1% Antimonsulfat zugesetzt. (F. P. 891 445 vom 23/2. 1943. ausg. 7/3. 1944. D. Prior. 24/2. 1943.) 805.6175



\* N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, übert. von: M. J. Druyvesteyn und N. Warmoltz, *Herstellung von Glas*. Das Glas wird in Kontakt mit dem Dampf eines Alkali- oder Erdalkalimetalls, von Be, Mg oder Al gebracht u. soweit erhitzt, daß das Metall sich auf dem Glas niederschlägt u. danach oxydiert werden kann. — Ein Glaskolben, bestehend aus 60(%)  $\text{SiO}_2$ , 20  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10  $\text{CaO}$  u. 10  $\text{B}_2\text{O}_3$ , wird evakuiert, auf 400° erhitzt u. Na-Dampf darüber geleitet. Danach wird das niedergeschlagene Na-Metall bei 550° oxydiert u. die O-Atmosphäre in der Wärme entfernt. (Holl. P. 52 387, ausg. 15/5. 1942.) 803.6211

\* Radio Corp. of America, *Reflexionsminderung auf Glas oder anderen lichtbrechenden Materialien*. Das opt. Element hat eine lichtbrechende Oberfläche u. einen reflexionsmindernden Überzug von einer Stärke von maximal  $\frac{1}{4}$  Wellenlänge des Lichtes, für dessen Reflexionsverminderung er bestimmt ist. Der Überzug wird durch Verdampfen von einer Mischung von  $\text{CaF}_2$  u.  $\text{AlF}_3$  hergestellt. (E. P. 557 647, ausg. 30/11. 1943.) 803.6211

\* Radio Corp. of America, *Reflexionsreduzierende Schichten auf Glas*. Die Bldg. dieser Schichten erfolgt durch Einw. verd. HF-Dämpfe. (E. P. 558 098, ausg. 21/12. 1943.) 803.6211

\* Alfred H. G. Berry, *Hydraulischer Zement*. Die wasserabweisenden Eigg. des Zementes werden bei der Herst. durch Hinzufügen einer Mischung von Gips oder chem. gleich wirkenden Stoffen u. einer Tannin u. ein Verteilungsmittel enthaltenden Mischung verbessert. (E. P. 557 562, ausg. 25/11. 1943.) 803.6231

\* Semtex Ltd., übert. von: Francis G. Mottershaw, Leslie H. Griffiths und Peter H. Robin, *Mischungen aus hydraulischem Zement, vulkanisiertem Öl und Harz*. Selbsterhärtende, zementartige Prodd. werden durch Vermischen eines hydraul. Zementes mit einer wss. Dispersion aus vulkanisiertem Öl u. Harz in inniger Verbindung hergestellt. Die Dispersion wird zubereitet durch Auflösl. eines öllösl. Harzes (z. B. Phenol- $\text{CH}_2\text{O}$ - oder Cumaronharz) in einem vulkanisierbaren Öl (z. B. Leinöl oder entwässertes Ricinusöl). Die erhaltene M. wird in einem wss. Medium unter Zugabe von Vulkanisierungsmitteln für das Öl in der Dispersion dispergiert. Es folgt sodann die Vulkanisierung des Öles. (E. P. 571 832, ausg. 11/9. 1945.) 800.6231

Jean Mereier, Frankreich, *Baustoff*. Als Ersatz für Ziegelsteine wird ein Gemisch aus 60% Ton u. 30% Holzbearbeitungsabfällen, wie Hobelspäne, verwendet, das durch Einlage von Stäbchen (Material nicht angegeben) verstärkt wird, die 4% seines Gewichtes ausmachen. Das Material soll ein bes. guter Isolierstoff sein. (F. P. 895 343 von 23/2. 1943, ausg. 22/1. 1945.) 805.6237

## VII. Agrikulturrehemie. Schädlingsbekämpfung.

H. Burgevin, *Der Stickstoffdüngermangel. Einige Mittel zur Wirkungssteigerung*. Genannt werden als N-Sparmaßnahmen die Verwendung von Mischdüngern auf organ. Basis, verstärkter Anbau von Gründüngungspflanzen, vor allem Leguminosen u. Pflanzen-einzeldüngung. (Rev. Agriculteurs France 74. 166—67. Aug. 1942.) 182.6284

W. H. MacIntire, W. M. Shaw, Brooks Robinson und J. B. Young, *Kalifesterlegung von jährlichen Gaben von Chlorid, Sulfat und Nitrat, beeinflusst durch Kalkstein und Dolomit*. Als Versuchsböden dienten 3 typ. Tennesseeböden (ein ansäuriger feinsandiger Lehm, ein ansäuriger Schlammlehm u. ein schwach alkal. Schlammlehm, ungekalkt bzw. mit Kalkstein oder Dolomit versetzt), als Versuchsdünger dienten  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  u.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Gesamt- $\text{K}_2\text{O}$ -Gabe in allen Fällen 2,904 lbs., Gesamt- $\text{CaO}$ -Gabe als Kalkstein oder Dolomit 1 t  $\text{CaO} = 3,570$  lbs./acre. Die Verss. liefen über 10 Jahre u. wurden lysimetr. kontrolliert. Die Höchstfestlegung betrug 97,3%, die Hauptaufnahme fand in den 3 ersten Jahren statt. Auf den sauren Böden war die Aufnahme von Chlorid u. Nitrat prakt. gleich, bei Sulfat erheblich geringer. Sie steigt bei Kalkstein- u. Dolomitgabe, wobei Kalkstein besser wirkte. Erhöhung der  $\text{K}_2\text{O}$ -Gabe führte zu keinem weiteren Basenaustausch bei  $\text{CaO}$ , zu gering erhöhtem  $\text{MgO}$ -Austausch aus Dolomit. (Soil Sci. 55. 321 bis 332. April 1943. Tennessee, Univ., Agric. Exp. Stat.) 182.6300

J. C. F. Tedrow und W. S. Gillam, *Basenaustauschfähigkeit organischer und anorganischer Fraktionen von Podsolbodenprofilen*. Vff. bestimmten die Basenaustauschfähigkeit (I) von 5 verschied. Schichten ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ , C) von 6 Podsolböden, getrennt nach den organ. u. anorgan. Fraktionen der Proben. Hierbei ergaben sich merkliche Unterschiede in der Gesamtaustauschfähigkeit, desgleichen in den einzelnen Schichten der Böden. Die I von Isabella- u. Selkirklehm ist in der Hauptsache an die organ. Fraktion, die von sandigen Böden dagegen an die organ. Fraktion gebunden. Die organ. Substanz von  $A_1$  bedingt 64—86% von I, in  $A_2$ ,  $B_1$  u.  $B_2$  waren die entsprechenden

Werte 42—62%, 29—84%, 17—85%. Der Koeff. des Verhältnisses zwischen organ. Austauschkapazität u. % Geh. an organ. Substanz war +90. Die großen Unterschiede in der absol. Austauschkapazität der organ. Fraktion werden auf Unterschiede in der chem. Zus. der organ. Substanz zurückgeführt. In 15 Proben wurde auch der Geh. an austauschbarem Ca u. Mg bestimmt. Die Oberkrumen waren relativ CaO-reich, wohl bedingt durch Adsorption an organ. Substanz. Die Kalkaskaprobe enthielt viel austauschfähiges Ca in der B-Zone. Alle 3 Sandböden waren in der B-Zone reich an austauschfähigem Mg. (Soil Sci. 51. 223—33. März 1941. Mich. Agric. Exp. Stat.) 182.6300

**C. L. Wrenshall und W. J. Dyer, Organischer Phosphor in Böden.** II. Mitt. *Natur der organischen Phosphorverbindungen.* A. Nucleinsäurederivate. B. Phytin. (I. vgl. C. 1941. II. 942.) Ein wesentlicher Anteil des organ. P der sogenannten Nucleotidfraktion des Bodens läßt sich in  $n/6$  HCl als Ferrisalz fällen. Das gleiche Fe-Salz konnte aus dem bromierten Bodenextrakt gefällt werden. Die Verb. ist N-frei u. enthält P u. Fe in dem gleichen Mengenverhältnis wie Ferriphytat. Das Na-Salz des genannten Bodenprod. gibt die FISCHLER-KURTEN-Probe auf Phytin u. erwies sich ident. mit Na-Phytat. Durch Enzymextrakte wird die Verb. nicht angegriffen. — Im weiteren Verlauf der Verss. wurde festgestellt, daß zwei Phytin-Fe-Salze existieren, welche den Formeln  $[C_6H_{10}(PO_4)_6]_3Fe_8$  u.  $C_6H_8(PO_4)_6Fe_4$  entsprechen. In ähnlicher Weise ließ sich das entsprechende Phytin-Al-Salz bei  $pH$  1,8 ausfällen. Auch dies wird durch Enzyme nicht angegriffen, wogegen Ca-Phytat, bei  $pH$  5,0 lösl., durch Enzyme leicht aufgespalten wird. Fe- u. Al-Phytate sind in alkal. Lsg. nicht beständig, Ca-Phytat ist in Alkalien sehr wenig lösl. u. findet sich in gewissen CaO-Böden. (Soil Sci. 51. 235—48. März 1941. Quebec, Canada, McGill Univ.) 182.6300

**R. B. Alderfer und F. G. Merkle, Messung der Strukturstabilität und Durchlässigkeit des Bodens und ihre Beeinflussung durch Bodenbearbeitung.** Bericht über die Beeinflussung von Bodenstruktur u. -durchlässigkeit durch Pflanzenwachstum, Düngung u. Kalkung. Es ergab sich, daß der Wechsel von Mais, Hafer, Weizen u. Klee in 58 Jahren zur Zertrümmerung der Bodenaggregate führt. Einseitiges Kleewachstum führte schon in 21 Jahren zu einer schlechteren Strukturbeschaffenheit als der zuvor angegebene Wechsel in 58 Jahren. Systemat. Stalldüngung verbessert weitgehend die physikal. Bodenstruktur. Bei sonst gleicher Bearbeitung steigt die Strukturqualität mit dem Geh. an organ. Substanzen. Das spezif. Gewicht des Bodens ist ein gutes Kennzeichen für den Zusammenhang zwischen Strukturstabilität, Durchlässigkeit u. Geh. an organ. Substanz. (Soil Sci. 51. 201—12. März 1941. Pennsylvania State College.) 182.6300

**H. E. Myers und T. M. McCalla, Veränderungen der Bodenzusammensetzung in Beziehung zur Bakterienzahl, Wasserstoffionenkonzentration und Bewässerungsdauer.** Allg. lassen sich aus den Verss. folgende Schlüsse ziehen: Das Kleinleben im Boden (Bakteriengeh.) ist für die Aggregation der Bodenteilchen von erheblichem Einfl., vor allem durch Anhäufung gewisser Stoffwechselprod., die als Bindemittel dienen. Änderungen im  $pH$  als Resultat der Zers. beigefügter organ. Substanzen haben wenig Einfl. auf die Bodenzusammensetzung. So hat z. B. eine Änderung des  $pH$  von 4,1—6,7 kaum einen Einfl. auf die Stabilität bestehender Aggregate. CaO-Zufuhr begünstigt nicht die Aggregatstabilität. Die Zuführung von W. zu gepulvertem lufttrocknem Boden bewirkt starkes u. schnelles Ansteigen der wasserbeständigen Aggregate. Dieser Anstieg tritt auch in sterilisierten Böden ein u. unabhängig von der Mikrobentätigkeit. (Soil Sci. 51. 189—200. März 1941. Kansas Agric. Exp. Stat.) 182.6300

**Philip H. Smith, Kein Schnellgartenbau.** Vf. weist auf die Bedeutung der Wachstoffsstoffe *Naphthyllessigsäure*, *Indolessigsäure*, *Indolbuttersäure* u. *Colchicin* für die Nutz- u. Zierpflanzen hin u. warnt vor irrigen Vorstellungen bei ihrer Verwendung im prakt. Gartenbau. (Sci. American 163. 140—42. Sept. 1940.) 149.6302

**Jean Dussy, Blattlausbekämpfung.** Bericht über Maßnahmen zur systemat. Blattlausbekämpfung. Da zur Zeit Rotenonprod. fehlen, wird die Verwendung von Arsenikanen u. Fluorpräpp. empfohlen. (Rev. Agriculteurs France 73. 129—32. Mai 1941.) 182.6312

**S. Chakravorti, Formaldehyd als Schutzmittel gegen den Bücherwurm.** Formalinbegasung von Büchern u. Papier wirkt sich bei gelatinehaltigen Prodd. ungünstig aus, da durch Härtung der Gelatine das Papier hart u. brüchig wird. (Rev. appl. Entomol., Ser. A 32. 320. Sept. 1944. Calcutta.) 182.6312

**Albert Mylius und Hartmann Koechlin, Berichtigung zur Arbeit von P. Läger, H. Martin und P. Müller, „Über die Konstitution und toxische Wirkung von natürlichen und neuen synthetischen insekzentötenden Stoffen“.** Vf. teilen mit, daß die in Tabelle 18 der Publikation von LÄGER, MARTIN u. MÜLLER der I. R. GEIGY A. G. (C. 1945. II.



1537) genannten Insekticide zum Teil gar nicht dargestellt, sondern theoret. abgeleitet waren, die angegebenen Giftwerte zum Teil falsch sind u. daß WIESMANN u. ZINKERNAGEL der I. R. GEIGY A. G. inwischen 17 dieser Verbb. erneut auf insekticide Wirksamkeit geprüft haben, deren Elementarzus. jetzt gesichert ist. (Helv. chim. Acta 29, 405—11. 15/3. 1946. Basel, I. R. Geigy A. G.)

246.6312

R. E. Moore und R. W. Kong, *Ein neues Sedimentierungsgerät zur Analyse wasserbeständiger Bodenbestandteile*. Ein prakt. Sedimentierungsgerät (3 Abb. im Orig.) für 9 verschied. Teilchengrößen wird beschrieben. (Soil Sci. 51. 181—84. März 1941. Univ. of Californ., Coll. of Agric.)

182.6324

J. S. Papadakis, *Schnellbodenprüfung*. — Die 1-Gramm-Kugelprobe. 1 g lufttrockener Boden wird mit W. bis zum Klebpunkt vermischt u. zu einer Kugel geformt. 5 Tage bei Laboratoriumstemp. trocknen lassen. Die Kugel wird dann mit einer einfachen Druckwalze (Abb. im Orig.) auf ihre Druckfestigkeit geprüft. Die Natur der absorbierten Kationen beeinflusst die Bodenresistenz. Na<sub>2</sub>O- u. CaO-Böden werden zur Prüfung mit NaCl oder CaCl<sub>2</sub> bearbeitet u. dann mit W. geformt. Aus den Werten ergibt sich, daß sesquioxidreiche Böden (Roterden u. Terra rossa) durch Ca-Sättigung druckfester werden, sesquioxidarme Böden desgl. durch Na-Sättigung. Organ. Substanz verringert die Druckfestigkeit. Allg. zeigten die mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandelten Böden die höchste Druckfestigkeit. (Soil Sci. 51. 219—20. März 1941. Saloniki, Pflanzenzüchtungs-Inst.)

182.6324

George H. Brasseur, V. St. A., *Aufarbeitung von Rohphosphat*. Phosphate mit Apatitcharakter werden zunächst auf eine Korngröße von 1—5 mm gemahlen u. dann in einem geneigten Drehrohfen auf ca 1200° erhitzt, jedoch nicht bis zum Schmelzen oder Sintern des Materials, wobei ein eutekt. Gemisch aus Apatit,  $\alpha$ -Tricalciumphosphat u. Calciummetasilicat entsteht. Falls das Rohmaterial nicht so viel SiO<sub>2</sub> enthält, daß sich  $\frac{2}{10}$  des Ca zu Ca-Metasilicat umsetzen kann, muß die entsprechende Menge an SiO<sub>2</sub> in irgendeiner Form zugesetzt werden. Das Gemisch wird dann in den Schmelzofen übergeführt u. dort auf 1450—1800° erhitzt. Die Zugabe muß jedoch laufend in so kleinen Mengen erfolgen, daß dadurch keine Temperaturerniedrigung der Schmelze eintritt. Von Zeit zu Zeit wird etwas von der geschmolzenen M. abgelassen. Die Schmelze muß dauernd gut gerührt werden, was am besten durch Einblasen von Wasserdampf ausgeführt wird. (F. P. 915 155 vom 28/9. 1945, ausg. 29/10. 1946. A. Prior. 29/4. 1944.)

805.6283

Directie van de Staatsmijnen in Limburg, Holland, *Entfernung von Fluor beim Aufschluß von Phosphaten mit Salpetersäure*. Die nach Ausfällung von Dicalciumphosphat u. Calciumnitrat zurückbleibende freie Säure, die das F enthält, wird in einer Kolonne bei Temp. zwischen 120 u. 140° dest., wobei nur HF oder SiF<sub>4</sub> übergeht, wenn die Temperaturgrenzen genau eingehalten werden. Dies wird dadurch erreicht, daß man in eine 2 m hohe Kolonne von oben die Säure mit ca. 90° u. von unten Dampf von 140—145° einleitet. Wenn das F in Form von SiF<sub>4</sub> abdest. werden soll, so muß dem Rohmaterial die entsprechende Menge feingemahlener Sand zugesetzt werden. Man schließt z. B. 1000 kg Kolaphosphat mit 1952 Liter 53% ig. HNO<sub>3</sub> auf u. behandelt die Restsäure in der beschriebenen Weise mit 155—160 kg Dampf. Das Destillat enthält dann 5,0% F u. nur 1,5% N; der Fe-Geh. der Säure sinkt dabei von 1 auf 0,2%. (F. P. 894 535 vom 8/5. 1943, ausg. 27/12. 1944. Holl. Prior. 5/6. 1942.)

805.6283

\* Herman B. Siems, *Granuliertes Superphosphat*. Man behandelt Phosphaterz mit einer starken, mehrbas., anorgan., O enthaltenden Säure, z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, um ein konz. Superphosphat zu erhalten, das ca. die gleiche Menge W. enthält wie ein fertiges granuliertes Produkt. Das frische Superphosphat kann man noch warm u. plast. ohne wesentliche Veränderung des Wassergeh. granulieren. (Can. P. 435 565, ausg. 2/7. 1946.)

813.6283

Lonza, Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken, Schweiz, *Herstellung von granulierten Nitrophosphaten*, die nicht mehr W. enthalten, als rechner. 2—3 Mol W. auf 1 Mol Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> entspricht. Als Ausgangsmaterial wird zerkleinertes Rohphosphat benutzt, das 3—5% wasserlöstl. Phosphorsäure enthält. Unter ständiger Bewegung des Materials leitet man so lange aus der NH<sub>2</sub>-Verbrennung herrührende Stickoxyde darüber, denen Wasserdampf von 20—30° zugemischt ist, bis die M. 30—40% wasserlöstl. H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> enthält. Das nunmehr pastenförmige Material wird mit einer 50—60% ig. HNO<sub>3</sub> weiter aufgeschlossen, bis sein Geh. an lösl. H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 80—86% beträgt. Die Umwandlung der nunmehr leichtfl. Paste in granuliertes Material erfolgt in bekannter Weise in einem Trommeltrockner. (F. P. 903 168 vom 3/4. 1944, ausg. 26/9. 1945. Schwz. Prior. 16/4. 1943.)

805.6283

Jean Piron, Frankreich, *Herstellung eines Kalkdüngemittels*. Von den in der Natur vorkommenden Kalken können nur die wenigen aus neozoischen Formationen stammenden

als Kalkdünger verwendet werden, weil sie in Ggw. von Regenwasser u. CO<sub>2</sub> eine genügende Löslichkeit besitzen. Es wurde nun gefunden, daß auch die viel zahlreicheren Kalke aus älteren Formationen dazu benutzt werden können, wenn man ihre kompakte physikal. Struktur beseitigt. Dies geschieht durch feine Vermahlung u. längere Erhitzung bis nahe an die Dissoziationstemp. für CO<sub>2</sub>. Hierzu wird das Rohprod. auf eine Korngröße bis zu 3 mm gemahlen, mit W. zu einer Paste verrührt u. diese in einem Drehrohrföfen auf 500 bis 800° erhitzt. Das zusammengebackene Endprod. wird wieder fein gemahlen u. unter dem Handelsnamen *Calcol* oder *Calcolol* als Streudünger verwendet. (F. P. 896 566 vom 16/7. 1943, ausg. 26/2. 1945.) 805.6289

**Nazzareno Sborzacchi**, Belgien, *Mischdünger*. Mineräldüngern wird *gebrannter Kalk* in Mengen von 10—35% zugesetzt. Dadurch sollen folgende besondere Wrkgg. erzielt werden: 1. schnellere Nitrifizierung der im Humus enthaltenen NH<sub>3</sub>-Verbb., 2. Bldg. von Humaten u. damit verbunden Freisetzung von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 3. Vermehrung der Mikroorganismen, die Luft-N assimilieren. (F. P. 895 739 vom 21/6. 1943, ausg. 1/2. 1945. Belg. Prior. 9/7. 1942.) 805.6291

**Jean Piron**, Frankreich, *Kalkmischdünger*. Zur Herst. eines „aktivierten“ Mischdüngers, der Ca, K u. N enthält, wird natürliches CaCO<sub>3</sub> in einem Drehrohrföfen auf Temp. von höchstens 800° erhitzt, so daß keine CO<sub>2</sub>, sondern nur W. entweicht u. der Kalk zu einem lockeren Pulver zerfällt. Diesem werden noch K- u. N-haltige Verbb. zugesetzt, z. B. KNO<sub>3</sub>, KCl oder K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Das Gemisch wird als „*Potazcal*“ bezeichnet u. ist bes. zur jährlichen Düngung schwerer Böden geeignet, die aus Verwitterungsprod. von Granit, Schiefer u. a. Al-Si-haltigen Gesteinen bestehen. (F. P. 903 756 vom 25. 11. 1943, ausg. 15/10. 1945.) 805.6291

S. Gerelke, Phosphorsäuredüngung im Gemüsebau. Leistungssteigerung im Gartenbau. Wissenschaftl. Schriftenreihe Hft. 8. Wiesbaden: Bechtold & Co. 1944. (100 + 7 S.) RM 5,—.

S. Gerelke, Voraussetzungen und Möglichkeiten im deutschen Kartoffelbau unter besonderer Berücksichtigung der Düngung. Landw. Jahrb. 92 u. 93. Erweiterter Sonderdruck. Berlin: Paul Parey. 1943. (75 S.)

H. Neubauer, Zwanzig Jahre Keimpflanzenmethode. Eine Betrachtung über Bodenuntersuchung. Dresden: C. Heinrich. 1944. (39 S.)

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**Fr. Knoops**, *Elektrowärme in der Gießerei*. Mitt. Nr. 13 der Energiewirtschaftsstelle des Vereins deutscher Gießereifachleute. Übersicht über die verschied. Bauarten von Elektroöfen für die Gießerei; Widerstandsöfen, Induktionsöfen u. Lichtbogenöfen. Ausführungen über das Schmelzen von Leichtmetallen, Schwermetallen, Eisen u. Stahl. (Gießerei verein. Gießerei-Z. Kriegsgemeinsch. Gießereipraxis 66. 33—37. März 1945.) 112.6382

**N. B. Barnard**, *Gipsformguß*. Erörtert wird die Verwendung von Gipsformen, wodurch es möglich ist, Gußkörper mit einwandfreier Oberfläche u. Profilierung herzustellen. Gut verwendbar sind dabei folgende 4 Legierungen: *Messing* aus 56—62 (%) Cu, max. 0,75 Fe, max. 1,0 Al, max. 0,5 Mn, 0,5—1,5 Sn, max. 0,5 Ni, 0,5—1,50 Pb, max. 0,25 andere Metalle, Rest Zn; *Mn-Bronze* aus 55—60 Cu, 0,4—2,0 Fe, 0,5—1,5 Al, 0,1—1,5 Mn, max. 1,0 Sn, max. 0,5 Ni, max. 0,4 Pb, max. 0,2 andere Metalle, Rest Zn; *Mn-Bronze* aus 60—68 Cu, 2,0—4,0 Fe, 3,0—7,5 Al, 2,5—5,0 Mn, max. 0,5 Sn, max. 0,2 Pb, max. 0,2 andere Metalle, Rest Zn; *Al-Legierung* aus 1,25 Cu, 0,50 Mg, 5,00 Si, Rest Al. (Materials and Methods 22. 1085—89. Okt. 1945. Cleveland, Briggs Mfg. Co.) 118.6382

**Edwin Bremer**, *Fortschritte beim Gießen von Schalenhartgußträgern*. Überblick. Behandelt werden auch der Einfl. der Gießtemp., die Vor- u. Nachteile eines Te-Geh. im Grauguß (Schrecktiefe, Ferritbildg.) u. das Glühen der Räder. (Foundry 73. Nr. 11. 112—14. 264—65. Nov. 1945.) 112.6382

**J. Massmann**, *Betriebsverfahren mit synthetischem Formsand*. Der synthet. Formsand wird aus reinem Quarzsand u. Bentonit hergestellt; er ist gleichmäßiger als natürlicher Formsand; die Umstellung ist einfach. Es werden die Zus. eines synthet. Modellsandes für *Stahlguß* u. seine Eigg. angegeben, die Vorzüge des Bentonits vor organ. Bindern behandelt u. Angaben über den Neusand- u. Binderverbrauch gemacht. (Gießerei verein. Gießerei-Z. Kriegsgemeinsch. Gießereipraxis 32/66. 10—11. Jan. 1945.) 112.6382

**Adolf Fischer**, *Verwendung der Kupföfenschlacke zu Kernsand*. Auf Grund chem., physikal., Körngrößen- u. Korngestalt-Unterss. sowie der prakt. Erfahrungen weist der Schlackensand gegenüber Natursanden wesentliche Vorteile auf; alle Kerne bis zu den größten Abmessungen können aus dem Schlackensand hergestellt werden. (Gießerei verein. Gießerei-Z. 31. 5—7. Jan. 1944.) 112.6382



Fritz Hartmann, *Die Bewegung von Schlochtenteilchen im flüssigen Stahl*. Es wurde versucht, die Bewegung der im fl. Stahl zur Oberfläche aufsteigenden Einschlussteilchen rechner. zu erfassen. Nach Darlegung der verschied. Bewegungsformen wurde die Geschwindigkeit der aufsteigenden Teilchen bei laminarer Bewegung errechnet. Sie hängt ab von der Größe u. dem spezif. Gewicht der Teilchen u. von der Viskosität u. damit von der Temp. u. der Zus. des Stahles. Es wurden der Einfl. der Abkühlung bzw. der Erhöhung der Zähigkeit des Stahles auf die Abhängigkeit ermittelt u. der Einfl. von waagerechten u. senkrechten Wirbeln auf die Entschlackung erörtert. Gezeigt wurde, daß feste Teilchen (z. B. aus der Desoxydation herrührend) schwerer sinken als gleich große fl. Teilchen. (Stahl u. Eisen 55, 29—36, 18/1. 1945.) 112 6408

Je. M. Schewandln, *Der Einfluß der Korngröße auf die Kaltbrüchigkeit von Stahl*. An weichen Stahl mit 0,25% C wurde nachgewiesen, daß zwischen der Kaltsprödigkeit  $\sigma_T$  u. der krit. Temp. der Sprödigkeit  $T_2$  bei Variation der durch verschiedene Wärmebehandlungen erzielten Korngröße  $d$  die exponentielle Abhängigkeit  $\sigma_T \sim d/\sqrt{d} = a + b/T$  besteht. Hierbei wurde die Konstante  $b = 0,22 \cdot 10^6$  erhalten. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 16, 1245—60, 1946. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 310 6406

N. N. Dawidenkow und Je. M. Schewandln, *Der Einfluß wiederholter Abkühlungen und Belastungen auf die Kaltbrüchigkeit von Stahl*. VII. untersuchen den Einfl. einer 100 mal wiederholten Einfrierung von mit W. gefüllten Stahlröhren auf das krit. Temperaturgebiet der Kaltbrüchigkeit. Hierbei wurden Röhren von 6 mm Innendurchmesser u. 180 bzw. 100 mm Länge bei 2 mm Wandstärke aus Stahl mit 0,15 u. 0,27% C verwendet. Die Einfrierung erfolgte bei verschied. Temp. bis zu  $-196^\circ$  (fl. Luft). Hierbei wurden in den Wandungen der Röhren bis zu 42,5 kg/mm<sup>2</sup> Axialspannungen erzeugt. Nach der Belastung wurden die Röhren in Ringe geschnitten u. die krit. Temp. der Kaltbrüchigkeit nach dem Verf. von DAWIDENKOW u. SCHEWANDIN ermittelt. Beim harten Stahl änderte sich die Temp. der Kaltbrüchigkeit nicht durch die Abkühlung u. Belastung, aber beim weichen Stahl wurde sie um  $10^\circ$  auf Kosten der erhaltenen geringen plast. Verformung erhöht. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 16, 1247—54, 1946. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 310 6408

Heinrich Cornelius, *Eigenschaften von thoriumhaltigen Vergütungsstählen*. Im Syst. mit Fe ergibt Th kein abgeschränktes  $\gamma$ -Gebiet. Es bestehen wahrscheinlich mehrere Verbö. von Fe mit Th, von denen eine Th-reiche bereits bei etwas über  $1000^\circ$  schmilzt. Die feste Löslichkeit der beiden Metalle ineinander ist nicht sehr groß. In Vergütungsstählen (untersucht wurden Stähle mit 0,36 [%] C, 0,87 Cr, 1,86 Mn, 0,80 Si u. 0,47 Th, mit 0,30 C, 1,77 Mn, 1,13 Si u. 0,66 Th sowie mit 0,22 C, 1,86 Mn, 0,29 Mn, 0,87 Si u. 1,42 Th) ist der Einfl. von bis zu 1,4% Th bes. durch die Bildg. eines sehr beständigen Carbides (ThC<sub>3</sub>) begründet, das noch bei Temp. bis zu  $1340^\circ$  im festen Fe prakt. unlös. ist. Trotzdem wird der Härtemperaturbereich nicht wesentlich erweitert, da das Th-Carbid vorwiegend in verhältnismäßig grober Verteilung auftritt. Infolge der Unlöslichkeit des Th-Carbids im festen Fe geht die Vergütbarkeit von Stählen ganz verloren, wenn der Th-Geh. eine Höhe von etwa dem Zehnfachen des C-Geh. erreicht, die zur Bindung des gesamten C-Geh. als Th-Carbid ausreicht. Die Anwesenheit von größeren Mengen Th-Carbid im vergüteten Stahl setzt dessen Zähigkeit (Einschnürung, Kerbschlagzähigkeit, Bruchdehnung) herab. Soweit das Th im Stahl als Carbid gebunden ist, trägt es beim Verstähen wahrscheinlich deswegen weniger als erwartet zur Nitrierhärte bei, weil die vorwiegend grobe Verteilung der Carbide ihre Umsetzung zu Nitrid beschränkt. Im Gegensatz zu Heißeiterlegierungen erfährt die Zunderbeständigkeit von Vergütungsstählen bei 850 u.  $900^\circ$  durch Zulegieren von Th keine Verbesserung. Ein wenige schütel % übersteigerter Th-Zusatz zu Vergütungsstählen bringt keinen Nutzen. Zur Verhütung der interkristallinen Korrosion ausreicht. Stähle erscheint Th geeignet. Man kann Th dem Eisen zusetzen, um den Einfl. der aus dem Eisen nicht vollständig entfernbarer Begleitelemente C, O, N, H u. S durch feste Bindung aufzuheben. (Arch. Eisenhüttenwes. 17, 23—27, Juli/Aug. 1946. Berlin-Adlershof, Inst. für Werkstofforschung der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, E. V.) 112 6410

Norman E. Woldman, *Geschichtspunkte bei der Auswahl von Lagermetallen*. Behandelt werden Elgg.-u. Verwendung der verschied. Typen Lagerwalzmetalle auf Pb-, Sn-, Cd- u. Zn-Basis, unter denen 2 neue Legierungen mit 8 [%] Ni, 1 Sb, 1 Zn, 19 Pb, Rest Cu bzw. 8 Ni, 2 Sn, 1 Sb, 1 Zn, 10 Pb, Rest Cu hervorgehoben werden, die als Ersatz für Bronze mit 80 Cu, 10 Sn u. 10 Pb dienen. Ferner wird die Verwendung von Sn, Pb, Ag, Cd u. Bi für Lagerwecke erörtert. (Iron Age 158, 54—57, Sept. 1946; Materials and Methods 24, 1522, Dez. 1946.) 271 6430

**H. L. Smith**, *Arsenhaltige Bleilagermetalle für Walzwerkslager*. Zinnarme Pb-Lagermetalle zeigen bei Raumtemp. wenig Unterschiede gegenüber den Sn-Lagermetallen, doch findet bei den als Arbeitstemp. in Frage kommenden höheren Temp. bei den Pb-Lagermetallen ein erhebliches Absinken der Eigg. statt. Außerdem fallen die Eigg. mit der Erhitzungsdauer bei erhöhter Temp. (150°) rascher als bei den Sn-Lagermetallen ab. Zwei von der AMERICAN SMELTING AND REFINING CO. entwickelte Pb-Lagermetalle „G“ u. „S“ stellen in bezug auf Beibehaltung der guten Eigg. bei höheren Temp. eine erhebliche Verbesserung dar. Hervorzuheben ist ferner ihre Feinkörnigkeit. Die neuen Pb-Lagermetalle enthalten As u. Cu. Der Sn-Geh. beträgt 1% u. weniger. Der As-Geh. liegt bei 3% bei der Legierung „G“ u. bei 1% bei der Legierung „S“. Hervorgehoben wird die Verminderung des Reibungskoeff. durch den As-Zusatz, ferner der geringe Krätzeanfall u. die Beibehaltung der Zus. beim Schmelzen. Bes. günstig ist ferner das gute Haften der neuen Legierungen an der Lagerschale. Die Maßnahmen zum Ausgießen von Lagern werden beschrieben. (Iron and Steel 17. 680—81. Nov. 1944.) 271.6430

**J. H. Jakobs, J. W. Hunter, W. H. Yarroll, P. E. Churchward und R. G. Knickerbocker**, *Elektrolytische Mangangewinnung*. Es wird über die Erfahrung in einer Versuchsanlage berichtet, in der mit einem gereinigten Elektrolyten gearbeitet wurde, der  $MnSO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $CaSO_4$  u.  $MgSO_4$  enthielt. Die Verwendung von Anoden aus einer Legierung aus 99 (%) Pb u. 1 Ag ermöglichte infolge der geringen Abscheidung von  $MnO_2$  einen Umbau der Zelle, die eine Betriebsdauer von 6—8 Wochen zuließ. Eine weitere Herabsetzung der abgeschiedenen  $MnO_2$ -Menge erreichte man durch Verringerung der Anodenoberfläche u. Verwendung von Pb—Ag-Anoden mit 0,5—1 As. Als Kathodenwerkstoffe wurden Al u. verschied. Stahlsorten ausprobiert. Die besten Ergebnisse erzielte man mit einem Stahl mit 18 Cr, 8 Ni u. 2 Mo. Aus ihm hergestellte Kathoden brauchten nach Behandlung mit einer Wasserglaslg. (andere Oberflächenbehandlungen hatten weniger gute Ergebnisse) nach 18 Monaten Versuchsbetrieb noch nicht ausgewechselt zu werden. Die Diaphragmen bestanden aus Segeltuch, das nicht wasserdicht gemacht worden war. Sie mußten infolge Verstopfung der Poren mit  $CaSO_4$  nach 6—8 Wochen ausgewechselt werden. Verss. mit Werkstoffen höherer Säurefestigkeit ergaben keine günstigeren Ergebnisse. Als vorteilhafteste Strombedingungen wurden bei Zellen, wie sie in Boulder City benutzt werden, ermittelt: kathod. Stromdichte 45—50 Amp/sq.ft. (484—538 Amp/qm) bei einer Spannung von 5—5,2 Volt. Die Stromausbeute betrug dabei ständig 60—65%. Die weiteren Ausführungen befassen sich mit dem mengenmäßigen Einfl. der einzelnen Bestandteile des Elektrolyten, dem  $pH$ -Wert u. der Temp. sowie dem Einfl. von Verunreinigungen, unter denen Co u. Ni am schädlichsten sind. Es wird eine Meth. beschrieben, um die Wrkg. der einzelnen Verunreinigungen schnell feststellen zu können. (Metal Ind. [London] 65. 358—60. 8/12. 1944.) 271.6436

**M. Henri Portier**, *Leicht- und Ultraleichtlegierungen für Guß-, Schmiede- und Walzwecke*. V. Mitt. (II.—IV. vgl. C. 1945. II. 1544.) Übersicht über die Nomenklatur mit Angabe der Zus. der Al-Legierungen auf Al—Si-Basis, Al—Mg-Basis, Al— $Mg_2$ —Si-Basis, Al—Cu-Basis, Al—Zn-Basis mit Cu oder Mg u. auf Al—Mn-Basis in Frankreich im Vgl. zu der in Deutschland, V. St. A. u. England. (Mécanique 27. 248—59. Aug. 1943.) 118.6442

**Adolph Bregman**, *Verwendung von Aluminium und seinen Legierungen*. Nach einem Überblick über die Erzeugung von Al in USA. u. seine Verteilung auf die einzelnen Industriezweige wird auf die Eigg. des Metalls u. die daraus sich ergebenden Verwendungszwecke eingegangen. Die Verbindungsarten für Al-Gegenstände u. die hauptsächlichsten Legierungstypen für Gieß- u. Knetzwecke werden besprochen. Zum Schluß wird auf die Fertigbearbeitungsmethoden durch Polieren, Ätzen u. anod. Oxydation eingegangen. (Iron Age 144. Nr. 14. 40—42. 66. 5/10. 1939.) 271.6442

—, *Aluminium in der chemischen Industrie*. Berichtet wird über das Verh. von Al gegenüber Erdalkali- u. Schwermetallsalzen u. organ. Stoffen. Über die Verwendung u. Behandlung von Al-Legierungen für chem. Anlagen wird ein allg. Überblick gegeben, u. einige aus Al-Legierungen ausgeführte Anlagen werden beschrieben. (Light Metals [London] 7. 483—96. Okt. 1944.) 118.6442

**K. J. B. Wolfe**, *Mikroskopische Metalluntersuchung*. Es werden die Gründe erörtert, die für die vielfach minderwertige Wiedergabe von mkr. Schliffbildern in Veröffentlichungen maßgebend sind. Sie liegen vor allem in der Entw. der Aufnahme (Spezialentwickler für bestimmte Gefügearten werden besprochen) u. im Ätzverfahren. Für das elektrol. Ätzen von Al-Knetlegierungen hat sich eine  $HNO_3$ —HF-Lsg. gut bewährt. Auf die Möglichkeiten der Wiedergabe von Schliffen in natürlichen Farben wird kurz hingewiesen. (Metal Treatment 13. 24—40. Frühjahr 1946; Materials and Methods 24. 992. Okt. 1946.) 271.6482



**M. J. Day und J. B. Austin**, *Heißätzen als Mittel zur Feststellung der Austenitkorngröße*. Die Schnellmeth. gestattet, die Austenitkorngröße von unlegierten u. legierten Stählen über einen weiten Temperaturbereich festzustellen. Die polierte Probe wird der gewünschten Temp. in inerter Atmosphäre eine gewisse Zeit lang ausgesetzt, dann in Hg abgeschreckt, was die Korngrenzen zum Zeitpunkt des Abschreckens eindeutig markiert. Die Meth. beruht wahrscheinlich auf der Entfernung von Material an den Korngrenzen durch Verdampfen bei den hohen Temperaturen. Sie benötigt nur eine einfache App. u. ist die einzige prakt. nicht aufkohlende Meth. zur Kennzeichnung der Austenitkorngrenzen in Stählen mit weniger als 0,1% C. Behandelt wird das Kornwachstum in einem Al-beruhigten Stahl mit 0,07% C über einen Temperaturbereich von 925—1365°. Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 28. 354—71. Juni 1940. Kearny, N. J., U. S. Steel Corp., Res. Labor.) 259.6482

**Ss. I. Gubkin, P. S. Istomin und I. L. Perlin**, *Über die Möglichkeit einer stichweisen Erhöhung der Dehnung beim Walzen von Nichtisenmetallen*. Metalle wie Zn u. Cu mit hexagonalem bzw. flächenzent. Raumgitter halten auf Grund von Zug u. Druckverss. bei 20—400° C (Zn) u. 20—900° C (Cu) hohe Spannungen u. Verformungen nur bei — möglichst 3achsiger — Druckbeanspruchung aus. Daher ist beim Walzen durch geeignete Wahl der Form der Walzstäbe u. der Kaliber darauf zu achten, daß ein 3achsiger Druckspannungszustand vorliegt. Durch Verss. an quadrat. u. ovalen Barren aus Cu, Zn u. Al in Blech- u. Kaliberwalzen werden Beziehungen zwischen Stauchung u. Dehnung ermittelt u. die Stichzahl um ca. 20% vermindert. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52. 585—88. 10/6. 1946.) 393.6490

**H. H. Uhlig und J. J. Naughton**, *Unmagnetischer Feindraht hoher Festigkeit*. Beschrieben wird ein Verf. zum Ziehen u. Aufkohlen von Feindraht aus *Mn-Stahl* zur Herst. eines unmagnet. Drahtes. Aus einer Schmelze aus Elektrolyteisen u. Elektrolyt-Mn werden Blöcke gegossen mit 0,03% C u. 14,4% Mn u. aus diesen Blöcken Drähte von 0,02 in. (0,5 mm) Durchmesser gezogen. Die Drähte werden in einem Gemisch aus Wasserstoff u. Xylol in einem Rohr auf 1000° dadurch erhitzt, daß durch den Draht ein Strom von 10,1 Amp geleitet wird. Ein Unterbrechen des elektr. Stromes wirkt wie ein Abschrecken. Nach 1 Min. Erhitzung hat der Draht 1% C an seiner Oberfläche aufgenommen. Weiteres Erhitzen für 3 Min. bei 1000° in trockenem Wasserstoff bewirkt eine C-Diffusion zum Kern. Ziehen des 0,02 in. starken Drahtes auf 0,01 in. (0,25 mm) steigert beträchtlich die Zugfestigkeit, macht aber den Draht etwas magnet.; dieses kann verhindert werden durch Beizen vor dem Ziehen. (Metal Progr. 46. 82—83. Juli 1944. Ref. nach Bull. Iron Steel Inst. Nr. 107. 13A. Nov. 1944.) 112.6490

**W. L. Nelson**, *Fortschritte in der Metallurgie*. Überblick über Neuerungen auf dem Gebiet der Abschrecköle, deren Eigg. u. deren Prüfung. (Oil Gas J. 39. 163—164. 16/5. 1940.) 112.6492

**W. P. Wallace und R. L. Rickett**, *Glühen von kohlenstoffarmen unberuhigten und durch Aluminium beziehungsweise Silicium beruhigten Stählen*. Untersucht wurde der Einfl. von Glühzeit u. -temp. u. eines vorausgegangenen Kaltziehens mit bis zu 81% Querschnittsverminderung auf die Struktur u. Härte von C-armen unlegierten Stählen mit 0,15% C oder weniger. Die Glühtemp. lagen zwischen 900 u. 1350° F (480 u. 732° C); die Glühdauer betrug 15 Min. sowie 2 u. 16 Stunden. Die Versuchsergebnisse sind an zahlreichen Kurvenschaubildern u. Gefügaufnahmen erläutert. Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 28. 333—53. Juni 1940. Torrance, Calif., Columbia Steel Co.; Kearny, N. J., U. S. Steel Corp.) 259.6492

—, *Unterbrochenes Abschrecken im Salzbad*. Folgende 3 Verff. der Wärmebehandlung von Stahl werden beschrieben: *ea tempering*, *isothermal quenching* u. *martempering*. Beim Martempen werden die Teile auf Temp. über dem krit. Punkt erhitzt, dann in einem Salzbad bei etwa 400° F (205° C) abgeschreckt, dort so lange gelassen, bis sie auch im Kern auf die Badtemp. abgekühlt sind, u. dann in Luft ganz abgekühlt. (Steel Processing 30. 379—82. Juni 1944. Ref. nach Bull. Iron Steel Inst. Nr. 107. 19A. Nov. 1944.) 112.6492

**K. K. Madsen**, *Schweißbarkeit*. (Vgl. C. 1942. II. 1847.) Ein Stahl ist schweißbar, wenn er unter Wärmeeinw. keine metallurg. Veränderungen erleidet, durch die seine Eigg. wesentlich verändert werden, wenn er bei den durch die Abkühlung entstehenden Spannungen nicht reißt u. so zäh ist, daß die infolge der Schweißung auftretenden Spannungen bei der ersten Überbelastung ausgeglichen werden; auch die zwischen Grund- u. Zusatzmaterial gebildeten Legierungen müssen diesen Bedingungen genügen. Die zur Einhaltung der Bedingungen erforderlichen Voraussetzungen werden im einzelnen erläutert. (Ingenjören 49. 77—82. 13/7. 1940.) 185.6506

**A. Matting**, *Der schweißtechnische Wärmewirkungsgrad*. Um verschied. Schweißverff. hinsichtlich ihrer Energieausnutzung vergleichbar zu machen, wird der schweißtechn. Wirkungsgrad eingeführt. Er bezeichnet das Verhältnis der zum Aufschmelzen von Grund- u. Zusatzwerkstoff erforderlichen Wärmemenge zu der dem Schweißvorgang zugeführten Gesamtwärme. Es wurde gefunden, daß dieser Wirkungsgrad einerseits mit der Schweißgeschwindigkeit u. der Energiezufuhr steigt u. andererseits mit der Lagenzahl u. der Tiefe des Einbrandes fällt. (Elektroschweißung 14. 129—34. Okt. 1943. Hannover, TH, Inst. für Werkstoffkunde u. Schweißtechnik.) 112.6506

**B. Mugas**, *Festigkeitsprüfung von Schweißverbindungen*. Überblick über die physikal. Grundlagen u. die Ausführungsformen der Festigkeitsprüfung von Schweißen u. Kritik der Genauigkeitsanforderungen bes. bei Biegeproben. (Svetsaren 1941. 757—77. Juli-Sept.) 185.6506

**O. H. Henry und Alfred L. Huber**, *Festigkeitsprüfung von geschweißtem 18-Stahl bei höheren Temperaturen*. Die bei Temp. bis 870° durchgeführten Prüfungen ergaben für geschweißte u. ungeschweißte Probestäbe nahezu gleiche Zugfestigkeitswerte. Die Dehnung war bei den geschweißten Proben etwa 25% geringer. Der Riß war jedoch meist außerhalb der Schweißstelle. Bei der Kontraktion zeigte sich kein Unterschied zwischen geschweißten u. nicht geschweißten Stücken. (Weld. J. 20. 135s—37s. März 1941.) 261.6506

**J. M. Hosdowich**, *Hartverchromung und ihre Anwendung*. Nach Erörterung des Unterschiedes zwischen Glanz- u. Hartverchromung u. der physikal. Eigg. von Cr-Ndd. (Härte, Korrosionsfestigkeit, Reibungswiderstand) werden verschied. Anwendungsmöglichkeiten aufgeführt. (Materials and Methods 24. 896—900. Okt. 1946. United Chromium, Inc.) 118.6518

**Ss. M. Kotschergin**, *Die Textur elektrolytischer Niederschläge von Nickel und Kupfer*. Elektrolyt. Ndd. von Cu u. Ni weisen eine Orientierung der Krystalle mit bestimmten Achsen auf. Der Grad der Vollkommenheit der Orientierung kann in Abhängigkeit von den Elektrolysebedingungen verschied. sein. Bei Cu tritt, unabhängig von den Elektrolysebedingungen fast eine 100%ig. Stromausbeute ein, u. die Röntgenogramme weisen bei allen Bedingungen eine Achsentextur (110) auf. Ni scheidet sich niemals mit 100%ig. Stromausbeute ab. Seine Ausscheidung ist stets von der Abscheidung von H<sub>2</sub> begleitet, u. die Unters. zeigen eine Achsenorientierung (100) mit zusätzlichen Achsen (122), (133) u. (110). Je kleiner bei seiner Abscheidung das Korn ist, desto vollständiger die Textur. Bei der Cu-Abscheidung kommt dem Säuregrad des Bades eine besondere Bedeutung zu. Bei seinem Anwachsen von 5 g/Liter auf 200 g/Liter fällt die akt. Cu-Konz., wächst die Polarisation bei der Abscheidung u. wird die Vollkommenheit der Niederschlagsorientierung verbessert. Die Vollkommenheit der Orientierung wird ferner mit dem Anwachsen der Stromdichte verbessert. Eine Erhöhung der Badtemp. auf 55° führt gleichzeitig zur Bldg. von Ndd. ohne Textur. Wenn der Ausscheidungsprozess schnell verläuft u. zur Bldg. neuer Krystallisationszentren führt, so entsteht eine Textur. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 16. 1325—36. 1946. Moskau, Chem.-Technolog. Mendelejew-Inst.) 310.6520

**H. Silman**, *Färben von Metallen*. Es wird ein Überblick über die verschied. Metallfärbverff. gegeben. Diese bestehen darin, daß auf der Metalloberfläche durch chem. oder elektrolyt. Behandlung in Lsgg. oder Schmelzen gefärbte Salzsichten erzeugt werden, die Metalle in Gasen erhitzt oder auf der Metalloberfläche edlere Metalle auszementiert werden. Die Anwendung dieser Verff. zum Färben von Eisen, Cu u. seinen Legierungen, Cd, Zn, Ni u. Al wird im einzelnen beschrieben. Ausführlich eingegangen wird hierbei auf das Phosphatieren von Eisen u. Zn, z. B. nach dem COSLETT-Verf., dem „Bonderisieren“ u. „Granodieren“. Beim Kaltphosphatieren, das in zunehmendem Maße angewendet wird, werden Zn-Phosphat-Lsgg. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zusatz verwendet, denen von Zeit zu Zeit NaOH u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugesetzt werden. Der Zn-Geh. beträgt 1—5 g/Liter u. der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Geh. 0,04—0,24 g/Liter. Solche Lsgg. werden ohne zusätzliche Beheizung verwendet. (Sheet Metal Ind. 19. 653—62. April; 841—51. Mai 1944.) 118.6534

**Marwin I. Udy**, *Niagara Falls, N. Y., V. St. A., Verarbeitung von chromhaltigen Erzen vom Spinelltyp*, die neben der Verb. MgO·FeO(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) als Gangart noch MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SiO<sub>2</sub> enthalten. Die Erze werden auf eine über 650° liegende Temp. erhitzt, die mindestens zum Sintern ausreicht u. eine Umsetzung des FeO-Geh. mit den bas. Bestandteilen der Gangart zu Ferriten bewirkt. Hierauf wird das Gut mit einer heißen NaOH- oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. behandelt u. der verbleibende Cr-haltige Rückstand mit CaO u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei unter 1000° in Ggw. eines oxydierenden Gases geglüht, um den Cr-Geh. in Chromat überzuführen. (A. P. 2 381 236 vom 3/8. 1940, ausg. 7/8. 1945.) 818.6361



\* Frederick L. Wilder, *Trennung des Eisens von eisenhaltigen Mineralien*. Fe-haltige Konzentrate oder Abgänge, vorzugsweise in fein verteiltem Zustand, werden mit einem C-haltigen reduzierenden Stoff, z. B. Sägemehl, Kerosin oder Kerosin, vermengt u. dann mit W. gemischt, getrocknet, in einem Ofen in reduzierender Atmosphäre auf Rotglut (bis zu 1000°) erhitzt. Das Fe wird auf diese Weise magnet. u. für eine anschließende Magn. Trennung geeignet. Die entwickelten Gase dienen zur Vorwärmung der Konz. u. des Ofens. (E. P. 572 271, ausg. 1/10. 1945.) 802.6361

\* American Cyanamid Co., *Diamide*. In ein Polyäthylenpolyamin wird bei 110—220° ein Acylrest von nicht mehr als 6 C-Atomen u. dann bei 110—220° ein zweiter Acylrest von 10—21 C-Atomen eingeführt. Z. B. erhitzt man eine Mischung von 27 g *Diäthylentetramin*, 13,5 g Triäthylentetramin, 13,5 g Tetraäthylpentamin u. 24 g *Eisessig* auf 260°, bis 1 Äquivalent W. abgespalten ist, kühlt auf 150° ab, versetzt mit 137 g *Baumwollensäure*, erhitzt wieder auf 200° u. kühlt ab. Es entsteht ein wachsartiges, in verd. Säuren lös. Erzeugnis. Auf die gleiche Weise sind andere Prodd. der allg. Formel  $R \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH)_n \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot R'$  (R = Alkyl von 1—5 C-Atomen, R' = Alkyl von 9—20 C-Atomen, n = kleine ganze Zahl) erhältlich. Zusätze zu *Flotationsmitteln*. E. P. 571 591, ausg. 31/8. 1945.) 809.6363

Georges Passeleq, Paris, Frankreich, *Herstellung einer Kernmasse für Gießereizwecke*. Gießereisand wird mit einer wss. Lsg. eines Dispersionsmittels u. einer Verb. aus der Gruppe der Natrium- oder Kalium-Fluorsilicate, -Fluoritrate, -Fluorzirkonate oder -Fluorwolframate vermischt. Diese Mischung wird mit 6—10% Natriumsilicat versetzt, geförmt u. bei 120° C getrocknet. — Die Kernmasse bedarf keiner organ. Bindemittel u. ist trotzdem sehr kohärent u. porös. (A. P. 2 368 322 vom 27/3. 1942, ausg. 30/1. 1945. F. Prior. 20/2. 1940.) 835.6383

Erwin H. Mebs, Johnstown, Pa., V. St. A., *Kernstütze für Formen zum Guß von C-armen Fe-Legierungen* besteht aus nichtrostendem Stahl, dessen Wärmeleitfähigkeit nicht mehr als  $\frac{1}{2}$  derjenigen von niedriggekohltem Stahl beträgt. (A. P. 2 359 224 vom 6/6. 1942, ausg. 26/9. 1944.) 835.6383

Aluminum Co. of America, Pittsburgh, Pa., übert. von: Marvin E. Gantz, Lakewood, Ohio, V. St. A., *Masse für Kühlkörpereinlagen in Sandgußformen*. An Stelle der in Sandformen einsetzbaren Kühlleisen zur Beschleunigung der örtlichen Abkühlung erstarrender Gußstücke werden Kühlkörper aus einer verformbaren u. bei Raum- oder Trockentemp. härtbaren M. benutzt. Diese besteht entweder zu mindestens 85 (Gew.-%) aus Metallkugeln in einer Korngröße zwischen 30 u. 150 Maschen, einem Bindemittel u. einer Fl. zum Anfeuchten der M., in der ein Rostschutzmittel gelöst ist, oder zu 75% aus Metallkugeln gleicher Korngröße, 1—10% feinverteiltem Graphit sowie den gleichen Binde- u. Befuchtungsmitteln. Der Graphitzusatz erhöht die Kühlwrk. der Masse. Als Bindemittel kommen Bentonit oder warmhärtbare synthet. Harze in Betracht, während als Befuchtungs- u. Rostschutzmittel 1% ig. wss. Lsgg. von Kaliumbichromat oder Kaliumpermanganat geeignet sind. Diese Kühlkörpermassen sind für Sandformen zum Guß der verschiedensten Metalle, insbes. zum Guß von *Leichtmetallen* verwendbar. Für getrocknete Sandformen oder -kerne zum Guß von Mg-Legierungen wird eine Kühlkörpermasse folgender Zus. bevorzugt: 85 (Gew.-%) Feineisenschrot (30—150 Maschen), 0,5—6% Bentonit, 0,5—3% Borsäure u./oder Äthylenglykol als Oxydationsverhütungsmittel u. eine 1% ig.  $K_2Cr_2O_7$ - oder  $KMnO_4$ -Lsg., oder eine M. aus 75 (Gew.-%) Feineisenschrot (30 bis 150 Maschen), 1—10% feinverteiltem Graphit, 0,5—3% Harnstoff-Formaldehyd-Harz, 0,5 bis 3% Phenol-Formaldehyd-Harz (Oxydationsverhütungsmittel) u. eine 1% ig.  $K_2Cr_2O_7$ - oder  $KMnO_4$ -Lsg. (A. PP. 2 381 734 u. 2 381 735 vom 31/3. 1942, ausg. 7/8. 1945.) 835.6383

Pressed Steel Car Co., übert. von: Frank J. Felton, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Gußeisen für Ziehriuge*. Das Gußeisen enthält 2—3(%) C u. 4—2 Mn. Ferner sind vorhanden 0,5—1 Si, 0,15—0,3 P u. ca. 0,5 S. Dieses Eisen ist leicht bearbeitbar u. sehr verschleißfest. (A. P. 2 276 689 vom 13/2. 1941, ausg. 17/3. 1942.) 802.6405

International Nickel Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: Franklin B. Rote, Ann Arbor, Mich., V. St. A., *Behandlung von bleihaltigem Gußeisen*. Selbst ganz geringe Pb-Geh., wie 0,004 oder 0,005 (%) bis zu 0,02 oder 0,03 haben einen schädigenden Einfl. auf die mechan. Eig. von Gußeisen, bes. von austenit. Eisen mit 12—17,5 Ni, 5—7,5 Cu u. 1,25—6 Cr neben 2,4—3,4 C, 1—2,75 Si u. 0,8—1,5 Mn. Die Form des Graphits ändert sich, u. das Eisen wird weiß u. nichtbearbeitbar. Zur Entfernung des Pb wird das fl. Eisen in der Pfanne mit 0,5—2% einer Salzmischung, die aus 30—80  $NaNO_2$  u. 20—70 wasserfreiem  $Na_2CO_3$ , bes. 50  $NaNO_2$  u. 50 wasserfreiem  $Na_2CO_3$  besteht, genügend lange behandelt, so daß die Rk. stattfinden kann, dann wird die Salzmischung entfernt u. das

Eisen nach Zusatz von 0,5—1 Ferrosilicium gegossen. (A. P. 2 352 452 vom 25/11. 1942, ausg. 27/6. 1944.) 802.6403

**Johannes Haag**, Deutschland, *Herstellung von Schweißeseisen und Schweißstahl*. Fl. Eisen oder Stahl u. fl. Schweißschlacke oder eine Silicatschlacke ähnlicher Zus. werden abwechselnd aufeinander gegossen u. verschweißen miteinander beim Erkalten. Die Schlacke kann auch kalt in Pulverform eingestreut werden. Durch Walzen, Pressen oder ähnliche Mittel erhält man eine gleichmäßige Verteilung der Schlacke u. ein dichtes, blasenfreies Material. (F. P. 895 200 vom 4/6. 1943, ausg. 17/1. 1945. D. Prior. 6/6. 1942.) 802.6409

**Differdinger Stahlwerke A. G.**, Luxemburg, *Herstellung von an Phosphor und Stickstoff artem Thomasstahl*. Der THOMAS-Prozeß verläuft in 2 Stufen, wobei jeder Stufe bas. Schlacke zugesetzt u. die P-reiche Schlacke der 1. Stufe vor Zusatz der Schlacke für die 2. Stufe entfernt wird. Zu gleicher Zeit mit der 2. Schlacke werden Metalle oder Legierungen eingeführt, die sich stark exotherm mit  $O_2$  verbinden u. die mit dem  $N_2$  des Bades Nitride bilden. Während der 1. Stufe wird die Temp. niedergehalten. Die 2. Schlacke muß bas. genug sein, um eine Rückphosphorung zu verhindern. Metall. Zuschläge sind Al, Si—Al, Ferrosilicium u. ähnliche Stoffe in Mengen von 1—6 kg je t Stahl. Man erhält so Stähle mit N-Geh. von 0,012% u. weniger. (F. P. 895 500 vom 12/6. 1943, ausg. 25/1. 1945. D. Prior. 23/12. 1941.) 802.6409

**August Thyssen-Hütte A. G.**, Deutschland, *Erhöhung der Citratlöslichkeit der Thomas-phosphatschlacke*. Gegen Ende der Entkohlung oder bei Beginn der Entphosphorung füt man zu dem Bade im Konverter S-arme Alkali- oder Erdalkalisilicate oder Glasabfälle. Um eine Löslichkeit des THOMAS-Mehls von mindestens 97% zu erreichen, soll das Verhältnis  $P_2O_5 : SiO_2$  0,34 nicht unterschreiten. Bei einem Si-Geh. des Roheisens von 0,23% wurde die Löslichkeit von 91,5 auf 99,3 durch Zusatz von 1,5% Alkalisilicat mit 72%  $SiO_2$  erhöht. Man kann auch  $SiO_2$ -reiche Fe-Erze mit gutem Erfolg verwenden. (F. P. 899 865 vom 18/11. 1943, ausg. 13/6. 1945. D. Prior. 1/11. 1941 u. 5/2. 1943.) 802.6409

**Kohle- und Eisenforschung G. m. b. H.**, Deutschland, *Windfrischverfahren*. Um einen Stahl mit niedrigem N-Geh. zu erzeugen, wird der Teil des Bades, der auf indirektem Wege mittels Eisenoxyds gefrischt wird, so groß wie möglich gemacht gegenüber dem Badteil, der direkt der Wrkg. des Windes ausgesetzt ist. Zu diesem Zweck wird der Konverter so gestaltet, daß die Blasformen den Wind nur auf die Oberfläche des Bades blasen. Ferner wird der größere Teil oder die Gesamtmenge des Kalks erst während der Entphosphorung oder am Ende der Entkohlung zugesetzt. (F. P. 905 704 vom 7/7. 1944, ausg. 12/12. 1945. D. Prior. 23/1. 1943.) 802.6409

**August Thyssen-Hütte A. G.**, Deutschland, *Bestimmung der Beendigung des Blasens beim basischen Windfrischverfahren*. Zwischen der Badtemp. im Augenblick der größten Flammenbildg., der Blasedauer u. dem P-Geh. besteht eine eindeutige Beziehung, die selbst unter vollständig verschied. Betriebsbedingungen gültig ist. Es ist also erforderlich, die Badtemp. im Konverter zu messen, wenn die Flamme ihr Maximum erreicht hat. Dann kann daraus die Blasedauer, die noch erforderlich ist, um einen bestimmten P-Geh. zu erreichen, abgeleitet werden, z. B. bei  $1610^{\circ}$  bedarf es, um einen P-Geh. von 0,05% zu erreichen, eines zusätzlichen Blasens von 28 Sek., bei  $1690^{\circ}$  von 110 Sekunden. — Schaubild. (F. P. 903 403 vom 17/4. 1944, ausg. 4/10. 1945. D. Prior. 1/4. 1943.) 802.6409

**Mannesmannröhrenwerke**, Deutschland, *Duplexverfahren*. Um zu verhüten, daß beim Umfüllen von fl. Stahl aus dem THOMAS-Konverter in einen SIEMENS-MARTIN-Ofen Thomasschlacke mitgerissen wird, gießt man den Stahl aus dem Konverter in einen ersten u. dann in einen zweiten Kippbehälter, der auf eine so hohe Temp. erhitzt ist, daß der Stahl sich nicht zu sehr abkühlt. Die Schlacke, die noch in den zweiten Behälter gelangt ist, wird abgekühlt u. zurückgehalten. (F. P. 899 390 vom 3/11. 1943, ausg. 29/5. 1945. D. Prior. 11/12. 1942.) 802.6411

**Electro Metallurgical Co.**, übert. von: **Frederick M. Becket**, New York, und **Russell Franks**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Schwach legierter Stahl mit hoher Dehnbarkeit und Schlagfestigkeit* bei n. u. tiefen Temp. u. mit erhöhter Widerstandsfähigkeit gegenüber Schlagbeanspruchungen bei erhöhten Temp. unter  $500^{\circ}$  enthält 0,1—1(%) C, nicht über 2 Mn, nicht über 1 Si u. 0,02—0,25 Nb. Der Stahl behält auch bei erhöhten Temp. sein feinkörniges Gefüge. Ein Nb-Geh. von 0,2 hebt die Schlagfestigkeit bei  $-100^{\circ}$  um 10 ft. lbs. (ca. 1,4 mkg) oder mehr. Der Stahl eignet sich zu Tiefziehzwecken u. zu Gegenständen, die einen Kern mit weniger als 0,5% C u. einen aufgekohlten Rand mit mehr als 0,8 C bei 0,02—0,5 Nb. besitzen (A. P. 2 264 355 vom 24/6. 1936, ausg. 2/12. 1941.) 802.6411



**Bethlehem Steel Co.**, übert. von: **Samuel Epstein**, Bethlehem, Pa., V. St. A., *Unberuhigter Stahl*. Durch Zusatz von 0,01—0,15 (%) V oder ca. 0,3 Cr verliert der Stahl seine Fähigkeit zu altern. Das V oder Cr kann während der Abstiches in die Pfanne oder während des Gießens der Blöcke in die Kokillen zugesetzt werden. Unberuhigter Stahl mit 0,03—0,15 V ist widerstandsfähig gegen Ausscheidungshärtung. Bleche aus diesem Stahl sind sehr geeignet für Tiefzieh Zwecke. Das Korn ist auf der Oberfläche feiner, im Innern etwas gröber. (A. P. 2 356 450 vom 28/2. 1942, ausg. 22/8. 1944.) 802.6411

**Electro Metallurgical Co.**, übert. von: **James H. Critchett**, Douglaston, und **Walter Crafts**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Feinkörniger, reiner Stahl* wird hergestellt durch Zusatz einer Legierung, die außer Fe noch 50—65% Si u. mindestens 1 Element aus jeder der folgenden beiden Gruppen enthält: 1. Ti, Zr, Ce, Hf u. Th. 2. V, Nb u. Ta. Der Geh. an jedem dieser Elemente soll mindestens 3% betragen. Die Zusatzlegierung enthält z. B. 50—65 Si, 5—15 Zr u. 5—15 V. Die Menge dieses Zusatzes liegt unter 5, vorzugsweise unter 1%. (A. P. 2 269 407 vom 14/4. 1938, ausg. 6/1. 1942.) 802.6411

**Chicago Development Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Reginald S. Dean**, Washington, D. C., und **Clarence T. Anderson**, Rolla, Mo., V. St. A., *Zunderbeständiger Stahl* enthält bis 0,15 (%) C, 20—50 Mn, bis 2 Si, 3—12 Al, 0,15—10 Cr u. 45—75 Fe. Er kann warm u. kalt gewalzt werden. Beim Erhitzen auf 1400—1600° F (760—870° C) bildet sich ein dünner Überzug auf der Oberfläche, aber auch bei langer Erhitzung kein Zunder. Durch anod. Behandlung kann ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film aufgebracht werden, der die Stähle gegen verd. Säure widerstandsfähiger macht, als es rostfreier Stahl ist. Infolge ihres niederen linearen Ausdehnungskoeff. sind die Stähle zur Herst. von Bimetallstreifen geeignet. Ferner werden sie wegen des hohen elektr. Widerstandes zu Heizelementen verarbeitet. Beispiele: 20 Mn, 6 Al, 2 Cr u. 72 Fe oder 30 Mn, 6 Al, 3 Cr u. 61 Fe oder 40 Mn, 5 Al, 1 Cr u. 54 Fe. (A. P. 2 376 869 vom 1/9. 1943, ausg. 29/5. 1945.) 802.6411

**International Nickel Co., Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **Albert Paul Gagnebin**, Red Bank, N. J., V. St. A., *Kalthärtender, verschleißfester Stahl* enthält 0,8—1,8 (%) C, 2—6 Mn, 3—10 Ni u. 1,5—3,5 Cr, wobei Ni + Cr + 2 × Mn mindestens 11, aber nicht über 21 betragen darf. Beispiele: 1,3 Cr, 4,5 Mn, 0,26 Si, 6,2 Ni u. 2,3 Cr oder 1,2 C, 5 Mn, 0,5 Si, 6 Ni u. 2 Cr. Durch Gießen in Kokillen oder Abschrecken in W. von hohen Temp. kann die Zähigkeit des Stahls erhöht werden. Seine Gußhärte von 10—14 Rockwell-C kann durch Kaltbearbeitung auf ca. 50 Rockwell-C gebracht werden. Die Stähle erfordern keine Warmbehandlung. Gegenüber den HADFIELD-Stählen besitzen sie den Vorteil rascher Härtung u. der Möglichkeit der Herst. im saueren Ofen. Die Stähle werden für Kugelmühlenteile, Walzen u. Platten für Backenbrecher verwendet. (A. P. 2 386 890 vom 14/4. 1943, ausg. 16/10. 1945.) 802.6411

**Chicago Development Co.**, Chicago, Ill., übert. von: **Reginald S. Dean**, Salt Lake City, Utah, V. St. A. *Rostfreie Mangan-Chrom-Stähle* enthalten 10—30 (%) Mn u. 17,5 bis 30 Cr, wobei mit steigenden Mn-Geh. die Cr-Geh. gesenkt werden können; wenn der Mn-Geh. auf 40 steigt, so genügen 12,5—16 Cr. Die Stähle werden auf 1200° erhitzt, in W. abgeschreckt, kalt bearbeitet u. dann auf 400—800° erhitzt; es wird eine Härtung ohne Versprödung erreicht. Vorzugsweise werden Elektrolyt-Eisen, -chrom u. -mangan verwendet, um nicht schädliche Elemente in die Legierungen einzuführen. Die Stähle werden verwendet für Getriebe, Lager, Kugel- u. Rollenlager, Werkzeuge, bes. Sägen, sowie für dünne Flugzeug- u. Automobilbleche. (A. P. 2 325 044 vom 12/7. 1941, ausg. 27/7. 1943.) 802.6411

**Kohle- u. Eisenforschung G. m. b. H.**, Deutschland, *Chromstähle*. Bei Stählen mit 2—8% Cr u. gegebenenfalls mit Mn- u. Ni-Zusätzen werden die Geh. an P u. C derart eingestellt, daß C + 5 × P nicht 0,25% übersteigt. In diesem Falle tritt nach dem Glühen u. Abschrecken in Öl kein Abfall der Kerbschlagzähigkeit oder Brüchigkeit bei langdauernder Erwärkung auf ca. 500° ein. Beispiel: 0,02 (%) C, 0,13 Si, 0,24 Mn, 0,017 P, 3,9 Cr, C + 5 × P = 0,105. (F. P. 894 469 vom 6/5. 1943, ausg. 26/12. 1944. D. Prior. 22/5. 1942.) 802.6411

**Ernest H. Wyche** und **Raymond Smith**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Ausscheidungshärtbarer Chrom-Nickel-Stahl* enthält: 0,03—0,15 (%) C, 12—20 Cr, 2—10 Ni, 0,25—10 Mn, bis 1 Al u. 0,4—2 Ti oder 0,5—3 Nb. Bes. geeignet sind Stähle mit 0,05—0,08 C, 15—18 Cr, 3—7 Ni, 0,03—1 Al, 6—0,5 Mn, u. zwar 0,5 Mn bei 7 Ni, 1—2,5 Mn bei 5 Ni u. 3—6 Mn bei 3 Ni u. einem Ti-Geh., der 0,2 plus dem 5—12fachen des C-Geh. beträgt. In jedem Falle soll das Verhältnis der Ferrit, Carbide u. Austenit bildenden Elemente so aufeinander abgestimmt sein, daß mindestens 20% des Gefüges aus bei verhältnismäßig niedrigen Temp. gebildetem α-Ferrit bestehen. Die Aushärtungstemp. liegt zwischen 300 u. 1100° F

(150 u. 593° C), vorzugsweise zwischen 900 u. 950° F (482 u. 510° C). — Schaubilder. (A. P. 2 381 416 vom 8/10. 1941, ausg. 7/8. 1945.) 802.6411

**Carpenter Steel Co.**, übert. von: **George Y. Luerssen** und **Carl B. Post**, Reading, Pa., V. St. A., *Lufthärtende Stähle*. Für Stähle mit 0,6—0,8 (%) C u. 3—4 bzw. 5—6 bzw. 7—8 Mn + C + Mo werden an Hand von Schaubildern die Härtetemp. ermittelt, die bei einem bestimmten Verhältnis der 3 Legierungselemente zueinander u. einem bestimmten Querschnitt zwecks Erzielung hoher Härte erforderlich sind. Beispiele: Ein Stahl von 4 in. (116 mm) Durchmesser mit 2 Mn, 1 Cr, 1 Mo u. 0,6—0,8 C besitzt nach Abschrecken von 1525—1550° F (830—843° C) durch Luftkühlung eine Härte von mindestens 59 Rockwell-C. — Schaubilder. (A. P. 2 355 224 vom 29/4. 1942, ausg. 8/8. 1944.) 802.6411

**Electro Metallurgical Co.**, übert. von: **Walter Crafts**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Tiefhärtbare Stähle*. Nach dem A. P. 2 280 283 wird härtbaren Stählen eine bes. große Härtetiefe dadurch erteilt, daß sie 0,0005—0,05 (%), vorzugsweise 0,001—0,015 B, enthalten. Der Si-Geh. soll 0,1—2, bes. 0,15—0,35 betragen. Nur Gehh. an B u. Si haben eine Wrkg. auf die Tiefe der Härtung. Außerdem soll noch mindestens ein kornverfeinerndes Element in größerer Menge, als zur Kornverfeinerung erforderlich ist, nämlich 0,03 bis 1% anwesend sein. Das A. P. 2 326 838 betrifft tiefhärtbare Stähle, die 0,1—1 Si, 0,2 bis 1 C, bis 2 Mn, 0,03—1 V u. 0,03—0,25 der kornverfeinernden Elemente Al, Zr u. Ti enthalten, wobei der Gesamtbetrag an Si u. kornverfeinernden Elementen mindestens 0,65 betragen soll. (A. PP. 2 280 283 vom 5/1. 1940, ausg. 21/4. 1942 u. 2 326 838 vom 2/3. 1940, ausg. 17/8. 1943.) 802.6411

**Haynes Stellite Co.**, übert. von: **Charles O. Burgess** und **William D. Forggeng**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Drehstahl*. Nach dem A. P. 2 297 686 enthält der Stahl 1—3 (%) C, 25—60 (%) Cr, mindestens 5 V, 35—70 Cr + V u. mindestens 15 Fe. Er kann außerdem bis 5 Si oder B oder beide Elemente zusammen bis 5, bis 10 Ni, bis 10 Co u. bis 10 eines oder mehrerer der Elemente W, Mo, Nb, Ta, Ti u. Zr enthalten. Die Werkzeuge werden auf Temp. von 550—850° für 5 Min. bei den höheren Temp. u. bis zu 20 Stdn. bei den niedrigeren Temp. erhitzt. Die Härte der Stähle schwankt zwischen 60 u. 70 Rockwell C. In dem A. P. 2 297 687 enthält der Drehstahl 1—3 C, 45—65 (%) Cr, 5—20 Co, 4—20 Ni. Bes. geeignet sind folgende Gehh.: 1,5—2,25 C, 50—56 Cr, 7—15 Co u. 6—15 Ni. Beispiel: 2 C, 53 Cr, 12 Co, 7 Ni, Rest Fe. Warmbehandlung durch Erhitzen auf 550—850° für 5 Min. bis 20 Stunden. Die Härte der Stähle schwankt zwischen 55 u. 70 Rockwell C. (A. PP. 2 297 686 u. 2 297 687 vom 30/7. 1940, ausg. 6/10. 1942.) 802.6411

**Timken Roller Bearing Co.**, übert. von: **Frederick R. Bonte**, Canton, O., V. St. A., *Nickel- und chromfreier Einsatzstahl*. Der Stahl enthält 0,1—0,3 (%) C, ca. 0,3—0,8 Mn, ca. 0,2—0,75 (vorzugsweise 0,4—0,6) Mo u. mindestens ca. 0,8—1,25 Si. Der Si-Geh. muß ausreichen, um bei der Wärmebehandlung des Stahls eine Graphitisierung zu bewirken. Für die meisten Verwendungszwecke können die Stähle bis zu 0,035 P u. S enthalten. Nach dem Aufkohlen werden die Stähle erhitzt u. von z. B. 1550° F (844° C) in Öl abgeschreckt u. bei 350° F (177° C) angelassen. Die martensit. Härteschicht kann bis zu 66 ROCKWELL-C gehärtet werden, während der aus Ferrit u. Martensit bestehende Kern ca. 23—25 ROCKWELL-C aufweist. Der Geh. an Graphitkohle beträgt ca. 0,07—0,09%. Bes. geeignet für Läger u. Getriebe. (A. P. 2 381 638 vom 20/5. 1943, ausg. 7/8. 1945.) 802.6411

**Fides Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten m. b. H.**, Deutschland, *Stahllegierungen für die Starkstromtechnik* enthalten 0,5—5 (%) Al u. 0,5—5 Si. Der letzte Walzstich wird kalt u. mit einer Querschnitts-abnahme von 40—90% ausgeführt. Zum Schluß folgt ein Glühen bei 850—1000°, bes. bei 900—950°. Die Legierungen enthalten vorzugsweise 1—2 Al u. 1—4 Si. Außer bzgl. der magnet. Eigg. sind diese Stähle auch in ihrer Biegefähigkeit u. BRINELL-Härte den üblichen Si-haltigen Dynamostählen überlegen. (F. P. 894 558 vom 11/5. 1943, ausg. 28/12. 1944. D. Prior. 16/2. 1942.) 802.6411

\* **Donald A. Oliver** und **Wm. Jessop & Sons Ltd.**, *Ferromagnetisches Material*. Anisotrop. Dauermagnete, bei denen die magnet. Eigg. in verschied. Richtungen in parallelen ebenen Zonen gesteigert sind, werden erzeugt, indem man den Werkstoff während der Abkühlung von einer Temp. über zu einer Temp. unter dem CURIE-Punkt einem magnet. Feld aussetzt u. indem man eine relative Drehung zwischen dem Werkstoff u. dem magnet. Feld während der Kühlung unter den CURIE-Punkt aufrecht erhält um eine Achse, die im rechten Winkel steht zu den parallelen ebenen Zonen. (E. P. 572 409, ausg. 8/10. 1045.) 802.6411

**Robert Bosch G. m. b. H.**, Deutschland, *Dauermagnetlegierungen* enthalten außer Fe noch 5—20 (%) Mn u. 5—50 Mo, z. B. 15 Mn u. 25 Mo. Der Stahl wird von 1200° in



W. abgeschreckt, dann bei 550° 6—8 Stdn. angelassen u. schließlich an der Luft abgekühlt. Nach der Magnetisierung betragen die magnet. Werte: Br = 7600 Gauss; Hc = 234 Oersted. Trotz ihrer Härte ist es möglich, die Stähle zu schmieden u. sie sogar in beschränktem Umfang kalt zu verformen. (F. P. 899 300 vom 29/10. 1943, ausg. 25/5. 1945. D. Prior. 30/10. 1942.) 802.6411

**Midvale Co.**, übert. von: **Harry L. Frevert** und **Francis B. Foley**, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Nichtmagnetische Lagerringe* bestehen aus einem Stahl mit 0,05—1(%) C, 5—10 Mn, 0,15—1 Si, 8—11 Ni, 4—8 Cr, 0,25—3 Mo u./oder W u. 0,03—0,25 N. Die Streckgrenze beträgt 78—85% der Zugfestigkeit. Bes. geeignet sind Stähle mit 0,57 C, 5,48 Mo, 0,52 Si, 9,05 Ni, 4,75 Cr, 0,15 Mo, 0,49 W u. 0,13 N bzw. mit 0,44 C, 6,90 Mn, 0,50 Si, 9,70 Ni, 5,77 Cr, 0,26 Mo, 0,11 W u. 0,15 N. Die magnet. Permeabilität dieser Werkstoffe ist gering. (A. P. 2 334 816 vom 21/8. 1943, ausg. 23/11. 1943.) 802.6411

**Hans Gustaf Albert von Kantzow** und **Bengt Gunnar Oscar Nordström**, Hallstahammar, Schweden, *Legierung für elektrische Widerstände* enthält außer Fe noch 15—35(%) Cr, 1—7 Al u. 0,5—8 Co. Ferner können vorhanden sein 0,1—3 Nb, 0,1—4 Mo, 0,5—4 Ti u./oder 0,2—3 W. Der C-Geh. soll so klein sein wie möglich u. ca. 0,01—0,3 betragen. Beispiele:

|          |     |      |     |     |     |      |     |      |     |
|----------|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|------|-----|
| Cr ..... | 24  | 25,8 | 26  | 27  | 18  | 27,2 | 28  | 26,2 | 19  |
| Al ..... | 4,5 | 4,7  | 5   | 5   | 4   | 5,3  | 6   | 5    | 5,5 |
| Co ..... | 3   | 3    | 1,5 | 2,5 | 1,5 | —    | 4,5 | 2,8  | 2   |
| Ti ..... | —   | —    | —   | —   | —   | —    | —   | —    | 0,8 |
| Mo ..... | 1   | —    | 0,4 | 1   | 0,2 | 1,1  | —   | —    | —   |
| W .....  | 0,7 | 1,2  | 0,6 | 0,5 | —   | 0,6  | 1,2 | 1    | 0,6 |
| Nb ..... | —   | —    | 0,7 | —   | 0,5 | 0,7  | 1   | 0,7  | 0,5 |

Die Legierungen besitzen hohe Festigkeit u. Hitzebeständigkeit bei hohen Temp. Durch Einblasen von N<sub>2</sub> in das geschmolzene Metallbad wird eine feine Verteilung von Nitriden in dem Bad erzeugt, die als Grundlage für die Erzielung einer möglichst großen Zahl von Kristallisationszentren u. feiner Kornverteilung dienen. Statt N<sub>2</sub> kann ein anderes gegen C inertes Gas eingebblasen werden. (A. P. 2 238 660 vom 30/6. 1939, ausg. 7/7. 1942. Schwed. Prior. 25/2. 1938.) 802.6411

**Revere Copper & Brass Co., Inc.**, übert. von: **Edward S. Bunn**, Rome, N. Y., V. St. A., *Zinklegierung* besteht aus 0,1—5,5(%) Cu, 0,05—0,9 Al, 0,05—0,9 Sb, mit der Maßgabe, daß die Summe der Al- u. Sb-Geh. nicht größer ist als der Cu-Geh., Rest Zn. Die Legierungen eignen sich zum Warmwalzen, Strangpressen u. Schmieden. Legierungen mit über 1,5 Cu sind auch kalt walzbar. Die Werkstoffe zeichnen sich aus durch hohe Zug-, Stoß- u. Schlagfestigkeit bei hoher Geschwindigkeit. Sie neigen nicht zu interkristalliner Korrosion u. Phasenänderungen beim Altern. (A. P. 2 380 922 vom 9/9. 1943, ausg. 7/8. 1945.) 818.6427

**Gustaf Newton Kirsebom**, Nordeide, Norwegen, *Raffination von Aluminium*, bes. von Si-haltigen Legierungen von der elektrotherm. Red. von Al-Silicate enthaltenden Erzen (Ton, Kaolin, Bauxit) mit C, die größere Mengen an Fe, Ti u. a. Elementen enthalten, sowie von Si-haltigen Almetallegerungen. Aus den Ausgangsstoffen wird Al mit Pb bei über 1000° ausgewaschen u. dann aus der Pb-Legierung durch Abkühlen auf ca. 450° abgeschieden. Der Vorgang kann zur weiteren Reinigung des Al wiederholt werden. Aus dem Al wird überschüssiges Pb durch Auspressen bei ca. 500° entfernt. Zweckmäßig arbeitet man in kontinuierlichem Betrieb u. zieht nur die unmittelbar unter dem Al befindliche Al-reiche Pb-Schicht in ein Kühlgefäß ab, aus dem man Al-freies Pb zurückpumpt. Zur Beschleunigung des Verf. kann man bei Überdruck (3 at) arbeiten. Die Löslichkeit des Al im Pb wird dadurch erhöht. Außer Pb können auch Bi, Cd u. Tl verwendet werden. (A. P. 2 382 723 vom 12/7. 1941, ausg. 14/8. 1945. N. Prior. 22/9. 1941.) 818.6443

**Aluminum Co. of America**, Pittsburgh, Pa., übert. von: **Ira M. LeBaron**, Arnold, Pa., V. St. A., *Aluminiumlegierung* besteht aus 1—12(%) Cu, 0,01—2 Li u. 0,01—1,5 Cd u./oder Zn. Ferner kommen Legierungen in Frage, die neben Cu u. Li noch mindestens eines der Elemente Cd, Hg, Ag oder Sn u. Zn in einer Gesamtmenge von bis zu 1,55 enthalten mit der Maßgabe, daß der Zn-Geh. zwischen 0,01—0,5 liegt. Die vergüteten Legierungen zeichnen sich durch hohe Zugfestigkeit u. Streckgrenze aus. Außerdem sind sie korrosionsbeständig. (A. P. 2 381 219 vom 12/10. 1942, ausg. 7/8. 1945.) 818.6443

**Dominion Magnesium Ltd.**, Toronto, übert. von: **Lloyd Montgomery Pidgeon**, Rockliffe Park, Ontario, Canada, *Gewinnung von Magnesium* durch therm. Red. von MgO-

haltigen Stoffen, bes. Dolomit, mit Ferrosilicium. Zur getrennten Abscheidung von Mg u. Na-Dämpfen ordnet man in dem aus dem Heizraum der Retorte herausragenden Kondensator über dem für die Niederschlagung des Mg vorgesehenen Teil eine Anzahl konz. Platten übereinander an, über die die Mg-freien Na-haltigen Dämpfe nacheinander in wechselnder Richtung hinwegstreichen. Die Entleerung des Reaktionsrückstandes findet in einer Kammer außerhalb des Heizraumes der Retorte statt. (A. P. 2 370 812 vom 5/3. 1942, ausg. 6/3. 1945. Can. Prior. 21/2. 1942.) 818.6445

**H-P-M Development Corp.**, Wilmington, Del., übert. von: **Harry A. Toulmin, Jr.**, Oakwood, O., V. St. A., *Herstellung von Formkörpern aus Metallpulvern*, von denen mindestens eine Teilmenge magnet. ist. Die Pulver werden in eine Form gefüllt, in der sie vor dem Pressen, um sie in bestimmter Weise auszurichten, der Einw. eines starken magnet. Feldes u. dann einer Ultraschallbehandlung ausgesetzt werden, worauf man sie zweckmäßig induktiv, erhitzt u. dann preßt. Durch die Vorbehandlung werden so dichte u. feste Preßkörper erhalten, daß ein Sintern nicht mehr erforderlich ist. (A. P. 2 384 215 vom 3/7. 1944, ausg. 4/9. 1945.) 818.6475

**General Motors Corp.**, Detroit, Mich., übert. von: **Olaf Rasmussen**, Dayton, O., V. St. A., *Herstellung poröser Metallgegenstände mit gleichmäßiger Dichte* u. mit erheblichen größeren Abmessungen in der Längsrichtung als in der Querrichtung, z. B. von Stäben u. Rohren, deren Länge mindestens das 3fache des Durchmessers beträgt. Metallpulver werden zu schwach kon. Körpern verpreßt, deren kleiner Durchmesser dem Stab- oder Rohrdurchmesser entspricht u. bei denen der Preßdruck auf die kleine Grundfläche wirkt, so daß an dieser Stelle der Körper die größte D. hat, die nach der größeren Grundfläche zu abfällt. Der Preßling wird dann gesintert u. durch eine Düse zu einem zylindr. oder rohrförmigen Körper verpreßt. Hierbei wird der Körper an den dickeren Stellen stärker gepreßt, so daß ein Ausgleich der D. erreicht wird. Bei Körpern aus harten Metallen, z. B. Stahl, bei denen mit einem Bruch an den Sinterstellen einzelner Teilchen gerechnet werden muß, kann man eine Nachsinterung vornehmen, die bei duktilen Metallen. (*Schwammeisen, Bronze, Messing*) nicht erforderlich ist. (A. P. 2 398 719 vom 15/5. 1943, ausg. 16/4. 1946.) 818.6475

\* **Aldo Vignolini**, Italien, *Brünieren von Gußeisen und Stahl*. Das Brünierungsbad hat etwa folgende Zus.: 49 (%) W., 35 NaOH, 15 PbO u. 1 KCN. Das zweite, das Fixierbad, besteht aus 40 W., 30 NaOH, 10 NaNO<sub>2</sub> u. 20 Na-Phosphat. An Stelle dieser beiden Bäder kann auch ein einzelnes Bad aus 60 W., 30 NaOH, 2 KCN, 6 NaNO<sub>2</sub> u. 2 PbO verwendet werden. Die beste Badtemp. ist 145–150° u. die Behandlungsdauer beim 2-Bäder-Verf. 1/2 Stde. je Bad mit einer zwischengeschalteten Spülung der Gegenstände. Beim kombinierten Bad genügt 1/2 Stunde. Das Verf. kann unter den gleichen Bedingungen, falls notwendig, wiederholt werden. (It. P. 412 724, ausg. 16/2. 1946.) 802.6535

**Charles M. Parker**, Steel in Action. Lancaster, Penns.: **Jaques Cattell Press**. 1943. (VI + 221 S. m. 18 Fig. § 2,50.)

**Andreas Velten**, Spanlose Formung der Metalle in Maschinenfabriken durch Gießen, Schmieden, Schweißen und Härten. Bd. 1. Formerei und Gießerei. 16. Aufl. Leipzig: **Jänecke**. 1945. (XII + 208 S. m. 297 Abb.) 8° = Bibliothek d. ges. Technik. 339. RM 3,—.

## IX. Organische Industrie.

\* **Anglo-Iranian Oil Co., Ltd.**, übert. von: **Eric W. M. Fawcett** und **Eric S. Narracott**, *Isomerisieren von Kohlenwasserstoffen*. Normale aliphat. KW-stoffe führt man in Ggw. von wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> als Katalysator sowie HCl u. W. als Promotoren in verzweigt-kettige KW-stoffe über. Das mol. Konzentrationsverhältnis von W. zu HCl beträgt dabei 0,0001–0,01. Die Rk. wird bei 50–200° u. unter einem Druck von ca. 10 at durchgeführt. (A. P. 2 391 775, ausg. 25/12. 1945.) 813.424

\* **Celanese Corp. of America**, übert. von: **Henry Dreyfus**, *Organische Verbindungen aus Halogenolefinen*. Erhitzt man Halogenolefine, in denen das Halogen mit anderen als den Doppelbindung-C-Atomen verknüpft ist, in Ggw. eines feinverteilten Metalles, wie Cu oder Ag, so erhält man Diolefine, die mit Halogenwasserstoff in Dihalogenparaffine übergeführt werden können. Aus den Dihalogenparaffinen kann man Disulfonsäuren, Halogen-nitrile, Dinitrile, Nitrilosulfonsäuren, Sulfocarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Aminosulfonsäuren u. Diamine erhalten. — 1,5-Hexadien kann aus Allylchlorid (I) hergestellt u. in 1,6-Dichlorhexan (II) umgewandelt werden, oder man kann 1,3-Dichlorpropan durch Einw. von HCl auf I gewinnen u. durch Kondensation in Ggw. von Cu II erhalten. (A. P. 2 387 723, ausg. 30/10. 1945.) 813.424

**Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H.**, Deutschland, *Tetrachloräthan*. Bei der Herst. von Tetrachloräthan (I), bei der man



2 Mol  $\text{Cl}_2$  auf ca. 1 Mol Acetylen in Ggw. von Chlorierungskatalysatoren einwirken läßt, das entstehende I auf eine an sich bekannte übliche Art kontinuierlich dest. u. aus dem Reaktionsgefäß von Zeit zu Zeit oder kontinuierlich eine geringe Menge Fl. entnimmt, arbeitet man besser in der Weise, daß man das zur Umsetzung benötigte  $\text{Cl}_2$  in einer gegebenenfalls gesätt. I-Lsg. zur Rk. bringt. Das dazu gebrauchte I wird zweckmäßig aus der I-Destillationskolonne abgezogen. Da auf diese Weise mit von Fremdgasen freiem  $\text{Cl}_2$  gearbeitet wird, verläuft die Rk. mit Acetylen fast quantitativ. (F. P. 53 137 vom 24/9. 1943, ausg. 19/9. 1945. D. Prior. 5/10. 1942. Zusatz zu F. P. 878 752; C. 1943. I. 2765.)

813.424

\* E. I. du Pont de Nemours & Co., Trichloräthylen (I), erhält man durch pyrolyt. Zers. von rohem  $(\text{CHCl}_2)_2$ . Das Rohmaterial (erhältlich durch Chlorieren von  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), das ca. 95% reines  $(\text{CHCl}_2)_2$  enthält, wird in Abwesenheit irgendeiner die pyrolyt. Zers. katalysierenden Substanz in der Dampfphase einer Temp. von 400—500°, vorteilhaft einer Temp. von 450—470°, unterworfen. Das Verf. kann, da keine Verunreinigung durch katalyt. Substanzen auftreten kann, ohne Unterbrechung kontinuierlich durchgeführt werden. Die Ausbeute an I beträgt ca. 80%. — Nach E. P. 575 559 werden I u. HCl dadurch in einem kontinuierlichen Verf. erhalten, daß man rohes  $(\text{CHCl}_2)_2$  fraktioniert dest., die Fraktion, die fast reines  $(\text{CHCl}_2)_2$  enthält, abtrennt u. in Ggw. eines Dehydrohalogenierungskatalysators, z. B.  $\text{BaCl}_2$ , der pyrolyt. Zers. unterwirft. (E. P. 575 530, ausg. 21/2. 1946, u. 575 559, ausg. 22/2. 1946.)

813.425

Dr. Alexander Wacker Ges. für Elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: Adolf Gerber, Helmut Müller und Hans Scheidemann), Deutschland, Herstellung von Alkaliakoholaten. Die bei der Alkalichloridelektrolyse an Hg-Kathoden entstehenden Lsgg. von Alkali-amalgam in Hg werden zuerst mit wasserfreiem A., dann mit W. behandelt. Diese Rkk. werden in 2 voneinander getrennten Zersetzungszellen ausgeführt, die so angeordnet sind, daß die Äthylalkoholzelle oben in die Wasserzelle eingesetzt ist, so daß die in der letzteren entstehende Reaktionswärme für die Beschleunigung der Alkoholat-bldg. in der oberen Zelle ausgenutzt wird u. nicht, wie bisher, eine besondere Erwärmungsvorr. nötig ist. Das Verf. hat außerdem den Vorteil, daß die im Anschluß an die Rk. mit A. ausgeführte Auslaugung mit W. die letzten Reste von Na aus dem Hg entfernt, die mit A. nicht auswaschbar sind. (F. P. 896 360 vom 13/7. 1943, ausg. 20/2. 1945. D. Prior. 25/7. 1942.)

805.444

Dr. Alexander Wacker Ges. für Elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: Helmut Müller und Heinz Rienzner), Deutschland, Herstellung von Alkaliakoholaten. Um die Verunreinigung durch freies Alkali zu vermeiden, die die aus den bei der Alkalichloridelektrolyse an Hg-Kathoden entstehenden Amalgamen hergestellten Alkaliakoholaten enthalten, werden die Amalgame mehrmals mit Alkoholen extrahiert, wobei man die erste Alkoholeinw. länger als die folgenden ausdehnt. Der erste Alkoholatanteil enthält dann fast quantitativ das im Amalgam stets vorhandene freie Alkali-hydroxyd, während die folgenden Fraktionen davon fast frei sind u. zu Synthesen usw. verwendet werden können. Das alkalihaltige Alkoholat wird mit W. zers., der A. abdest. u. die zurückbleibende Alkalilauge anderweit verwendet. Es ist zweckmäßig, das Amalgam bei der ersten Behandlung mit Alkali etwas zu erwärmen u. Graphit als Katalysator zu verwenden. (F. P. 902 897 vom 18/3. 1944, ausg. 14/9. 1945. D. Prior. 19/3. 1943.) 805.444

\* N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, übert. von: Gerald H. van de Griendt, Kenneth E. Marple und Leslie M. Peters, Mehrwertige Alkohole erhält man durch Erhitzen eines Olefins oder Glycerinaldehydins in einem wss. alkal. Reaktionsgemisch, das ein Alkalimetall (Na)-Carbonat u. -Bicarbonat enthält, wobei ein Metallhydroxyd, wie NaOH, in solch einer Menge zugegeben wird, die genügt, um die Alkalität der Reaktionsmischung im Carbonat-Bicarbonat-Bereich aufrecht zu erhalten. (E. P. 569 717, ausg. 6/6. 1945.)

813.501

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von nitrierten Chlorkohlenwasserstoffen aus chlorierten aliph. oder cycloaliph. KW-stoffen in der Gasphase bei 200—600° durch Behandlung mit den üblichen Nitrierungsmitteln, z. B. mit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  oder  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Geeignete Ausgangsstoffe sind z. B. Methyl-, Äthyl-, Butylchlorid, Hexyl- u. Cyclohexylchlorid. Gegebenenfalls arbeitet man in Ggw. eines Trägergases, wie  $\text{N}_2$  oder  $\text{CO}_2$ . — Man leitet stündlich 200 Liter Chloräthyl durch  $\text{HNO}_3$  (D. 1,22) von 100—120° u. führt das mit  $\text{HNO}_3$  beladene Dampfgemisch bei 380° durch eine Rohrschleife von 3 m Länge. Dabei entsteht Nitrochloräthan, welches aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt wird. Das unveränderte Chloräthyl u. die wiedergewonnene  $\text{HNO}_3$  werden in den nächsten Arbeitsgang hineingenommen. — In gleicher Weise wird Chlor-methyl bei 410—420° nitriert unter Bldg. von Nitrochlor-methan. (F. P. 899 786 vom 16/11. 1943, ausg. 11/6. 1945. D. Prior. 29/11. 1940.)

808.523

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Ameisensäure.** Bei der Herst. von Ameisensäure (I) durch Verseifen von Formamid mit W. u. einer Mineralsäure in Ggw. von I erhält man eine bes. reine I in guter Ausbeute, wenn man die Verseifung in einem Reaktionsgefäß beginnt u. zum größten Teil durchführt, in einem zweiten Reaktionsgefäß der gleichen Art zu Ende führt u. in einem Drehrohrofen I u. die als Nebenprod. anfallenden Ammonsalze gewinnt. — In ein innen ausgemauertes, mit einem Rührwerk u. einer Kühlschlange versehenes geschlossenes Reaktionsgefäß von ca. 3 cbm Inhalt führt man pro Stde. 225 (kg) Formamid, 177 HCl-Gas u. 104 W. ein u. hält die Temp. durch Kühlen auf 90°. Das Reaktionsgemisch gelangt nun in ein zweites gleiches, ebenfalls mit einem Rührwerk versehenes Reaktionsgefäß, in dem die Verseifung zu Ende geführt wird. Aus diesem zweiten Gefäß gelangt das Reaktionsgemisch in einen mit Schabeisen oder Förderschrauben ausgerüsteten, von außen beheizten Drehrohrofen, dessen erstes Drittel ausgemauert u. dessen übriger Teil mit Al-Blech ausgekleidet ist. Die durch Dest. abgetriebenen I-Dämpfe werden noch in einem mit Ringen gefüllten u. stündlich mit 25 l berieselten Waschturm von mitgeführtem NH<sub>4</sub>Cl befreit, worauf die Kondensation der Dämpfe erfolgt. Man erhält in der Stde. 230 90% ig. I u. 265 NH<sub>4</sub>Cl. — Das den Drehrohrofen verlassende Ammonsalz enthält noch 0,5—3% I. Dieser Geh. an I kann geringer werden, wenn man in den letzten Teil des Ofens ein wenig Wasserdampf einführt. In einem angeschlossenen, gegebenenfalls mit Innenheizung versehenen Gefäß kann man dann das Salz vollständig trocknen. (F. P. 52 710 vom 9/1. 1943, ausg. 17/5. 1945. D. Prior. 2/12. 1941. Zusatz zu F. P. 819 576; C. 1938. I. 1219.) 813.643

**Dr. Alexander Wacker Ges. für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, Crotonsäure (I)** erhält man durch Oxydation von Crotonaldehyd (II) in Ggw. von W., gegebenenfalls unter Hinzufügung geringer Mengen Essig-, Croton-, bes. aber Salpetersäure. Man erhält I sehr rein in ausgezeichneter Ausbeute. Die gute Verteilung der sich entwickelnden Reaktionswärme durch das anwesende W. erlaubt auch ein kontinuierliches Arbeiten, zweckmäßig im Gegenstrom. — In ein Gemisch von 100 (Gewichtsteilen) techn. 90,6% ig. II u. 3 W. leitet man unter Schütteln 6 Stdn. bei 60—70° O<sub>2</sub> ein. Man erhält I in Form eines weißen krystallinen Pulvers; Ausbeute 95,3%. In gleicher Weise erhält man mit 10 W. I; Ausbeute 98,1%. Die Mutterlaugen können unter Zugabe von frischem II zur Durchführung eines neuen Ansatzes verwendet werden. Arbeitet man in gleicher Weise mit 30 W., so wird nach dem Einleiten von O<sub>2</sub> das Gemisch bald homogen, man erhält I; Ausbeute 97%. (F. P. 899 779 vom 15/11. 1943, ausg. 11/6. 1945. D. Prior. 24/11. 1942.) 813.658

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Reinigung von Dicarbonsäuren (I).** Durch Oxydation mittels mol. O<sub>2</sub> aus alicycl. KW-stoffen erhaltene I werden gereinigt, indem man sie mit sauerstoffhaltigen organ. Lösungsmitteln, wie Carbonsäuren, Alkohole, Ketone, Ester, Lactone u. niedrige Acetale, behandelt, wobei alle Verunreinigungen in Lsg. gehen, die I dagegen ungelöst zurückbleiben. Durch Erhitzen im Vakuum oder in einem Gasstrom befreit man die Säuren von der ihnen anhaftenden Waschlöslichkeit. Unter Verwendung von HNO<sub>3</sub> wird schließlich umkrystallisiert. (F. P. 895 557 vom 16/6. 1943, ausg. 29/1. 1945. D. Prior. 1/6. 1942.) 81c.693

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von aliphatischen Dicarbonsäuren von der Art der Adipinsäure (I) und ihrer Homologen** durch Oxydation entsprechender hydroaromat. Verb. in fl. Phase mittels O<sub>2</sub> oder Gasgemischen, die O<sub>2</sub> enthalten, in Ggw. von üblichen Oxydationsbeschleunigern u. vorzugsweise von Carbonsäuren bei erhöhter Temp., dad. gek., daß auf diese Weise hydroaromat. Alkohole, jedoch in Ggw. von hydroaromat. oder aliphat. Ketonen oder von mindestens 2 C-Atome enthaltenden Aldehyden oxydiert werden. Geeignete Ausgangsstoffe sind z. B. Cyclohexanol, Methyl-, Dimethylcyclohexanol, Cyclopentanol. Als Katalysatoren verwendet man Salze von Mn, Co, Fe, Ni, V, Cr oder Cu. Essig-, Propion-, Bernstein-, Adipin-, Methyladipinsäure usw. sind brauchbare Carbonsäuren. Die Reaktionstemp. liegt im allg. zwischen 60 u. 120°, bes. bei 75—85°. — Z. B. werden 50 (Teile) o-Methylcyclohexanon mit 50 o-Methylcyclohexanol u. einer Lsg. von 0,02 KMnO<sub>4</sub> in 10 Essigsäure gemischt. Durch dieses Gemisch leitet man in 10 Stdn. bei 80° 100 O<sub>2</sub>. Es entsteht vorwiegend α-Methyladipinsäure. — Aus m-Methylcyclohexanon in Ggw. von Cyclohexanon ein Gemisch von I, α- u. β-Methyladipinsäure. — Aus Cyclohexanol in Ggw. von Propionaldehyd I. (F. P. 894 010 vom 15/4. 1943, ausg. 12/12. 1944. D. Prior. 21/9. 1940.) 832.698

**I. G. Farbenindustrie-Akt. Ges., Deutschland, Adipinsäuredinitril (I)** erhält man leicht in guten Ausbeuten, wenn man bei erhöhter Temp. in Ggw. von I als Verdünnungsmittel u. in Abwesenheit von W. 1.4-Dichlorbutan (II) mit Na-Cyanid (III) umsetzt. Zur Dehydratisierung des sehr hygroskop. u. daher feuchten III kann man III unter red. Druck bei



100—350° erhitzen oder das W. durch azeotrop. Dest. mit Bzl., Toluol usw. entfernen, wobei gleichzeitig I zugegeben wird, das III nach der Dest. vor neuer Feuchtigkeitseinw. schützt. Man kann ferner bei der Umsetzung von II mit III in I in Ggw. von wasserbindenden Mitteln, z. B. dem Doppelsulfat von K u. Al, Bleinaphthenat, abietinsäurem Al oder auch in Ggw. von Ca-Cyanid arbeiten. Diese wasserbindenden Mittel werden in Mengen von 1—4% bezogen auf III zugegeben. Um die in geringer Menge aus II entstehende HCl zu beseitigen, kann dem Reaktionsgemisch 0,5—4% Ca-Carbonat zugesetzt werden. Die Ausbeuten betragen über 90%. Korrosion tritt prakt. nicht ein, so daß in eisernen Gefäßen gearbeitet werden kann. — 30 (Gewichtsteile) 96% ig. III erhitzt man unter Rühren u. unter vermindertem Druck mehrere Stdn. auf 200°, versetzt dann mit 28 I, läßt im Verlauf von 4½ Stdn. bei 185—190° 32 II zufließen u. erhitzt noch 4 Stdn. bei 190—200°. Das Reaktionsgemisch versetzt man dann mit W., trennt die beiden sich bildenden Schichten u. dest. die nichtwss. Schicht. I wird in einer Ausbeute von 94,3% erhalten. Arbeitet man mit nicht getrocknetem III, so beträgt die Ausbeute nur 79%; auch lassen die beiden Schichten sich nur schwierig voneinander trennen. — 3 weitere Beispiele. (F. P. 898 118 vom 16/9. 1943, ausg. 11/4. 1945. D. Prior. 26/3. 1942.) 813.698

\* A. G. Terentjew, 1.1.2-Äthantricarbonsäurediäthylester. Bei der Umsetzung von  $\text{CHNa}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  mit 95% ig.  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  erhält man eine Ausbeute an  $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , die 10—12% höher liegt als bei der Umsetzung mit der gewöhnlich verwendeten 80% ig.  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ . (Russ. P. 64 933, ausg. 31/7. 1945.) 813.735

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von N-Cyanharnstoff, die im Mol. einen oder mehrere Cyanharnstoffreste tragen. Salze von Cyanamid (I) u. starken Basen werden in Ggw. oder Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln mit Verb. umgesetzt, die im Mol. eine oder mehrere Carbaminsäureester- oder Thiocarbaminsäureesterguppen enthalten. Die Carbaminsäureester u. Monothiocarbaminsäure-S-ester liefern dabei Cyanharnstoffe, die Dithiourethane u. Monothiourethan-O-ester entsprechende N-Cyanharnstoffe. Als Ausgangsstoffe sind u. a. genannt: *Butyl-, Dibutylcarbaminsäurephenylester, Cyclohexyl-, Dodecyl-, Octadecylcarbaminsäuremethyl-ester, Hexamethylenbiscarbaminsäuremethyl-ester, N-Methyl-bis-3-aminopropylamin- $\omega$ - $\omega'$ -di-N-carbonsäuremethyl-ester, 6-Piperidinohexylcarbaminsäureäthylester, N-Acetyl-N'-carbäthoxy-1.6-diaminohexan, Dipropyläther-3.3'-biscarbaminsäuremethyl-ester, Diäthylsulfid-2.2'-biscarbaminsäurephenylester, Tetramethyldipropyläther-3.3'-carbaminsäuredimethyl-ester, Tetra-(1.4-butylenglykol)-dipropyläther- $\omega$ - $\omega'$ -biscarbaminsäurephenylester* (erhalten durch Anlagerung von Acrylsäurenitril an Tetrabutylenglykol, Red. bis zum Diamin u. Umsetzung mit Chlorameisensäurephenylester), *Octadecan-1.12-biscarbaminsäuremethyl-ester, N-Carbomethoxy-6-aminocaprinsäuremethyl-ester, N-carbomethoxy-6-aminocaprinsäures Na, N-Carbomethoxy-2-aminobuttersäuremethyl-ester, N-Carbomethoxydiglycylglycinmethyl-ester, N-Carbalkoxyderiv. von linearen, niedrigpolymeren Polykondensaten, die von 6-Aminocaprinsäure her-rühren; N-Carbalkoxyderiv. von linearen Polyamiden, die aus Dicarbonsäuren u. einem Überschuß an Diaminen, z. B. aus 3-Methyladipinsäuremethyl-ester u. 3-Methyl-1.6-diaminohexan, gewonnen werden; 5-Oxypentylcarbaminsäuremethyl-ester, 5-Acetoxy-pentylcarbaminsäurephenylester, Carbomethoxy-6-aminohexylsulfat-Na, Butylthiocarbaminsäure-S-methyl-ester, Cyclohexyldithiocarbaminsäuremethyl-ester, Reaktionsprod. aus 2 Mol Carbäthoxy-6-aminocaprinsäure u. 1 Mol Hexan-1.6-diisocyanat; Carbalkoxyderiv. von peptidartigen Eiweißspaltprod. (Gelatine), Carbalkoxyderiv. von Polyaminen, wie Triäthylentetramin u. Polyäthylenimin. — Man kann nicht nur einfache ein- u. mehrwertige N-Cyanharnstoffe, sondern auch Deriv. herstellen, die durch verhältnismäßig empfindliche Gruppen substituiert sind, z. B. Deriv., die tert., bas. Stickstoff, alkohol. oder phenol. OH-Gruppen, Mercapto-, Acyloxy-, Acylmercapto-, Acylamino-, Estergruppen tragen. Es ist auch möglich, lineare komplizierte Kondensationsprod., die mehrere Amidgruppen enthalten, zu gewinnen. Geht man von Urethanen aus, die neben der Urethangruppe noch Estergruppen tragen, so können sich diese an der Umsetzung mit dem I-Salz in der Weise beteiligen, daß Verb. entstehen, die neben den Cyanharnstoffgruppen noch durch I substituierte Carboxylreste aufweisen. Schließlich kommen als Ausgangsstoffe Di- u. Polyurethane, z. B. der Tetramethyldicarbaminsäureester, S,S'-Hexamethylen-di-N-cyclohexylmonothiocarbaminsäureester, Tetramethylen-di-N-phenylcarbaminsäureester, das Reaktionsprod. von N-Carbomethoxy-5-aminopentanol mit Hexan-1.6-diisocyanat usw. in Betracht. Mit Ausgangsstoffen, in denen die Urethangruppen an bi- oder polyfunktionelle Gruppen gebunden sind, bes. mit linearen Polyurethanen, kann die Rk. je nach dem Mengenverhältnis zwischen den beiden Reaktionsteilnehmern einen verschied. Verlauf nehmen u. nach den statist. Gesetzen eine Spaltung der Kette in mehr oder weniger lange Bruchstücke erfolgen. — Die niedrigmol. Reaktionsprod. sind ziemlich leicht in W. lösl.; die höhernmol. Prod. lösen sich meist noch in A. u. A.—W.-Mischungen, die hochmol.*

Polyamide in Kresol, Ameisen- u. Essigsäure. Man verwendet die Prodd. für die *Herst. von plast. MM. u. Textilhilfsmitteln*; viele von ihnen eignen sich ohne weiteres als *Hilfsmittel der Textil-, Leder-, Papierindustrie*, z. B. als *Netz-, Erweichungs- u. Egalisiermittel*. Ist tert. Stickstoff, der gegebenenfalls quaternär gemacht werden kann, vorhanden, so haben die Prodd. *amphotere Beschaffenheit*. — Z. B. wird  $\frac{1}{2}$  Mol fein zerkleinertes Mono-Na-I in der 5fachen Menge wasserfreiem Isopropylalkohol suspendiert; dann gibt man  $\frac{1}{4}$  Mol *Hexamethylenbiscarbaminsäureisopropylester* (bei seiner Schmelztemp.) zu, erhitzt 6 Stdn. zum Sieden, kühlt ab, filtriert u. wäscht das ausfallende *Na-Salz*. Beim Ansäuern mit  $\text{HNO}_3$  scheidet sich  $\omega,\omega'$ -*Dicyanhexamethylendiharnstoff* ab. —  $\frac{1}{10}$  Mol *Di-Na-I* wird in A. suspendiert, wobei eine Suspension von *Mono-Na-I* in einer Lsg. von Na-Äthylat entsteht. Durch Rk. mit  $\frac{1}{10}$  Mol *Cyclohexyldithiocarbaminsäuremethylester* (aus Cyclohexylamin,  $\text{CS}_2$  u. Dimethylsulfat) gelangt man zum *Na-Salz von N-Cyclohexyl-N'-cyanthioharnstoff* u. durch Ansäuern zum *freien Harnstoff*. — Man carbomethoxyliert *Polyäthylenimin* mit Chlorameisensäuremethylester bis zur Sättigung u. setzt das dabei entstehende *Polyurethan* mit überschüssigem Mono-Na-I um. Das Erzeugnis hat *amphotere* Eigenschaften. *Animalisierungsmittel*. — *Methyl-di-γ-aminopropylamin* wird mit Chlorameisensäureäthylester in *bas. Diurethan* übergeführt u. dieses mit Mono-Na-I umgesetzt. Beim Neutralisieren mit  $\text{CO}_2$  entsteht ein *amphotes Produkt*. — Aus *Octadecylcarbaminsäuremethylester N-Octadecyl-N'-cyanharnstoff*; *Triäthanolaminsalz*. — Aus carbomethoxy-9-aminononansäurem *Na ω-Cyan-9-ureidononansäure*; *Ag-Salz*. — 3 Mol 3-*Methylhexan-1,6-dicarbaminsäuremethylester* u. 2 Mol 3-*Methyl-1,6-diaminohexan* werden unter vermindertem Druck bis zur Beendigung der Methanolabspaltung auf  $160^\circ$  erhitzt u. das *Reaktionsprod.* (Gemisch von Polyharnstoffen von verschied. Mol.-Gew. mit Urethanresten an den beiden Enden der Kette) mit überschüssigem Mono-Na-I in N-Methyl-α-pyrrolidon bei  $110^\circ$  unter Durchleiten von  $\text{N}_2$  behandelt. Das Reaktionsgemisch wird angesäuert. — Aus *Carbäthoxy-6-aminocaprinsäure* u. *Tetramethylenisocyanat* wird ein *Urethancarbonsäureamid* hergestellt, das etwa folgender Formel entspricht:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_4-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{COOC}_6\text{H}_5$ . Das mit Mono-Na-I hieraus hergestellte *Prod.* wird mit 1,6-Diaminohexanhydrochlorid in das *Hexamethylen-diaminsalz* übergeführt. *Ag-Salz*. — Aus *Dodecylcarbaminsäuremethylester N-Dodecyl-N'-cyanharnstoff*; *Na-Salz*, F.  $217-221^\circ$ , gibt eine schäumende u. gut netzende, wss. Lösung. (F. P. 891 539 vom 25/2. 1943, ausg. 9/3. 1944. D. Prior. 2/3. 1942.) 832.1054

\* *Imperial Chemical Industries Ltd.*, übert. von: Wm. R. Boon und Arthur R. Lowe, *Sekundäre Diamine* erhält man durch Alkylierung von Diarylidenderiv. von prim. Diaminen mit einem Dialkylsulfat oder einem Alkylester von  $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  u. anschließende Hydrolyse des so entstandenen quaternären Salzes. —  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  führt man mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}) : \text{CHC}_6\text{H}_5$  (I), F.  $32^\circ$ , über, stellt aus I mit  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  oder  $\text{NCH}_3$  ein quaternäres Salz her u. hydrolysiert dieses zu  $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCH}_3$ , Kp.<sub>27</sub>  $112-113^\circ$ . In ähnlicher Weise erhält man  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , F.  $111-112^\circ$ , u. daraus  $p\text{-}(\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ , Kp.<sub>20</sub>  $172^\circ$ . (A. P. 2 387 873, ausg. 30/10. 1945.) 813.1174

\* *Aktieselskabet „Ferrosan“*, *Ditertiäre Diamine* der Zus.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NR}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NR}'\text{R}''$ , worin R eine Alkyl- oder Aralkylgruppe darstellt u. R' u. R'' niedrige Alkylgruppen bedeuten, erhält man dadurch, daß man ein N-Alkyl- oder -Aralkylanilin mit Alkyl-Mg-halogenid behandelt u. auf die Mg-Verb. ein (2-Halogenäthyl)-dialkylamin einwirken läßt. So erhält man das HCl-Salz von *Phenylbenzyl-(2-dimethylaminoäthyl)-amin* (F.  $212^\circ$  aus A.) aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  u.  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Färbt sich tiefbraun mit  $\text{NaNO}_2$  u. HCl. (Län. P. 63 614, ausg. 18/6. 1945.) 813.1186

I. G. *Farbenindustrie Akt.-Ges.*, Deutschland, *Herstellung von Cyclohexanol und seinen Homologen*. Man läßt bei  $45-50^\circ$  wss.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Ggw. eines indifferenten organ. Lösungsm., z. B. Cyclohexan, erforderlichenfalls unter Zusatz eines Emulgiermittels, auf Cyclohexylen oder seine Homologen einwirken. (F. P. 901 027 vom 7/1. 1944, ausg. 16/7. 1945. D. Prior. 17/7. 1940.) 819.1984

\* *W. I. Ljubomilow*, *Katalysator für die Umwandlung von Pinen in Camphen*. Nach TISCHTSCHENKO u. RUDAKOWA hergestellter Ton wird mit Pinen oder Terpentin befeuchtet, 1—2 Stdn. auf  $140-150^\circ$  erhitzt, durch eine Filterpresse geschickt, mit A. gewaschen, 0,5—1 Sde. bei  $120^\circ$  getrocknet u. gemahlen. Mit diesem Katalysator beträgt die Ausbeute an Camphen über 70%. (Russ. P. 64 839, ausg. 31/5. 1945.) 813.2142

\* *Fryderyk Schwartz*, *Synthetischer Campher*. 10 (Teile)  $p\text{-Cymol}$ , 50  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  u. 8 Hg-Sulfat erhitzt man 60 Stdn. bei Atmosphärendruck unter Rückfluß. Man erhält eine Campher (I) enthaltende Lsg., aus der I in bekannter Weise gewonnen u. dann gereinigt werden kann. (A. P. 2 389 389, ausg. 20/11. 1945.) 813.2242





digende Wrkg. des Alkalis bei der Küpenfärbung findet Erwähnung. (Silk and Rayon 17. 810—12. Nov. 1943.) 138.7020

—, *Färben von Kunstseide. — Faktoren beim gleichmäßigen Färben.* III. Mitt. *Behandeln von Fehlern in Celluloseacetaterzeugnissen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Kurzer allg. gehaltener Überblick über die Färbetheorie der Acetatseide unter Berücksichtigung der verschied. Acetatfarbstoffklassen. Einige Hinweise prakt. Art werden gegeben. Behandelt wird ferner die Herst. von Matteeffekten auf Acetatseide. (Silk and Rayon 18. 320. 322. März 1944.) 138.7020

A. B. Meggy, *Drucken auf Textilien.* I. Mitt. *Die Temperaturerhöhung im Dämpfer.* Es wurde die Beziehung zwischen Kp. u. Konz. in Lsgg., welche die vier wesentlichen Bestandteile von Küpenfarbstoffdruckpasten enthalten, erforscht. Gezeigt wurde, daß die Kp.-Erhöhungswrkg. genügend groß ist, um den Temperaturanstieg im Dämpfer während des Dämpfens der Küpenfarbstoffdrucke zu erklären. Dieser Temperaturanstieg ist hauptsächlich auf die nichtkoll. Bestandteile der Druckpaste zurückzuführen; die Wrkg. des Verdickungsmittels ist unbedeutend. (J. Soc. Dyers Colourists 59. 192—96. Sept. 1943. Manchester, Dep. of Textile Chem. Coll. of Technol.) 138.7020

—, *Verbesserungen in der Lichtdrucktechnik.* Das Lichtdruckverf. auf Textilstoffe umfaßt die Herst. eines Silberbildes, die Veränderung dieses Bildes durch „Tonen“ u. die Veränderung des Silberbildes durch Färben. Die Herst. des Silberbildes geschieht durch getrennte Anwendung einer NaCl-Lsg. u. einer AgNO<sub>3</sub>-Lsg., wodurch im Innern des Gewebes ein weißer Nd. von AgCl entsteht; das Gewebe wird dann dem Lichte einer Bogen- oder Quecksilberdampf Lampe ausgesetzt, u. das Silbersalz wird dadurch braun gefärbt. Schwarze Bilder erhält man bei Anwendung von Goldsalzen. Die so erhaltenen Bilder werden wie in der Photographie entwickelt, dann getont u. mit Hilfe von Goldsalz und Natriumhyposulfit fixiert. Um verschied. Färbungen der Silberbilder zu erhalten, können durch Tonen Farbtöne, wie Marineblau, Dunkelgrün, Rotbraun oder Sepia, unter Anwendung geeigneter Salze des Fe, Co, Pb oder U erzielt werden. Es wird ferner ein Druckverf. auf unlösl. Ferrocyanidbeizen unter Verwendung von bas. Farbstoffen beschrieben. In der Praxis wird das Silberbild kalt mit einer Lsg. von Bleiferrocyanid in verd. Essigsäure behandelt, in welcher Lsg. das Silber in ein Gemisch aus Blei- u. Silberferrocyanid umgewandelt wird. Durch eine Lsg. von Kupferchlorid wird das „weiße“ Bild aus Blei- u. Silberferrocyanid alsdann in ein Bild umgewandelt, das aus einem Gemisch aus Kupferferrocyanid u. Blei- u. Silberchlorid besteht. Nach dem Behandeln in einer Lsg. von Natriumhyposulfit u. Auflösen des Silberchlorides wird das auf der Faser zurückgebliebene Kupferferrocyanid durch eine Lsg. von Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Chinon zum Kupfersalz reduziert. Die beheizte Faser wird nun mit einem der gebräuchlichen bas. Farbstoffe in Essigsäure gefärbt. (Silk and Rayon 17. 296. 298. Mai 1943.) 138.7020

J. Wakelin, *Textilfarbstoffe, die unter Verseifung angewandt werden. — Der Fortschritt auf dem Gebiet der Farbstoffe nimmt weiter zu, und neue Anwendungsverfahren werden beständig entwickelt.* Kurze Hinweise auf die ersten Baumwollfarbstoffe u. auf die Verwendung von Acetatfarbstoffen unter besonderer Berücksichtigung der verschiedenen Typen. Genannt werden in diesem Zusammenhang die Rapidogenfarbstoffe. Die Abhandlung beschäftigt sich im wesentlichen mit Azofarbstoffen, die in o-Stellung zur Azogruppe eine OH-Gruppe besitzen. Die an sich unlösl. Farbstoffe werden in pyridin. Lsg. verestert, die Textilien mit dem lösl. quaternären Pyridiniumsalz behandelt u. der Ester dann auf der Faser mit Alkali verseift, d. h. die Verb. wird wieder in die unlösl. Form übergeführt. Für die Veresterung am geeignetsten haben sich substituierte Benzoesäurederiv. v., wie p-Chlormethylbenzoylchlorid, erwiesen, wobei als Farbstoffkomponenten diazotiertes 2-Aminonaphthalin u. 2-Oxynaphthalin Verwendung finden. Weitere Einzelheiten des Acylierungsverf., das auch für Anthrachinonfarbstoffe angewandt werden kann, werden angegeben. Das Verf. kann auch im Druck verwendet werden. Entsprechende Ausführungsbeispiele werden angeführt. Gleichfalls von Bedeutung sind die Farbstoffe für die Herst. spinngefärbter Viscoseseide. Weitere Einzelheiten, bes. hinsichtlich der Verseifung, finden sich im Original. (Silk and Rayon 19. 202. 205. Febr. 1945.) 138.7052

W. Norton Jones jr., *Die Schwefelfarbstoffe.* Übersicht mit 313 Literaturzitaten. (Chem. Reviews 36. 291—314. Juni 1945. Hesperus, Col., Colorado State Coll.) 101.7070

\* Henry C. Olpin und Sydney A. Gibson, *Färben von Textilien.* Färbungen, die von Leuchtgasverbrennungsprod. angegriffen werden, macht man durch das Zugesein bestimmter Kondensationsprod. von Aldehyden mit Aminotriazinen, wie CH<sub>2</sub>O u. Melamin, gegen diesen Angriff widerstandsfähiger. (E. P. 569 557, ausg. 30/5. 1945.) 813.7021



**Soc. Rhodiaceta** (Erfinder: Paul César Joly), Frankreich, *Verfahren zum Färben von Textilgut*. Fäden, Zellwolle, Fasern, Filme, Stapelfasern, Haare, Platten, Blätter, Röhren, Bänder, Trikotwaren u. Gewebe aus Cellulosederivv. oder Polyvinylverb. werden mit Lsgg. von Farbstoffen in Tetrahydrofuran (I) oder in einem dieses enthaltenden Gemisch kontinuierlich oder diskontinuierlich gefärbt. Für ein kontinuierlich durchgeführtes Färbeverfahren verwendet man als Lösungsm. entweder reines oder mit flüchtigen Stoffen vermischtes I, so daß eine vollständige Trocknung der gefärbten Partien, selbst unmittelbar nach der Färbung, statthat. Löst oder dispergiert man die Lsg. des Farbstoffes in I bzw. in einem dieses enthaltenden Gemisch in einem wss. Färbebad, welches gegebenenfalls Seife oder andere Netz- bzw. Emulgiermittel enthält, so erhält man eine sehr feine, für wasserunlös. Farbstoffe bes. empfehlenswerte Farbstoffverteilung. Eine angezettelte Kette aus Polyvinylchloridfäden wird mit einer Geschwindigkeit von 12 m/Min. auf einen Befuchtungszylinder geführt, wo sie mit einer Lsg. von 20 g 1.4.5.8-Tetraaminoanthrachinon in 750 ccm I u. 250 ccm denaturiertem Alkohol imprägniert wird. Man erhält augenblicklich eine intensive blaue Färbung. (F. P. 913 917 vom 20/4. 1942, ausg. 24/9. 1946.) 819.7021

**Joseph Riére**, Frankreich, *Verfahren zur Behandlung gefärbter Stoffe*. Man behandelt in der Küpe gefärbte Stoffstücke in einem Arbeitsgang mit einem Gemisch aus einem Oxydations- u. einem Seifungsmittel u. arbeitet bei Ggw. eines Pufferungsmittels, wie NaHCO<sub>3</sub>. Als ersteres dient z. B. ein in alkal. Medium beständiges Persalz, wie K-Persulfat, als letzteres ein sulfonierter Fettalkohol. Eine geeignete Behandlungslf. ist z. B.: 2 g/Liter Persulfat, 4 g/Liter NaHCO<sub>3</sub>, 5 g/Liter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 1 g/Liter sulfonierter Fettalkohol. (F. P. 907 341 vom 18/10. 1944, ausg. 8/3. 1946.) 819.7021

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Verfahren, um die Farbstoffaufnahme-fähigkeit von Fasern aus natürlicher oder regenerierter Cellulose oder aus Cellulosederivaten zu verbessern*. Man behandelt die Fasern mit Kondensationsprodd. aus einem Äthylenimin der nebenst. Formel, worin X eine —CO—, —COO—, —CO—NH—, —CH<sub>2</sub>O— oder —SO<sub>2</sub>-Gruppe, R ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylradikal, R<sub>1</sub> ein Alkylen-, Cycloalkylen- oder Arylenradikal u. —X—R<sub>1</sub>—X— das Radikal —C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—NH—CO—CO—NH—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>— bedeuten kann. Das Äthyleniminradikal kann durch ein anderes α,β-Alkyleniminradikal oder durch aliphat. Diamine, deren Aminogruppen durch ein Radikal mit mindestens 4 C-Atomen voneinander getrennt sind u. die mindestens 1 reaktionsfähiges H-Atom besitzen, ersetzt werden. Nach der Behandlung erhitzt man die Fasern auf erhöhte Temperatur. Man kann auch so verfahren, daß man zunächst in W. oder organ. Lösungsmitteln, wie Ameisensäure oder Essigsäure, lösl. Vorkondensationsprodd. auf die Faser bringt, letztere hierauf trocknet u. auf erhöhte Temp. erhitzt. — Man bedruckt z. B. ein Gewebe mit der folgenden Druckpaste: 30 g Tetramethylen-diäthylen-diharnstoff, gelöst in 470 g W., 20 g NH<sub>3</sub> zu 25%, 450 g Traganth (60 : 1000) u. 30 g Hexamethylen-diamin. Nach dem Trocknen läßt man das Gewebe durch Heißwalzen laufen; t = ca. 130°, Dauer 2 Minuten. Jetzt färbt man in üblicher Weise mit: a) 0,5% Chrysophenin G (s. SCHULTZ, Farbstofftabellen, 7. Aufl., Nr. 726); b) 1% Diaminscharlach B (s. daselbst, Nr. 377); c) 1% festes Brillantbenzoviolett 5 RH (s. daselbst, Nr. 342); d) 1% reines Diaminblau FF (s. daselbst, Nr. 510): 3% Naphtholblauschwarz S (s. daselbst, Nr. 299). Gemäß a—c erhält man Ton- auf Tonfärbung, gemäß d. schwarzen Zeichnungen auf klarblauem Grund. Zus. weiterer Druckpasten:

| Hexamethylen-<br>diäthylen-diharnstoff | W.  | NH <sub>3</sub><br>25%ig. | Traganth<br>60:1000 | Tetra-<br>methylen-diamin | Hexa-<br>methylen-diamin |
|--|-----|---------------------------|---------------------|---------------------------|--------------------------|
| 25 g                                   | 485 | 20 g                      | 450 g               | 20 g                      | —                        |
| 50 g                                   | 890 | 10 g                      | —                   | —                         | 50 g                     |
| 25 g                                   | 450 | —                         | —                   | —                         | 25 g                     |

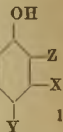
In der 3. Druckpaste werden an Stelle von Traganth 500 g einer wss. Lsg. mit 10% Na-Celluloseglykolat verwendet. (F. P. 898 318 vom 27/9. 1943, ausg. 19/4. 1945. D. Prior. 23/3. 1942.) 819.7021

**G. Siegle & Co. G. m. b. H.** (Erfinder: Karl Kumetat), Stuttgart, *Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen*, dad. gek., daß man Diazoverbb. wasserunlös. prim. Amine mit Acetessigaryliden bei Ggw. von größeren Mengen Al-Resinat für sich oder auf einem Pigmentträger kuppelt. Durch den Zusatz des Al-Resinats wird die Transparenz der Farbstoffe erhöht. Man kann der Acetessigsäurearylidlsg. eine gesondert hergestellte

Aufschlammung von Al-Resinat vor Beginn der Kupplung zusetzen oder gleichzeitig mit der Diazolsg. zulaufen lassen. Die Lsg. einer lösl. Harzseife kann man aber auch zur alkal. Acetessigarylidlg. zusetzen, dann eine Aluminatlg. zugeben u. anschließend die Kupplung vornehmen. — 44 (Gew.-Teile) Acetoacetylaminobenzol werden in 1300 Raumteilen W. mit 20 Raumteilen NaOH (40° Bé) gelöst. Die Lsg. wird in eine Lsg. von 27 Kolophonium in 500 Raumteilen W. u. 20 NaOH von 40° Bé gegeben. Vor Beginn der Kupplung fügt man noch eine Lsg. von 27 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> in 400 Raumteilen W. u. 50 NaOH (40° Bé) hinzu, gibt weiterhin 70 Na-Acetat in 350 Raumteilen W. zu u. säuert mit 50% ig. Essigsäure bis zu einem p<sub>H</sub>-Wert von ca. 5—6 an. Nun versetzt man mit einer Diazolsg., die aus 39,5 1-Amino-2-nitro-4-methylbenzol, 80 Raumteilen HCl (20° Bé), 500 Raumteilen W. u. 17,3 NaNO<sub>2</sub> hergestellt wurde. Nach dem Auskuppeln des Farbstoffs wird dieser abgesaugt, mit W. gewaschen u. getrocknet. Ausbeute 117 g. (D. R. P. 739 907 Kl. 22a vom 14/4. 1942, ausg. 7/10. 1943.) 808.7053

— (Erfinder: Karl Kumetat, Stuttgart), Herstellung von wasserunlöslichen Monoazofarbstoffen nach Patent 739 907 durch Umsetzung von Diazoverbb. wasserunlös. prim. Amine mit Azokomponenten, die keine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen enthalten u. in denen eine Hydroxylgruppe die Kupplung bestimmt, bei Ggw. von größeren Mengen Al-Resinat für sich oder auf einem Pigmentträger. — 75 (Gewichtsteile) 2-Oxy-naphthalin werden mit 74 NaOH (40° Bé) u. 80 wasserfreier Soda in 4500 W. gelöst. Dann wird eine Lsg. von 45 Kolophonium u. 47 NaOH (40° Bé) in 750 W. sowie eine Lsg. von 45 schwefelsaurer Tonerde, 22% ig., mit 82 NaOH (40° Bé) in 750 W. hinzugefügt. Nach dem Ansäuern mit 50% ig. Essigsäure bis zu einem p<sub>H</sub>-Wert von 6 versetzt man nach dem Abkühlen auf 10° mit einer Diazolsg., die aus 76 1-Amino-2-nitro-4-methylbenzol, 195 HCl (20° Bé), 1000 W. u. 34,5 NaNO<sub>2</sub> hergestellt wurde. Der ausgefallene Farbstoff wird abgesaugt, mit W. gewaschen u. getrocknet. (D. R. P. 750 758 Kl. 22a vom 21/5. 1942, ausg. 29/1. 1945. Zusatz zu D. R. P. 739 907, vgl. vorst. Ref.) 808.7053

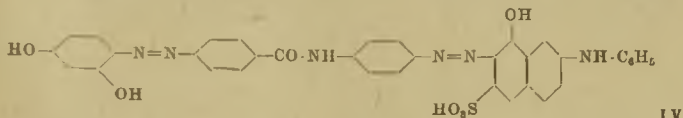
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Disazofarbstoffe, die außer einer sehr guten Löslichkeit in Lösungsmitteln, Ölen u. Wachsen eine ausgezeichnete Sublimierbarkeit besitzen, erhält man dadurch, daß man Diazoverbb., die sich von Aminoazofarbstoffen der allg. Zus. R<sub>1</sub>—N=N—R<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub> (worn R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> aromat. Kerne der Benzol- oder Naphthalinreihe bedeuten u. die Azo- u. Aminogruppe in 1- u. 4-Stellung zueinander stehen) ableiten, mit 1-Oxybenzolen, die in 2- oder 4-Stellung zur OH-Gruppe eine CH<sub>2</sub>OH-Gruppe enthalten, bes. aber mit Verbb. der allg. Zus. I, worn Y CH<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>OH, X CH<sub>3</sub> oder H u. Z H, CH<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>OH bedeutet, kuppelt. I erhält man durch Umsetzen von Phenolen, z. B. 1-Oxy-2-, -3- oder -4-methylbenzol, mit Formaldehyd. — Man diazotiert auf übliche Weise 233 (Teile) des Chlorhydrats von Aminoazobenzol u. gießt die diazotierte Lsg. in eine kalte Lsg. von 138 rohem 1-Oxy-2-methyl-4-oxymethylbenzol, die man dadurch erhält, daß man eine Lsg. von 108 1-Oxy-2-methylbenzol in 469 einer 10% ig. Na-Hydroxyd-Lsg. mit 127 einer wss. 36% ig. Formaldehydsg. versetzt. Zur Aufrechterhaltung der alkal. Rk. während der Kupplung gibt man noch NaOH zum Kuppelungsgemisch, filtriert den ausgefallenen Farbstoff (II) ab, wäscht neutral u. trocknet. I färbt Stearin, Paraffin, Öle u. Lacke in orangefarbenen, sublimierbaren Tönen. — Der durch Kuppeln des diazotierten Chlorhydrats von Aminoazotoluol mit 1-Oxy-2-methyl-4-oxymethylbenzol erhaltene Farbstoff (III) färbt in etwas rotstichigeren Tönen. Diazotiert man den Azofarbstoff, den man aus Diazobenzol u. α-Naphthylamin erhält, u. kuppelt mit einer Lsg. eines Gemisches von 1-Oxy-3-methyl-4-oxymethylbenzol u. 1-Oxy-3-methyl-6-oxymethylbenzol, so erhält man einen Farbstoff (IV), der Fette, Öle u. Lacke in orangebraunen Tönen von ausgezeichneter Sublimierbarkeit färbt. Das Färben verschied. Lacke, von Schuhcreme u. Kerzen aus Stearin mit den Farbstoffen II, III u. IV wird beschrieben. (F. P. 901 949 vom 14/2. 1944, ausg. 9/8. 1945. Schwz. Prior. 23/2. 1943.) 813.7055



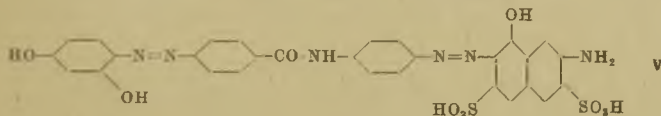
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Asymmetrische Polyazofarbstoffe. Man kuppelt 1 Mol tetrazotiertes 1-Amino-4-(4'-aminobenzoylamino)-benzol, das noch substituiert sein kann, in mineral-saurer Lsg. mit 1 Mol eines 1.3-Dioxybenzols u. in alkal. Lsg. mit 1 Mol einer Aminonaphtholsulfonsäure. Gegebenenfalls können die erhaltenen Disazofarbstoffe, sofern sie noch eine diazotierbare Aminogruppe enthalten, in Substanz oder auf der Faser mit anderen kuppelnden Verbb. vereinigt werden. — Die neuen Farbstoffe, in der Mehrzahl rot oder braun, sind leicht lösl. in W. u. besitzen gute Affinität zur pflanzlichen Faser. Die Färbungen weisen gute Echtheitseigg. auf u. können den gewöhnlichen Nachbehandlungen, z. B. mit Formaldehyd oder mit diazotiertem 1-Amino-4-nitrobenzol unterworfen werden. — Man diazotiert 32,6 Gewichtsteile 1-Amino-4-



(4'-aminobenzoylamino)-benzol (I) in 1000 Raumteilen W., das 80 Raumteile Salzsäure von 19° Bè u. 350 Gewichtsteile Eis enthält, mit 67 Raumteilen einer 30% ig. Na-Nitrit-Lsg. bei 5—12° in 40 Min., zers. das überschüssige Nitrit u. gibt nun 16 Gewichtsteile 1,3-Dioxybenzol (II), gelöst in 200 Teilen W., hinzu. Man kuppelt unter Lichtabschluß 24 Stdn. lang bei 15—20° u. saugt das erhaltene Prod. ab. Man verrührt die Paste, ca. 193 Gewichtsteile, mit 250 Teilen W. u. versetzt mit einer Lsg. von 46 (Gewichtsteilen) 2-Phenylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure (III) in 2000 W., die 90 Na-Carbonat enthalten. Man erhitzt nach der erneuten Kupplung auf 80—90° u. fällt den Farbstoff der wahrscheinlichen Zus. IV, 108 Gewichtsteile nach dem Trocknen, mit Kochsalz aus.



IV ein dunkles Pulver, gibt mit W. eine dunkelbraun-schwarze Lsg. u. färbt Baumwolle (A) in rotstichig braunen Tönen, die durch Nachbehandlung mit Formaldehyd waschechter werden. Durch Nachbehandlung mit diazotiertem 1-Amino-4-nitrobenzol erhält man kräftige, waschechte, gelbstichig braune Färbungen. — In ähnlicher Weise erhält man weitere Farbstoffe aus: diazotiertem 1-Amino-4-(4'-aminobenzoylamino)-3-chlor-6-methoxybenzol u. II u. III, färbt A schwarzbraun; diazotiertem I u. II u. 2-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, dunkles Pulver der wahrscheinlichen Zus. V, färbt A



in rotstichig braunen Tönen (diazotiert man auf der Faser weiter u. entwickelt mit einer alkal. Lsg. von 2-Oxynaphthalin, so geht die Färbung in ein kräftiges Schwarzbraun über, das gute Echtheitseigg. besitzt); diazotiertem I u. II u. 2-Benzoylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (VI), färbt A in roten Tönen; diazotiertem I u. II u. 1-p-Tolylamino-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure, gibt auf A aus einem Glaubersalzbad grünstichig schwarze Färbungen, die durch Nachbehandlung mit Formaldehyd wasserechter werden (durch Nachbehandlung mit diazotiertem 1-Amino-4-nitrobenzol erhält man einen oliven Farbstoff); diazotiertem I u. 1,3-Dioxy-2-methylbenzol u. VI, färbt A in roten Tönen, Erhöhung der Waschechtheit durch Nachbehandlung mit Formaldehyd. (F. P. 892 914 vom 27/3. 1943, ausg. 24/5. 1944. D. Prior. 10/10. 1940.) 813.7055

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

H. Ronald Fleck, Oberflächenbehandlung von Leichtmetallegerungen. Behandelt wird bes. der Oberflächenschutz durch organ. Überzüge. Um gutes Haften zu erreichen, ist neben dem Reinigen u. Aufrauen der Oberfläche ein geeigneter Grundanstrich erforderlich. Gewisse Chromate u. Silicate sind die besten Pigmente für derartige Grundanstriche. Die Art des Decküberzugs ist bedingt durch die Verwendungsart. Das Aufbringen richtet sich nach der Form der Gegenstände u. der gewünschten Härte des Überzugs. Im allg. ist die Härte bei kaltkatalysierenden u. ofentrocknenden Überzügen größer als bei lufttrocknenden. Die Kaltkatalysation besteht in dem Zusatz eines Katalysators, der eine Umwandlung des B-Zustandes (lös. in organ. Lösungsmitteln) in den C-Zustand (unlös. u. nicht schmelzbar) bewirkt. Die meist verwendeten Harze sind die Amin- u. Phenolharze. Die Ofentrocknung wird in außenbeheizten Strahlungsöfen, mit gasbeheizten Öfen oder mit elektr. Infrarotheizung durchgeführt. (Light Metals [London] 9. 400—04. Ausg. 1946. Ref. nach Materials and Methods 24. 1538. 1540. Dez. 1946.) 118.7092

Otto Andrieu, Neuzeitliche Herstellung von Milchtransportkannen. Günstige Erfahrungen wurden mit Kunstharzlacküberzügen bes. bei gezogenen Blechkannen gemacht, falls eine sachgemäße Vorbehandlung, saubere Arbeitsweise u. genaue Beachtung von Brennzeit u. Temp. erfolgten. Ausreichende chem. Beständigkeit gegenüber Milchsäure u. Reinigungsmitteln, Haftfähigkeit u. Elastizität ergeben Einbrennlacke, bes. solche auf Luphen-(Phenolformaldehydharz)-basis. Die Aushärtung der Überzüge muß bis zu einer Stufe erfolgen, wo ausreichende Unlöslichkeit mit mechan. Widerstandskraft u. Elastizität gekoppelt ist. Der Gefahr einer Unterrostung der Lackschicht wird durch Phosphatieren der Rohkanne nach dem Beizen begegnet. (Stahl u. Eisen 63. 920—21. 16/12. 1943.) 253.7116

**Hale A. Clark**, *Trocknen mit infraroter Strahlung*. Vgl. der Anwendungsgebiete der Konvektions- u. Strahlungsbeheizung, bes. auf dem Gebiete des Lacktrocknens. (Amer. Gas J. 152. 43—45. 62. Mai 1940.) 124.7116

—, *Silicone. Kunstharze von großer Wärmestabilität*. Wärmestabile *Silicone* werden von Dow CORNING CORP. (Midland, Mich.) erzeugt auf Grund der von SULLIVAN u. BRITTON entwickelten Verfahren.  $\text{SiCl}_4$ , Mg-Halid u. arom. Halide (Chlorbenzol) geben nach GRIGNARD Monosilanchloride  $\text{RSiCl}_3$ ,  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{R}_3\text{SiCl}$ , die durch Hydrolyse in Silanole, Silandiole oder Silantriolen übergeführt werden. Silantriolen wie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{OH})_3$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Si}(\text{OH})_3$  gehen beim Erhitzen in die Anhydride, Siloxane über, die ihrerseits zu Siliconharzen polymerisieren. Fl. *Silicone* (Verwendung zwischen  $-56^\circ$  u.  $200^\circ$ ) sind mit den üblichen Lösungsmitteln leicht mischbar, dagegen unverträglich mit A., Glykol u. Schmieröl. Für hitzefeste elektr. Isolierung dienen Imprägnierlacke mit Siliconharzen, die selbst bei  $93^\circ$  nicht erweichen. Siliconschmiermittel für niedere u. hohe Temp., die Metalle, Kautschuk u. Kunststoffe nicht angreifen. (Chem. Age 51. 404. 21/10. 1944.) 253.7180

\* **Newton, Chambers & Co. Ltd.** und **Reginald C. Tucker**, *Überziehen von Oberflächen*. Es wird ein Verf. zum Überziehen von Gegenständen mit Phenol-Formaldehyd-Kunstharzen oder -Lacken beschrieben, nach dem ein vollkommener Überzug aus einer Anzahl übereinanderliegender Schichten hergestellt wird, wobei die jeweilige Verwendung desselben Phenol-Formaldehyd-Lackes nicht erforderlich ist. (E. P. 556819, ausg. 22/10. 1943. 812.7093)

\* **South Metropolitan Gas Co.** und **Guy H. Fuidge**, *Herstellung einer Kohlentersfarbe*. Der Teer wird mit Luft oder Sauerstoff oder mit einer geringen Menge Schwefel bei  $180-230^\circ$  behandelt. Darauf wird eine geringe Menge eines pflanzlichen Öles u. eines Steinkohlentersöles, welches eine beträchtliche Menge von über  $300^\circ$  sd. Anteile enthält, u. außerdem ein feinverteiltes Füllmittel zugegeben. Das erhaltene Gemisch wird auf Anstrichfarbenkonsistenz gebracht durch Zusatz von roher Steinkohlentersnaphtha, welche mindestens 2% Steinkohlentersbasen enthält. (E. P. 560390, ausg. 3/4. 1944.) 808.7093

**Henkel & Cie. G. m. b. H.**, Deutschland, *Korrosionsschutzfarbenemulsion für Metallüberzugsherst.*, enthaltend wasserlös. Salze von Äthercarbonsäuren der allg. Formel  $(\text{RO})_x \cdot \text{R}' \cdot \text{COOH}$ , worin R ein beliebiger organ. Rest mit wenigstens 4 C-Atomen ist u. R' ein Alkylrest ist, der beliebig substituiert sein kann. x ist 1 oder 2. Solche Äthersäuren sind z. B. *Butoxyessigsäure*, *Isoamyloxyessigsäure*, *Phenoxyessigsäure*, *Cyclohexyloxyessigsäure*, *Tetrahydrofurfuryloxyessigsäure*. An Stelle der Alkalisalze können vorteilhaft auch die Salze der Säuren mit organ. Basen benutzt werden, z. B. mit Anilin, Cyclohexylamin, Cyclohexyldiäthylamin, Pyridin. Der Farbsuspension werden bis zu 1% des Korrosionsschutzmittels zugesetzt. — Eine Emulsion von 50 (Teilen) *Polyvinylacetat* in ca. 50 W. wird mit 0,5% des *Cyclohexylaminsalzes* eines Gemisches von Äthercarbonsäuren versetzt, welches erhalten wird durch Umsetzung von Monochloressigsäure mit einem Gemisch von Na-Alkoholen. Letzteres wird erhalten durch Einw. von metall. Na auf das Gemisch von Alkoholen, welches gewonnen wird bei der Wasserstoffred. von Fettsäuren mit 6 bis 9 C-Atomen von der Paraffinoxydation. (F. P. 895506 vom 15/6. 1943, ausg. 26/1. 1945. D. Prior. 24/6. 1942.) 808.7093

**Jules Mauler**, Frankreich, *Wandanstrich*. Als Pigment werden die hierfür üblichen Erdalkalicarbonate oder Silicate (I) verwendet, gegebenenfalls unter Zusatz von Farbpigmenten, als Bindemittel erfindungsgemäß *Alkalialginat* (II) zusammen mit koll. *Silicaten* (III), die eine Lamellenstruktur besitzen u. unter Einw. von W. unter starker Volumenzunahme aufquellen, wie *Montmorillonit*, *Confolensit*, *Beidellit*, *Nontronit*, *Sapiolit*, *Atapulsit*, *Bentonit* u. *Nedolith*. Ein Gemisch besteht z. B. aus 5—90% I, 5—20% II u. 5—30% III. Es kann in Pulverform oder gebrauchsfertig angerührt in Verkehr gebracht werden. (F. P. 905396 vom 25/3. 1943, ausg. 3/12. 1945.) 805.7093

\* **Richard Storrar**, *Plastische Masse zum Überziehen von Fußböden, Ziegeln und Wänden*. Die M., die wasserdicht, ölfest, feinkörnig, nahtlos u. ribfrei ist, besteht aus einer 50%ig. Lsg. von 10 (Teilen) Alkydharz, 9 Petroleumspiritus, 40  $\text{SiO}_2$ -Mehl, 13 Holzmehl u. ca.  $\frac{1}{3}$  Trockner. (Can. P. 430099, ausg. 18/9. 1945.) 811.7093

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung trocknender Öle*. Die bei der Dehydratisierung von 1,3-Butylen glykol (I) oder seinen Estern entstehenden, bisher nicht ausgenutzten Nebenprodd. können zu trocknenden Ölen verarbeitet werden, wenn man das W. u. die bei n. Druck unterhalb von  $170^\circ$  sd. Anteile entfernt u. den Rest einige Zeit auf Temp. zwischen  $100$  u.  $200^\circ$  erhitzt. Beide Verfahrensstufen können auch mit-



einander kombiniert u. im Vakuum ausgeführt werden. Die Eigg. der Öle können durch Änderung der Behandlungszeit u. Temp., sowie durch Einw. von Bleicherden weitgehend variiert werden. Die Ausbeute an Ausgangsprod. kann erhöht u. die Bldg. von Butadien zurückgedrängt werden, wenn man die Entwässerung von I in Ggw. von Di-Na- oder Al-Phosphat vornimmt. Die Öle sind unlösl. in W., gut lösl. in Ae., KW-stoffen u. den üblichen Lösungsmitteln. Die Trockenzeit kann durch Zusatz der üblichen Schwermetallsikkative verkürzt werden. Man dest. z. B. den Rückstand einer Dehydratisierung von I nach Entfernung der wss. Schicht bei 3 mm Druck so lange bei 80°, bis nichts mehr übergeht. Der Rückstand wird 5 Stdn. auf 120° erhitzt u. dadurch in ein in 16 Stdn. trocknendes Öl verwandelt. (F. P. 898 849 vom 14/10. 1943, ausg. 8/5. 1945. D. Prior. 14/7. 1942.) 805.7117

**Deutsche Hydrierwerke A.-G.**, Deutschland, *Lösungs-, Weichmachungs-, Quellungs-, Gelatinierungs- und Plastizierungsmittel*, bes. für Lacke u. MM. aus Celluloseestern u. -äthern, Polyvinylverb., natürlichen oder künstlichen Harzen u. a. stark polymerisierten Verb., bestehend aus den Estern des Hexahydrobenzylalkohols mit ein- oder mehrbas. Carbonsäuren, z. B. Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure, 2-Äthylcapronsäure, Butyloxyessigsäure, Cocosfettsäuren, Ricinolsäure, Glykolsäure, Thiodiglykolsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Citronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Cyclohexandiessigsäure. — Man löst 17 (Gewichtsteile) Nitrocellulose von geringer Viscosität in einem Lösungsmittelgemisch aus 45 Gewichtsteilen Butylacetat (100%), 8 Butanol u. 30 Xylol. Zu dieser Lsg. gibt man 10 (Gewichtsteile) Alkydharz in 10 Buttersäurehexahydrooctylbenzylester gelöst zu. Man erhält einen Lack, der einen glänzenden Überzug hinterläßt. (F. P. 903 123 vom 31/3. 1944, ausg. 25/9. 1945. D. Prior. 22/10. 1942.) 808.7125

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. M., *Weichmacher und Plastiziermittel für Superpolyamide und Superpolyurethane*, bestehend aus Brenzcatechin-, Resorcin- oder Hydrochinonäthern, die in der Äther- oder arom. Gruppe weitere Substituenten, wie Halogen, Carbamid- oder Carboxylestergruppen enthalten. — Man mischt eine Lsg. aus 4 (Gewichtsteilen) eines Superpolyamids aus 60 Hexamethylendiamin u. 40 ε-Caprolactam in 16 90% ig. Methanol mit einer Lsg. von 1 Brenzcatechinmono-ω-chlorbutyläther (I) in 30 Methanol u. gießt auf eine 70—90° heiße Glasplatte zu Filmen, die nach dem Trocknen transparent u. weich sind. I erhält man aus 1 Mol Brenzcatechin mit 1 Mol 1,4-Dichlorbutan als farbloses Öl; Kp., 152—155°; der gleichfalls brauchbare Resorcinmonobenzyläther ist ein klares gelbes Öl; Kp., 166—170°; das 1,4-Di-o-(oxyphenoxy)-butan erhält man aus 2 Mol Brenzcatechin u. 1 Mol 1,4-Dichlorbutan als farbloses, wachsartig kristallines Prod.; Kp., 218—222°. (F. P. 899 212 vom 28/10. 1943, ausg. 24/5. 1945. D. Prior. 4/5. 1942.) 811.7179

**Ges. für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Färben von Superpolyamiden und Superpolyurethanen.** Zum Färben von Superpolyamiden u. Superpolyurethanen dienen Methinfarbstoffe, die erhalten worden sind aus Aryliden der Cyanessigsäure u. Dialkylaminobenzaldehyd. Diese Farbstoffe besitzen eine ganz besondere Verwandtschaft zu den genannten Superpolymeren. Es werden gelbe u. grünlichgelbe Farbtöne erhalten. Man kondensiert z. B. das Anilid, Tuolidide, Xylidide, Anisidide, Kresidide, Monoäthyl-, Oxäthylanilid der Cyanessigsäure mit N-Methyl-N-oxäthyl-, N-Dioxalkyl-, N-Methyl-N-methoxäthyl-, N-Äthyl-N-methoxäthyl-, N-Methyl-N-acetoxäthyl-, N-Äthyl-N-acetoxäthyl-, N-Oxäthyl-N-methoxäthyl-p-aminobenzaldehyden, ferner mit N-β-Bromäthyläthyl-, N-β-Cyanäthyläthyl-, N-Diäthyl- u. N-Dimethyl-p-aminobenzaldehyd. Diese Stoffe werden in fein disperser Lsg. zum Färben verwendet, entweder suspendiert in Seifenlsg. oder in Sulfitablauge. (F. P. 898 141 vom 17/9. 1943, ausg. 11/4. 1945. Schwz. Prior. 22/9. 1942.) 819.7181

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Färben von Polyamiden und Polyurethanen.* Eine Verringerung der mechan. Widerstandsfähigkeit oder ein Brüchigwerden der Polyamide u. Polyurethane tritt auch bei mehrstd. Dauer des Färbens bei 50—100° dann nicht ein, wenn die Färbepolymeren Aldehyde, bes. Formaldehyd, oder Mittel enthalten, die unter den Bedingungen des Färbens Aldehyde abzugeben vermögen. — Man behandelt 3 Stdn. bei 85° 10 (Teile) eines Polyamids aus 60 Hexamethylendiaminadipat u. 40 ε-Aminocapronsäure in einem Bad, das sich zusammensetzt aus: 100 W., 100 einer wss. 30% ig. Formaldehydlsg., 1 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,5 Glaubersalz u. 1 der Cr-Verb. des Azofarbstoffs aus diazotierter 1-Amino-2-oxy-6-nitronaphthalin-4-sulfonsäure u. β-Naphthol. Man erhält eine braunschwarze Färbung. — In einem Bad, das aus 400 W., 150 Glyoxal u. 0,1 1-Amino-4-cyclohexylaminoanthrachinon-2-carbonsäureamid besteht, behandelt man 3 Stdn. lang bei 70° 10 eines Polyurethans, das man durch Erhitzen von 1 g-Mol des Diisocyanats von 1,6-Hexamethylen, 0,5 g-Mol 1,4-Butylenglykol u. 0,5 g-Mol Methylhexan-1,6-diol er-

hält. Das blau gefärbte Prod. wird mit W. gewaschen u. getrocknet. (F. P. 899 211 vom 28/10. 1943, ausg. 24/5. 1945. D. Prior. 22/11. 1941.) 813.7181

Reinhard Staeger, Schweiz, *Plastische Massen*. Als Weichmacher für plast. MM. benutzt man Ester aus mehrwertigen Alkoholen u. Carbonsäuren von 4 C-Atomen. Geeignet sind z. B. *Butylenglykoldimethoxybutyrat*, *-monoacetatmonobutyrat* u. *-monoacetatmonomethoxybutyrat* sowie *Pentaerythridibutyrat*, *-tetrabutyrat*, *-triacetatmonobutyrat*, *-dimethoxybutyrat*, *-tetramethoxybutyrat*, *-monoacetattrimethoxybutyrat*, *-dibutyratdimethoxybutyrat* u. *-monoacetatmonobutyratdimethoxybutyrat*. Die genannten Weichmacher eignen sich bes. zum Plastifizieren von Polyvinylchlorid. (F. P. 906 818 vom 16/8. 1944, ausg. 21/2. 1946. Schwz. Prior. 17/6. 1943.) 809.7181

\* Expanded Rubber Co. Ltd. und Alfred Cooper, *Poröse plastische Massen*. In fl. Monomere oder niedrige Polymere vom Polyvinyl- oder Äthenoidtyp werden bei mäßiger Temp. Gasblasen eingeleitet, bis die M. eine kautschukartige Konsistenz angenommen hat. Dann wird weiter erhitzt, bis die M. zäh genug geworden ist, um Zellstruktur zu behalten. (E. P. 572 588, ausg. 15/10. 1945.) 809.7181

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Kurt H. Meyer und A. J. A. van der Wyk, *Die thermoelastischen Eigenschaften von Kautschuk*. Die Abweichungen vom idealen Verh. gummiartiger Körper bei kleinen Dehnungen oder Stauchungen kommen von kleinen Veränderungen des Vol., die beträchtliche Veränderungen der inneren Energie u. der Entropie verursachen. Dagegen ist das Verh. ideal auch bei kleinen Deformationen bei Scherung, da diese keine Volumenveränderung verursacht. (Helv. chim. Acta 29. 1842—53. 2/12. 1946. Genf, Univ.) 257.7220

Werner Kuhn und Hans Kuhn, *Überlagerung von Wahrscheinlichkeitselastizität und Energieelastizität bei hohem Dehnungsgrade von Kautschuk*. I. Mitt. Es wird zunächst die bei schwacher Dehnung von Kautschuk aus statist. Gründen auftretende Rückstellkraft berechnet. Ferner wird die bei hohen Dehnungsgraden (große Werte des Dehnungsparameters  $\alpha$ ) zu erwartende Rückstellkraft berechnet unter Benützung einer Verteilungsfunktion, die bei großen Werten von  $h$  (Abstand zwischen Anfangs- u. Endpunkt eines Netzbogens) gültig ist, jedoch unter Vernachlässigung der bei hohem Dehnungsgrad auftretenden weiteren Effekte, die in der folgenden Arbeit berücksichtigt werden. (Helv. chim. Acta 29. 1615—34. 1/10. 1946. Basel, Univ.) 257.7220

Werner Kuhn und Hans Kuhn, *Überlagerung von Wahrscheinlichkeitselastizität und Energieelastizität bei hohem Dehnungsgrade von Kautschuk*. II. Mitt. (I. vgl. vorst. Ref.) Bis zu einem Dehnungsgrad  $\alpha = 3$  ist die an Kautschuk zu beobachtende Rückstellkraft eine reine Wahrscheinlichkeitselastizität. Es wird gezeigt, daß dieselbe aus 3 Anteilen zusammengesetzt ist, nämlich einem Orientierungsanteil, der von einer Orientierung der die Netzbogenanfangs- u. -endpunkte verbindenden Vektoren  $h$  herrührt, u. 2 Dehnungsanteilen, von denen der eine als Permutationsanteil bezeichnet wird, während der andere vom Betrage der Vektoren  $h$  abhängt. Es wird gezeigt, daß sich der Orientierungsanteil u. der Dehnungspermutationsanteil gegeneinander wegheben. — Bei hohem  $\alpha$  treten zur Längenänderung u. Orientierung der Netzbögen hinzu eine Wanderung der Vulkanisierungspunkte, ein Anisotropwerden des Einbettungsmediums, das Auftreten einer Energieelastizität neben der Wahrscheinlichkeitselastizität u. ein Zerreißen der Netzbögen. Unter Berücksichtigung des Auftretens einer Energieelastizität sowie des Zerreißen von Netzbögen bei hohem Dehnungsgrad wird die Gesamtenergie eines nach dem Vulkanisieren erstmals gedehnten Kautschuks in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad berechnet. Hierbei wird neben dem Zerreißen der Netzbögen berücksichtigt, daß die Entropie des einzelnen Netzbogens auf Grund einer bis zu hohen Werten von  $h$  gültigen Verteilungsfunktion zu bestimmen ist. Aus der so berechneten Entropie wird der statist. Anteil der kautschukelast. Rückstellkraft in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad gefunden. Bei kleinem Dehnungsgrad überwiegt der Wahrscheinlichkeitsanteil, bei hohem der Energieanteil der Rückstellkraft. Infolge des bei hohem Dehnungsgrad eintretenden sukzessiven Zerreißen von Netzbögen erreicht die Gesamtrückstellkraft nach anfänglichem überproportionalem Ansteigen mit wachsendem Dehnungsgrad ein Maximum. Der entsprechende Dehnungsgrad ist die Zerreißgrenze, die entsprechende Rückstellkraft die Zerreißfestigkeit. Die Dehnung, bei der das Zerreißen stattfindet, läßt sich in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung aus dem bei kleinem Dehnungsgrad beobachteten Elastizitätsmodul quantitativ bestimmen. Durch Vgl. der berechneten mit der beobachteten Zerreißfestigkeit wird geschlossen, daß die Netzbögen des Kautschuks dann zerreißen, wenn sie um 7% über die Länge der geradlinig ausgerichteten Zickzackkette hinaus gedehnt werden. — In Übereinstimmung mit einer qualitativ durchgeführten Betrachtung wird ferner festgestellt, daß die beob-



achtete Spannungs-Dehnungs-Kurve infolge des Wanderns von Vulkanisierungspunkten u. des Anisotropwerdens des Mediums (Krystallisationseffekte usw.) in ihrem mittleren Teil merklich weniger rasch ansteigt als die bei Vernachlässigung dieser Relaxations- u. Stabilisierungseffekte berechnete Kurve. (Helv. chim. Acta 29. 1634—59. 1/10. 1946.) 257.7220

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Plastizieren und Regenerieren von Natur- und Kunstkautschukvulkanisaten* durch Zusatz von ca. 1—5% *Anthranyl-9-mercaptan* (I). Naturkautschuk kann damit mastiziert werden, Butadienkautschuk wird bei 100—170° vorteilhaft in Ggw. von heißer Druckluft u. von überhitztem Dampf plastiziert, ebenso wird auch bei der Regeneration verfahren. I kann dem Bunalatex vor der Koagulation auch zusammen mit Phenyl- $\beta$ -naphthalin (? — vermutlich Phenyl- $\beta$ -naphthylamin — der Ref.) zugesetzt werden. I ist auch in alkal. Medium wirksam, so daß bei der Regeneration eine alkal. Zerstörung des Gewebes erfolgen kann. — 100 (Gewichtsteile) eines gemahlenen vulkanisierten Mischpolymerisats aus 75 Butadien u. 25 Styrol werden mit 2 I innig gemischt u. die Mischung 1—3 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach mehreren Durchgängen durch die Walze erhält man ein weiches Fell. (F. P. 899 764 vom 15/11. 1943, ausg. 11/6. 1945. D. Prior. 27/6. 1942.) 811.7233

\* John Lewis und Sidney C. Lewis, *Regenerieren von Kautschukabfällen* wie Reifen oder Schläuchen durch Erweichen mit Dampf unter Druck bei 230—270°, Abkühlen unter Luftausschluß u. Walzen. (E. P. 569 659, ausg. 4/6. 1945.) 811.7233

\* Wingfoot Corp., übert. von: Joseph P. Maider, *Verwendung von Kautschukhydrochloridfilm als Verpackungsmaterial*. Der Film ist ca. 0,001—0,002 in. dick u. besteht zu wenigstens 25% aus Kautschukhydrochloridfilm u. zu wenigstens 5% aus einem Mischpolymerisat aus Vinylchlorid u. Vinylidenchlorid. Plastiziermittel wie Butylstearat werden in Mengen von 2,5—20% angewandt. (Can. P. 430 316, ausg. 25/9. 1945.) 811.7237

\* Standard Oil Development Co., *Vulkanisierbare Polymere aus Diolefinen. Butadien* wird mit Hilfe eines Emulgiermittels, vorzugsweise Seife, in W. emulgiert u. in Ggw. eines Peroxydalkalysators bei einem  $p_H$ -Wert von 8,1—8,8 anfangs bei niedriger u. zum Schluß bei höherer Temp. polymerisiert. (E. P. 572 475, ausg. 10/10. 1945.) 809.7237

\* Wingfoot Corp., *Mischpolymerisate aus Butadien und Acrylonitril*. Man erhitzt eine wss. Emulsion, die mindestens 25% Butadien, mindestens 25% Acrylonitril u. 1—10% Methacrylsäuremethylester enthält. Trichlorpropionitril darf nicht zugegen sein. Die auf diese Weise entstehenden Mischpolymerisate bilden einen koagulierbaren Latex. Sie sind denen aus nur 2 Komponenten qualitativ überlegen. (E. P. 572 197, ausg. 27/9. 1945.) 809.7237

Ernst Schnabel, Deutschland, *Befestigen von Butadienkautschukschläuchen auf Metallschläuchen*. Man umwickelt den auf den Metallschlauch gezogenen Kautschukschlauch mit einem Faden aus Polyvinylalkohol, der ca. 12 Stdn. in W. gelegen hatte. Beim Trocknen zieht sich der Faden zusammen u. preßt den Kautschukschlauch fest auf die Unterlage. Der Kautschukschlauch kann auch sonst an verschied. Stellen mit Polyvinylalkoholfäden umwickelt werden, um eine zu starke Dehnung des Schlauches zu verhindern. (F. P. 902 852 vom 21/3. 1944, ausg. 14/9. 1945. D. Prior. 17/9. 1942.) 811.7241

#### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

\* G. Ss. Benin, *Reinigen von Diffusionsrübensaft*. Zunächst wird durch Zusatz von 0,2% (vom Gewicht der Rüben) CaO vorgereinigt, danach wird der Zuckersaft auf 103 bis 105° erhitzt u. der Nd. entfernt. Das klare Filtrat wird darauf durch Zusatz von 0,7 bis 0,8% (berechnet auf das Gewicht der Rüben) CaO bei 98—100° gesätt. u. bis zu einem  $p_H$ -Wert von 7,5 sulfitiert. Ohne zu filtrieren wird der Saft zu einem dicken Sirup eingedampft, welcher danach mit Diatomeenerde verrührt u. dann filtriert wird. (Russ. P. 66 812, ausg. 31/8. 1946.) 808.7413

\* Kings Patent Agency Ltd., übert. von: R. L. B. Du Coudray, *Krystallisieren von Zucker* durch Eindampfen einer Zuckerlsg. in einem Vakuumverdampfer bis zum gewünschten Eindickgrad. In gewissen Zeitabständen wird eine kleine Menge der Kochfl. aus dem Vakuumverdampfer in einen Nebenbehälter abgezogen, nachdem der Nebenbehälter zuvor mit dem Vakuumbehälter unter Druckausgleich gesetzt wurde. Anschließend wird der Nebenbehälter abgeschaltet u. die abgelassene M. in Zuckerkrystalle u. Melasse getrennt. Die Melasse wird in die Kochmasse durch geeignete Druckregelmittel zurückgeführt. Das Abziehen der Kochfl. wird fortgesetzt, bis die M. an krystallisierbarem Zucker erschöpft ist. — Vorrichtung. (E. P. 558 147, ausg. 23/12. 1943.) 808.7417

\* **N. V. W. A. Scholten's Chemische Fabrieken**, übert. von: **J. Lolkema** und **F. A. Möller**, *Herstellung von trocknen Stärkederivaten*, welche in kaltem W. lösl. sind. — 500 g einer Paste aus Stärke u. kaltem W., 58 g monochloressigsäures Na u. 80 g kryst. Ba(OH)<sub>2</sub> werden gut gemischt. Durch Verrühren der M. mit der 2—3fachen Menge W. wird eine viscose M. erhalten. Durch mäßiges Erhitzen wird eine Lsg. eines Stärkeäthers erhalten, die gebrauchsfertig ist. (Holl. P. 56 340, ausg. 15/6. 1944.) 808.7449

\* **Corn Products Refining Co.**, *Herstellung von gebildender Stärke*. Eine wss. Suspension der Stärke wird etwas oberhalb Raumtemp. mit einer geringen Menge HCHO oder CH<sub>3</sub>CHO in Ggw. einer geringen Menge einer anorgan. Säure bei einem p<sub>H</sub> von 1,6—2,5 behandelt. Die Säure bewirkt eine Verdünnung der Stärkemasse, u. der Aldehydzusatz bewirkt eine Verdickung der Masse. Das Prod. dient als Gelierungsmittel für Lebensmittel. (E. P. 566 236, ausg. 20/12. 1944.) 808.7449

\* **N. V. W. A. Scholten's Chemische Fabrieken**, übert. von: **J. Lolkema**, *Herstellung von Äthern und Estern von Stärke und anderen Kohlenhydraten*. Die Umwandlung der Stärke wird gefördert durch plötzliches Erhitzen über die Gelatinierungstemp., durch gleichzeitiges Pressen des Gemisches in dünne Schichten u. Trocknen. — 2 kg Kartoffelstärke, 2½ Liter W. u. 110 g NaOH werden gut gemischt. Darauf werden 250 g Dimethylsulfat bei 40—50° eingeführt u. ½ Stde. nachgerührt. Die schwach alkal. M. wird auf einem heißen Zylinder getrocknet u. gemahlen. — 200 g Stärke, 400 ccm W. u. 30 g einer 30%ig. NaOH werden miteinander gemischt, u. dann werden 10—25 g Äthylendioxyd eingeführt. Nach 1 Stde. wird das Gemisch neutralisiert u. getrocknet. (Holl. P. 55 779, ausg. 15/1. 1944.) 808.7449

**Hermann Schubert**, Deutschland, *Verzuckerung von Holz, Stroh oder ähnlichen pflanzlichen Cellulosesubstanzen*. Die Ausgangsstoffe werden zunächst mit einer 8—10%ig. NaOH-Lsg. 3—4 Stdn. gekocht, um die in dem Holz oder dgl. vorhandenen Polyosen herauszulösen. Gegebenenfalls werden der Lauge Netzmittel, z. B. in Form von alkylierten Naphthalinsulfonsäuren, u. außerdem geringe Mengen eines phenol. Körpers, z. B. β-Naphthol, als Lösungsvermittler zugesetzt. Danach findet eine Behandlung mit einem ClO<sub>2</sub>-Pyridin-Gemisch (0,25%) statt. Nach Entfernung der im Holz oder dgl. enthaltenen lösl. Polyosen wird der restliche Teil mit starken Mineralsäuren in üblicher Weise verzuckert. Die im Ausgangsstoff enthaltenen Ligninsubstanzen werden als Nebenprod. aus dem Rückstand in unveränderter Form gewonnen. — 100 (Teile) gemahlenes Kiefernholz werden mit 500 einer 8%ig. NaOH Lsg. 4 Stdn. gekocht u. darauf die ungelösten Anteile entfernt. Diese bestehen aus Cellulose u. Lignin. Sie werden nach bekannten Methoden verzuckert. — 100 Teile Buchenholz werden mit 800 Teilen einer 10%ig. NaOH-Lsg., welcher 5 Teile einer alkylierten Naphthalinsulfonsäure u. 10 Teile NaClO<sub>2</sub> zugesetzt sind, 5 Stdn. gekocht. Der Rückstand wird verzuckert. (F. P. 896 034 vom 29/6. 1943, ausg. 9/2. 1945. D. Prior. 13/7. 1942.) 808.7451

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

**Forman**, *Bemerkungen zur Führung eines Betriebsplanes*. Gewinnung von Durchschnittsproben für Milch; Best. der Fetteinheiten u. Berechnung der erzeugten Fettmengen. Fettbest. in der Sahne. Fettverluste beim Schlagen der Sahne u. Waschen der Butter. Regulierung des Wassergeh. in der Butter. Wägung der Butter, Verformungs- u. Wasserverluste. Auswägung, Verluste durch Austrocknung, Geh. an Nichtfetten; Wasserbest.; verschied. Arten zur Best. des Verbrauchs von Fetteinheiten zur Erzeugung von 1 kg Butter; Zus. der Buttermilch; Zentrifugieren der Milch, Käse- u. Quarkerzeugung. (Mlékařské Listy 36. 51—52. 3/3. 123—25. 26/5. 133. 9/6. 211—13. 29/9. 1944.) 259.7756

**Antonín Fiala**, *Was bewirkt bei der Kuh Fettabnahme in der Milch?* Natürliche starke Schwankungen des Fettgeh. (I) bei manchen Rindern, Abnahme bis zu 1%. Höchster I liegt meist vor einem Maximum der Milchgabe. Häufiges Melken hat günstigen Einfl. auf den I der Milch. Abnahme der Milchmenge u. des I mit dem Alter der Kuh. (Mlékařské Listy 34. 233—34. 27/10. 1944. Prag, Milchforschungs-Inst.) 259.7756

**Josef Prokš**, *Pflege der Sahnesäurekultur*. Fehler beim Ansäuern der Sahne vor der Buttererzeugung u. ihre verschied. Folgen. Bakterielle Schädigungen der Säurekultur (I). Die geeignetsten Bakterienstämme für I-Herst. sind: *Streptococcus cremoris* u. *Streptococcus lactis*. Zur Erzielung des Butteraromas sind vor allem *Betacoccus cremoris* u. *Streptococcus paracitrovorus* nötig. Geeignete Auswahl der Mischung: I-Zubereitung (Vorschrift). Tägliche Prüfung der I auf ihre Eignung. (Mlékařské Listy 36. 161—63. 21/7. 1944.) 259.7756

**J. D. Findlay**, **J. A. B. Smith** und **C. H. Lea**, *Versuche über die Verwendung von Antioxydantien bei sprühtrocknetem Vollmilchpulver*. Vollmilchpulver wird, in Abhängigkeit von Temp. u. Feuchtigkeitsgeh. (krit. Grenze zwischen 3—4%), bei der Aufbewahrung



minderwertig, was sich durch „talgigen“ Geschmack (Fetzters.), Verfärbung (Caramelisierung), Unlöslichwerden u. leimigen Geschmack (Zers. der nichtfetten Bestandteile) äußert. Zur Verhinderung dieser Vorgänge setzt man mehrere Antioxydantien [*Ascorbinsäure* (I), *Oxy- u. Dioxymaleinsäure*, *Gallussäure* u. ihre *Ester*, *Citronensäure*, *Kaliummelabisulfid*, *Hydrolysat von Gelatine*, *Natriumpyrophosphat* u. *Kreatinin*, *Natriumhypophosphit*, *Cystein*, *Tocopherolkonzentrat*, ein *synthet. Chroman*, *Hämatozylin*] einer durch Versprühen zu trocknenden Vollmilch zu u. verfolgt die Wrkg. geschmacksphysiologisch. Wegen ihres guten Effektes u. wegen ihrer geschmacklichen u. pharmakolog. Indifferenz scheinen vor allem das *Äthylgallat* (II) u. I als geeignet. Im Vers. unter techn. Bedingungen steigern I u. II, ohne einen Fremdgeschmack zu verursachen, die Resistenz des Milchpulvers gegen „talgigen“ Geschmack wesentlich. Gegenüber I, deren Geh. im Milchpulver bei der Lagerung durch Oxydation zurückgeht, während II unverändert bleibt, ist II stärker wirksam. In einer Konz. von 0,07%, bezogen auf das Milchpulver, steigert es die Haltbarkeit um das 2,5—3fache. (*J. Dairy Res.* 14. 165—75. März 1945. Kirkhill, Ayr. Mannah Dairy Res. Inst., u. Cambridge, Low Temperature Res. Stat.)

294.7756

**K. M. Henry, S. K. Kon, C. H. Lea, J. A. B. Smith und J. C. D. White, Zersetzungen bei der Lagerung von Trockenmagermilch.** Da der Ernährungseffekt von Trockenmagermilch (I) bei längerer Lagerung bei Zimmertemp. u. bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit stark zurückgeht (gleichzeitiges Auftreten eines „leimartigen“ Geschmacks u. eines Abfalls der Proteinlöslichkeit), wurden Verss. mit Trocken-Sprüh-Magermilch verschied. Feuchtigkeitsgeh. durchgeführt. Eine solche I (mit 7,3% Wassergeh.), 60 Tage bei 37° in N<sub>2</sub>-Atmosphäre gelagert, erleidet eine rasche Zers., die sich physiol. im Geschmack u. im biol. Wert, chem. vor allem in der Löslichkeit, in der Aufnahme von O bei Aufbewahrung in Luft) u. Abgabe von CO<sub>2</sub>, im Abfall des Geh. an freiem Aminosäuren-N u. dem Anstieg der Menge des mit Protein verknüpften reduzierenden Zuckers sowie der Reduktionswrkg. überhaupt äußert. — Vermutlich sind die beobachteten Veränderungen auf die Wechselwrkg. zwischen der Aldehydgruppe der reduzierende Zucker u. den freien Aminogruppen des Proteins zurückzuführen. Hierfür kommt neben den endständigen α-Aminogruppen der Aminosäuren bes. die ε-Aminogruppe des *Lysins* in Betracht. Dieser Schluß wird durch den Tiervers. bestätigt. I mit 4,7% bzw. 2,9% Feuchtigkeit erleidet mit abfallendem Wassergeh. eine entsprechend geringere Zersetzung. In N-Atmosphäre verläuft die Umsetzung langsamer als in Luft, wird aber nicht verhindert. — Die Versuchsergebnisse an I werden in Beziehung gesetzt zu den chem. u. biol. ermittelten Zersetzungserscheinungen, z. B. bei Weizen u. Weizenmehl, Sojabohnen, Mais u. Eiklar. Hinweis auf die Lysinzerstörung durch Wärme bei Milch, Casein u. Haferprotein. (*Nature* [London] 158. 348. 7/9. 1946. Reading, Univ., National Inst. for Res. in Dairying.)

294.7756

**C. H. Lea, Bemerkung über die Wirkung von Weißblech und von lackierten Oberflächen auf die oxydative Zersetzung von Butterfett.** Zur Aufklärung unterschiedlicher Beobachtungen über die Haltbarkeit von *Butterfett* u. *Vollmilchpulver* bei der Aufbewahrung in den üblichen Behältern aus *Weißblech* (I) oder aus verschieden lackiertem *Schwarzblech* (II) werden Verss. durchgeführt. Das Butterfett wird in Schichten von 0,025—0,05 mm auf die zu prüfende Unterlage aufgetragen, der Luft ausgesetzt u. dann der Geh. an Peroxyd-O (LEA-Zahl) bestimmt. Behälter aus nichtgewaschenem I (das Blech enthält Ölsuren auf der Oberfläche von der Verzinnung her) sind weniger gut als solche aus abgewaschenem I; die Ölsuren begünstigen die oxydative Butterfettzerstörung. Bei Vollmilchpulver wird der entgegengesetzte Effekt beobachtet. Vf. schreibt dies vor allem einer die Peroxyde zers. Wrkg. der nichtfetten Milchpulverbestandteile (Proteine) zu. Bei lackierten II-Behältern sind diejenigen mit synthet. Erzeugnissen (Phenol-Formaldehyd-Lacke) denjenigen mit natürlichen Öl-Harz-Lacken vorzuziehen. Die Art der Lackierung kann also zu einer gewissen Gefahrenquelle werden. (*J. Soc. chem. Ind.* 65. 136—38. Mai 1946. Cambridge, Low Temperature Stat. for Res. in Biochem. and Biophysics.)

294.7758

**Jaroslav Mašek, Ein weiterer Schritt zur Vereinfachung der Arbeit im Laboratorium.** Beschreibung u. Abb. zweier App. (Misch- u. Pipettier-App. nach KUKELKA) für Serienbestimmungen im Molkereilaboratorium. (*Mlékařské Listy* 36. 97—99. 28/4. 1944. Labor-Tschelkowitz, Rechenkontroll-Labor.)

259.7848

**Stanislav Svěd, Gewinnung einer Durchschnittsprobe aus der ganztägigen Milchlieferung.** Beschreibung u. Skizze eines selbsttätigen Abtropfers, der etwa 1% des Tagesanfalls der Milch in einer Molkerei für die Unters. abzweigt. Beispiel für den Stundenanfall bei Lieferung von 10000 Liter. (*Mlékařské Listy* 36. 99. 28/4. 1944.)

259.7848

**Jar. Franc, Überprüfung der Pipetten.** Selbsteichung der Pipetten durch Wägung. (*Mlékařské Listy* 36. 142—43. 23/6. 1944. Pardubitz.)

259.7848

**Richard Graebener, Nahrungsmittelfabriken, Deutschland, Entgiftung der Rückstände der Ricinusölgewinnung.** Zur Entfernung bzw. Unschädlichmachung von Ricin u. Ricinin in den Rückständen der Ricinusölextraktion, um sie wegen ihres Eiweißgeh. als Viehfutter verwenden zu können, wird das erstere durch trockene Erhitzung zerstört u. das letztere mit Chlf. extrahiert, wobei beide Operationen mehrfach abwechselnd wiederholt werden können. Man verfährt dabei z. B. wie folgt: 10 kg Rückstände werden fein gemahlen u. mit 50 kg Chlf. am Rückflußkühler schwach gekocht. Nach 10 Min. wird das Lösungsm. abgelassen u. das Kochen noch 2mal mit 50 kg Chlf. wiederholt. Zuletzt wird das Material zur Zerstörung des Ricins trocken auf Temp. über 80° erhitzt. (F. P. 900 609 vom 17/12. 1943, ausg. 4/7. 1945. D. Prior. 18/3. 1940.) 805.7791

Willy Dornar, Allgemeine und Milchwirtschaftliche Mikrobiologie. Frauenfeld, Leipzig: Huber & Co. 1943. (211 S. m. Abb.)

Fred W. Tanner, Microbiology of Foods. Champaign, Ill.: Garrard Press. 1944. (VIII + 1196 S.) \$ 12,50.

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

**Pieter Schoen & Zoon N. V., Holland, Gewinnung eines pflanzlichen Öls.** Ein für die Herst. von Speziallacken an Stelle von Sojaöl oder zum Anmachen von Zinkweiß verwendbares Prod., das auch als Nahrungsmittel brauchbar ist, gewinnt man aus den Samenkörnern der Hundszunge (Cynoglossa). (F. P. 900 272 vom 1/12. 1943, ausg. 25/6. 1945. Holl. Prior. 2/12. 1942.) 819.7895

**Jean de Faucamberge und Yves Marcelet, Frankreich, Ersatzmittel für Speiseöl,** welches farb- u. geschmacklos ist, bestehend aus in W. gequollener Methylcellulose, welcher Farb- u. Geschmacksstoffe zugesetzt werden. — Man erhält z. B. einen Mostrichersatz aus 1½ (Teil) Methylcellulose, 98 W., etwas gelbem Pflanzenfarbstoff, 2 ccm Essigsäure u. 1 Tropfen Mostrichessenz. (F. P. 893 798 vom 7/1. 1943, ausg. 30/10. 1944.) 808.7895

\* **D. A. Hansen, Gewinnung von Öl aus Walfischspeck,** welcher fein verteilt u. bei 50—60° durch eine Presse geleitet wird. (N. P. 67 042, ausg. 8/11. 1943.) 808.7899

\* **Haakon Torgerson, Gewinnung von Proteinen und Öl aus Fischabfällen** durch Zusatz von NaOH u. Kochen unter Dampfdruck. Man verwendet ca. 10% NaOH von der erhaltenen Proteinmenge. Die Lsg. wird auf 50° abgekühlt u. das Protein durch Elektrolyse oder durch Zusatz von übersättigter Säure gefällt. Das Öl wird nach dem Kochen vor dem Kühlen von der Oberfläche entfernt. (N. P. 66 302, ausg. 7/6. 1943.) 808.7899

**Metallgesellschaft A.-G., Deutschland, Zersetzung von fettsauren Seifen in Fettsäuren und Salze** durch Zusatz von niedermol. Fettsäuren. — In ein Gemisch von 150 (Gewichtsanteilen) Ameisensäure, 50 Essigsäure u. 50 Propionsäure trägt man langsam 100 einer Seife aus den synthet. höhermol. Fettsäuren von der Paraffin-KW-stoff-Oxydation ein. Darauf hält man das Gemisch ca. 15—30 Min. bei 80—100° unter kräftigem Rühren u. läßt absitzen. Die abgesetzte obere Schicht besteht aus 82 höherer Fettsäuren. Die untere Schicht enthält die niederen Fettsäuren u. die Salze dieser Säuren, welche durch Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. werden. (F. P. 899 787 vom 16/11. 1943, ausg. 11/6. 1945. D. Prior. 9/9. 1942.) 808.7913

**Vereinigte Ölfabriken Hubbe & Fahrenholtz, Deutschland, Gewinnung von mineralölfreien rohen Fettsäuren aus dem Oxydationsgemisch von höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffen** nach der Zers. der gebildeten Seifen mit Mineralsäuren, z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zunächst werden die unverseifbaren Anteile durch Dest. oder durch Extraktion entfernt. Die mineralensäurehaltigen rohen Fettsäuren werden mit den wss. Lsgg. gewaschen, welche bei der Gewinnung der Fettsäuren anfallen u. welche mit alkal. Mitteln neutralisiert worden sind. Z. B. verwendet man die Washwässer des rohen Oxydationsproduktes. — In 500 (g) W. werden 500 Seife von der Fettsäureoxydation gelöst u. durch Zusatz von 137 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, welche mit 425 W. verd. worden ist, bei 80° zersetzt. Beim Stehen trennt sich die Fettsäureschicht von der wss. Säureschicht. Letztere wird geschleudert u. dabei das abgeschiedene Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgetrennt. Die wss. Lsg. enthält danach noch 0,37% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, welche durch Zusatz von NaOH neutralisiert wird. Mit dieser neutralisierten wss. Lsg. wird das säurehaltige rohe Fettsäuregemisch in zwei aufeinanderfolgenden Gängen gewaschen. Man gewinnt 377,5 g wasserunlös. Fettsäuren. (F. P. 903 291 vom 11/4. 1944, ausg. 28/9. 1945. D. Prior. 28/6. 1943.) 808.7913

**Henkel & Cie., G. m. b. H., Deutschland, Reinigung von Carbonsäuregemischen.** Washwässer von Oxydationsprodd. von paraffin. KW-stoffen werden bei erhöhter Temp. mit HNO<sub>3</sub> behandelt. Z. B. wird das durch Erhitzen eines Paraffingatsch aus der CO-Hydrierung in Ggw. von KMnO<sub>4</sub> bei 110° erhaltene Oxydationsprod. mit W. gewaschen,



wobei eine Fl. von der VZ. 123 u. der SZ. 100 entsteht, die hauptsächlich Oxy- u. Dicarbonsäuren bzw. deren K- u. Mn-Salze enthält. Man führt die Metallseifen durch  $H_2SO_4$  in Sulfate über, dest. die flüchtigen Bestandteile bei  $110^\circ$  ab, versetzt den dunkelroten Rückstand (VZ. 633, SZ. 411, Esterzahl 222, Ketonzahl 161, Hydroxylzahl 78) bei  $100^\circ$  mit 85%ig.  $HNO_3$ , rührt noch 1 Stde. u. verdampft die überschüssige  $HNO_3$ . Es entsteht ein hellgelbes Säuregemisch (VZ. 664, SZ. 564, Esterzahl 100, Ketonzahl 53, Hydroxylzahl 19), das z. B. mit Butanol verestert wird. Man erhält beim Fraktionieren 15% eines farblosen, als Lösungsm. verwendbaren Prod. (Kp.  $70-140^\circ$ ) u. 75% eines lichtbeständigen, als Weichmacher verwendbaren Prod. (Kp.-z.  $100-200^\circ$ ). (F. P. 903 966 vom 4/5. 1944, ausg. 23/10. 1945. D. Prior. 19/10. 1942.) 809.7913

Henkel & Cie., G. m. b. H., Deutschland, Gewinnung von wasserunlöslichen Kondensationsprodukten aus den Rückstandsgasen von der Paraffinoxydation mit  $O_2$  oder  $O_2$ -haltigen Gasen. Die Gase werden abgekühlt u. danach mit organ. Fl. gewaschen, deren Kp. wesentlich oberhalb  $150^\circ$  liegt. Hierfür geeignete Waschfl. sind z. B. Mineralölfractionen, Teerölfractionen u. Dieselölfractionen, welche gegebenenfalls einer Cracking unterworfen waren; andere geeignete organ. Waschfl. sind Carbonsäuren, Alkohole, Ketone, Äther, Ester u. Phenole. Außerdem sind dafür die fl. Reaktionsprodd. oder Fraktionen davon geeignet, welche bei der Oxydation von Paraffin-KW-stoffen entstehen, z. B. die als erster Teil übergehenden Fettsäuren oder die nicht verseifbaren Anteile mit einem Kp.  $150-350^\circ$ . — 1000 cbm der aus den Oxydationsöfen bei der Oxydation von FIBOHER-Gatsch entweichenden Restgase werden auf  $25^\circ$  in einem Röhrenkühler gekühlt, wobei ein Teil kondensiert. Dabei gewinnt man 15,5 kg eines öligen Kondensationsprod. u. 79,3 kg einer wss. Fl., welche 30% niedermol. Fettsäuren enthält. Die gasförmigen Anteile, welche bes. die restliche Luft enthalten, werden mit dem zuvor gewonnenen öligen Kondensationsprod., welches durch Abkühlen von den bei  $0^\circ$  festen Anteilen u. durch Dest. von den unterhalb  $170^\circ$  sd. fl. Anteilen befreit worden ist, im Gegenstrom in einer Rieselsäule gewaschen. Das Washöl nimmt dabei 10,3 kg an Stoffen auf. Außerdem werden noch 15,6 kg einer wss. Fl. abgetrennt, welche ca. 18% niedere Fettsäuren u. 6% neutrale sauerstoffhaltige Substanzen enthält, z. B. Ketone, Aldehyde u. wasserlös. Alkohole. Diese werden durch Dest. gewonnen. Die Waschfl. gibt bei der Dest. eine bis  $170^\circ$  übergehende Fraktion von 8 kg, wovon ca. 80% zwischen  $45$  u.  $128^\circ$  übergehen. Diese Fraktion hat die SZ. 60, VZ. 180, Hydroxylzahl 135 u. den CO-Index 328. Sie enthält wesentliche Mengen von niedermol. Ketonen u. ist von großem techn. Wert. Die aus dem ersten Waschturm entweichende Rückstandsluft, welche noch geringe Mengen von organ. Substanzen enthält, wird gegebenenfalls in einem zweiten Waschturm mit frischem Washöl gewaschen. (F. P. 903 921 vom 3/5. 1944, ausg. 22/10. 1945. D. Prior. 8/4. 1943.) 808.7913

Alexis Tchitchibabine und Constantin Barkovsky, Frankreich, Neutrale Seifen. Behandelt man höhere Homologen des Pyridins, deren Seitenkette mehr als 12 C-Atome enthält, mit Alkylhalogeniden oder anderen Alkylierungsmitteln, so erhält man Prodd., die die Eigg. gewöhnlicher Seifen besitzen, im Gegensatz zu den alkal. Seifen jedoch absol. neutral sind. Die wss. Lsgg. dieser Verbb. besitzen emulgierende, schaumbildende, weichmachende u. reinigende Eigg. u. können z. B. für kosmet. Zwecke Verwendung finden. Die neuen Prodd. weisen auch baktericide u. insekticide Eigg. auf. — Erhitzt man 46 (g)  $\alpha$ -Nonadecylpyridin (I) u. 31 Methyljodid unter Rückfluß u. kryst. die erhaltene wachsartige M. aus Essigsäureäthylester um, so erhält man 63  $\alpha$ -Nonadecylpyridinjodmethylat (II), kryst. Nd., F.  $90^\circ$ . Wird 49 II in 5 Liter W. mit 25 frisch gefälltem  $AgCl$  auf dem Wasserbad unter kräftigem Rühren erwärmt, so erhält man das Chlormethylat von I, das noch viel löslicher ist als II. In ähnlicher Weise wie II erhält man  $\gamma$ -Octadecylpyridinjodmethylat, gelbliche Schuppen, F.  $115-116^\circ$ . Weitere Prodd. erhält man aus: I u. Dimethylsulfat, krystalliner Nd., F.  $100-101^\circ$ ;  $\gamma$ -Octadecylpyridin u. Benzylchlorid, krystalliner Nd., F.  $86-88^\circ$ . (F. P. 907 844 vom 22/5. 1944, ausg. 22/3. 1946.) 813.7915

Eduard Bergen, Frankreich, Vasculose-Seife. Der fertigen Seife werden 25–50% ihres Gewichts an Vasculose zugesetzt. Hierunter wird nach FREMY u. URBAIN das Gemisch der terpen-, harz- u. teerartigen Bestandteile des Holzes zusammen mit der Cellulose verstanden, das die Zus.  $C_{18}H_{10}O_8$  u. die D. 0,250 hat. Die Vasculose für die Seifenherst. wird vorzugsweise aus Holundermark durch Extraktion mit verd. Alkalien,  $HCl$  u.  $Cu-NH_2$ -Lsg. gewonnen. Sie stellt ein graues, nicht griffiges Pulver mit intensivem Harzgeruch dar. (F. P. 907 325 vom 17/10. 1944, ausg. 8/3. 1946.) 805.7915

Eduard Bergen, Frankreich, Vasculose-Seife. Die Seife enthält den Zusatz eines Gemisches aus Holzcellulose u. Vasculose im Verhältnis 2:3. Die letztgenannte Verb. wird nach FREMY u. URBAIN ebenfalls aus Holz gewonnen u. hat die Zus.  $C_{18}H_{10}O_8$ , ihre

D. beträgt 0,250. Sie stellt ein gelbgraues, harzartiges Pulver dar u. wird vorzugsweise Schmierseifen zugesetzt, z. B. im Verhältnis von 200 g Seife zu 100 g Vasculose + Cellulose. Die letztere verbessert die Wrkg. der Seife durch ihre schwache mechan. Reibung, die die Wäsche nicht angreift, u. die Vasculose verstärkt die fettlösenden Eig. der Seife. (F. P. 907 327 vom 17/10. 1944, ausg. 8/3. 1946.) 805.7915

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Seifenähnliches Produkt zum Waschen der Haut*. Die Sulfonierungsprodd. hochmol. Körper, wie Fettalkoholsulfonate, Umsetzungsprodd. von Fettsäurechloriden mit Taurinen usw. schädigen bei öfterem Waschen die Haut durch zu starke Entfettung. Dieser Übelstand wird dadurch vermieden, daß man den Prodd. kleine Mengen feinstverteilter schwer lösl. Salze hochmol. Carbonsäuren, z. B. der Mg- oder Zn-Salze der Undecansäure oder der Stearinsäure, zusetzt. — 120 (Teile) des Na-Salzes einer Paraffinsulfonsäure, die durch Behandlung der zwischen 180 u. 320° sd. CO-Hydrierungsprodd. mit SO<sub>2</sub> u. Cl<sub>2</sub> u. Verseifung des entstandenen Sulfochlorids erhalten wird, 80 eines Sulfonats in Form des Na-Salzes, das durch Sulfonieren von Isoheptylen in Ggw. von Essigsäureanhydrid erhalten wird, u. 100 eines Verdünnungsmittels werden in 2000 W. gelöst u. auf einem Walzentrockner konzentriert. 200 des so erhaltenen Prod. werden innig mit 10 eines Zn-Decanats vermischt u. dann in die gewünschte Form gebracht. Man kann auch mit 10 Zn-Stearat vermengen. Man erhält in allen Fällen handliche seifenähnliche Stücke, die gut schäumen u. reinigen. (F. P. 896 092 vom 1/7. 1943, ausg. 12/2. 1945. D. Prior. 5/6. 1940.) 813.7915

**Henry Woudhuysen und Gustave Bajol**, Frankreich, *Metallseifenpräparate*. Die Lsgg. von Metallseifen, bes. von solchen der Erdalkalien in pflanzlichen, tier. u. Mineralölen, werden in W. leichtlösl. oder emulgierbar gemacht, wenn man zu ihrer Herst. Öle benutzt, deren Wasserlöslichkeit durch irgendein bekanntes Verf., z. B. durch Sulfonierung, verbessert worden ist. Die Metallseifen werden dann unter Erwärmung in den Ölen gelöst u. der pH-Wert der Lsgg. so eingestellt, daß sie mit W. möglichst stabile Lsgg. oder Emulsionen bilden, die für die verschiedensten Zwecke, z. B. zur Herst. von Druck- u. Anstrichfarben, Desinfektions- u. Insektenvertilgungsmitteln, pharmazeut. u. kosmet. Präpp. usw. verwendet werden können. Man mischt z. B. 82 (Teile) wasserlösl. Vaselineöl, 12 einer Ag-Seife, 3 Fettsäuren u. 3 Alkalien. (F. P. 890 508 vom 22/7. 1942, ausg. 10/2. 1944.) 805.7915

**Bernardus Johannes Anthonius Nijdam**, Niederlande, *Waschmittel*. Ein fl., wasserfreies Waschmittel, ähnlich den fl. Seifen, das jedoch zum Gebrauch in 1%ig. Lsg. angewandt wird, besteht aus einem Gemisch von *Fettsäuren* u. *Fetten*, *Verseifungsmitteln* (I) u. *Fettlösungsmitteln* (II). Als I verwendet man KOH, NaOH, Ammoniak oder organ. Basen, als II vorzugsweise A., ferner CCl<sub>4</sub>, Bzl., Xylol, Naphtha u. Trichloräthan. Zum Gebrauch verd. man die Gemische mit W. bis auf 1%, wobei sich eine milchige Fl. bildet. Diese kann auch bei Temp. von 60—70° angewandt werden. Man mischt z. B. 30 (Gewichtsteile) Fettsäuren aus Cocosöl, 14 18%ig. KOH, 10 Xylol u. 16 A. oder 20 Fettsäuren aus Erdnußöl, 8 48%ig. KOH, 60 Trichloräthylen u. 12 Alkohol. Der Geh. an Fettsäuren soll 10—50, vorzugsweise 30—40% des Endprod. betragen, der an Fettlösungsmitteln die Hälfte bis 4 fache Menge der Fettsäuren, der Wassergeh. höchstens 10%. (F. P. 895 605 vom 17/6. 1943, ausg. 30/1. 1945.) 805.7919

Hildegard Beck, Zur Chemie der Ketonranzigkeit. (62 S. Maschinenschr.) Diss. Univ. München. 1946.

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

—, *Komplexe organische Verbindungen in der Textilindustrie. Äthanolamin- und Glykolyseifen. Versuche zum Eliminieren der Carboxylgruppe*. Rezepte für die Herst. von Seifen zum Reinigen u. Walken von Wolle u. von Lösungsmitteln enthaltenden Seifen. — Eig. der Seifen aus Triäthanolamin u. Fettsäuren. Triäthanolaminoleatseife ist halbfl., leicht lösl. in organ. Lösungsmitteln, daher auch zur Trockenreinigung geeignet. Das Reinigungs- u. Emulgierungsvermögen ist sehr hoch, sie dient daher zur Herst. von lösl. Ölen. Die Seifen aus Glykol u. Fettsäuren besitzen als Reinigungsmittel nur geringen Wert, sie dienen zur Trockenwäsche, als Emulgierungs- u. Schmiermittel, zum Lösen von Farbstoffen, Zurichten von Leder, Leimen von Papier usw. Diglykolyoleat, nichtalkal. fl. Seife, unlösl. in W., lösl. in KW-stoffen u. Alkoholen, wird in der Textilindustrie als Emulgierungsmittel verwendet. In Verb. mit Kaliseife erhöht sie die Festigkeit u. Biegsamkeit der erschwerten Seife u. Kunstseide u. vermindert die Fadenbrüche während des Webens. Diglykollaurat dient zum Schmieren, Reinigen, Weichmachen, Emulgieren u.



als Grundlage für Trockenreinigungsseifen. Bei der Gewinnung von Casein bewirkt ein Zusatz von 1—10% Diglykollaurat das Brechen des Schaumes auf entrahmter Milch oder Molken. Das Palmitat wird als Schlichte verwendet. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 90. 201—03. 17/9. 1943.) 196.7956

—, *Ein sulfonierter Fettsäureester*. „Phi-Φ-Sol“, sulfoniertes Öl der ONYX OIL & CHEMICAL CO., Netz-, Verteilungs- u. Weichmachungsmittel. Widerstandsfähig gegen hartes W., alkal. u. saure Lsgg. u. Bleichmittel, wie Peroxyd u. Chlor. Anwendbar bei der Veredlung u. Ausrüstung von Naturseide, Viscose u. Acetatseide, Baumwolle sowie allg. beim Textildruck. (Text. Colorist 62. 458—61. Juli 1940; 531—34. 564. Aug. 1940.) 140.7960

J. O. Amstutz, *Überziehen von Geweben auf elektrischem Wege*. Zerkleinerte Mineralteilchen oder kleingeschnittene Textilfasern werden auf einem Riemen in ein starkes elektrost. Feld (20 000—70 000 Volt) gebracht u. über dem Riemen ein Band oder Gewebe aus mit einem Klebemittel (Kautschuk, Harze u. dgl.) überzogenem Papier oder überzogenem Stoff geführt, wobei eine Elektrode unterhalb des Riemens, die andere über dem Band oder Gewebe angeordnet ist. Die Mineralteilchen oder Fasern werden von der unteren Elektrode abgestoßen, an das mit dem Klebemittel versehene Gewebe geschleudert u. dort festgehalten. Die Ware gelangt dann in einen Vulkanisierofen u. wird von dort abgenommen u. nach vollendeter Vulkanisation aufgerollt. Der Verwendungszweck derartig behandelte Textilien wird erwähnt. (Amer. Dyestuff Reporter 30. P 513—15. 29/9. 1941.) 138.7966

—, *Standardbeschreibung und Prüfungsmethoden für die zum Überziehen mit Kautschuk und Pyroxylin verwendeten Baumwollgewebe*. Die Vorschriften, die unter der Bezeichnung D 334 von der AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS herausgegeben, worden sind, erstrecken sich u. a. auf Unterss. über Fehlerquellen des Gewebes, die Appretur, das Vorhandensein schädlicher Chemikalien u. die Bruchfestigkeit. (Text. Colorist 62. 480—82. 490. Juli 1941.) 140.7970

P. P. Wiktorow, *Neue Beobachtungen über Veränderungen der physikalisch-chemischen Zusammensetzung der Baumwollfaser unter der Einwirkung verschiedener Reagenzien*. (Vgl. C. 1941. I. 593.) Unter Verwendung von Baumwollmarli zeigt Vf., daß die Fasern unter der Wrkg. der Reagenzienpaare NaOH-Bleichkalk u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Bleichkalk, wobei die betreffenden Stoffe auch in umgekehrter Reihenfolge zur Anwendung gelangten, Beimengungen, wie Wachse, Pektine u. N-haltige Substanzen, verlieren, u. daß sich die äußere Struktur der Fasern verändert. Gleichzeitig wird der innere Faserteil für weitere Einw. aufnahmefähig. Letzteres führt auch zu einer Erniedrigung der Viscosität des Fasermaterials in Cu-Ammoniak u. zum Auftreten von Capillaritätsercheinungen, die durch Best. der Aufstiegshöhe von Faserstoffen untersucht werden. In einigen Fällen beobachtet man auch das Auftreten einer erhöhten Reaktionsfähigkeit der Fasern. Bei der Einw. eines Reagenzienpaares, bei dem eine Komponente ein organ. Lösungsm., z. B. Bzl., die andere W. ist, beobachtet man nur unwesentliche Veränderungen der Fasern in chem. u. struktureller Hinsicht. Eine eventuell auftretende erhöhte Reaktionsfähigkeit ist in diesen Fällen auf eine Änderung der Oberflächenbeschaffenheit der Fasern zurückzuführen. Eine volle Aufklärung dieser Erscheinungen ist jedoch vorerst nicht möglich. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. 900—13. 1946. Moskau, Textilinst.) 146.7970

C. C. Downie, *Tantal in der Kunstseidenindustrie. Die Herstellung von Spinnäusen bringt eine ältere Industrie auf einen neuzeitlichen hohen wissenschaftlichen Stand*. Allg. über die Eigg. des Tantals u. dessen Verwendung als Ausgangsmaterial für Spinnäusen. Auch die sonstigen Verwendungsmöglichkeiten für Tantal in der Kunstseidenindustrie werden behandelt. (Silk and Rayon 18. 661—62. Juni 1944.) 104.8048

—, *Einfluß der molekularen Kettenlänge auf die physikalischen Eigenschaften von Acetatseide*. Durch fraktionierte Fällung einer acet. Lsg. von Acetylcellulose mittels 95% ig. A. werden 15 Fraktionen von abnehmender Kettenlänge hergestellt u. der Polymerisationsgrad der ausgefällten Acetylcellulose bestimmt. Ferner werden aus den einzelnen Fraktionen Filme gegossen (Dicke 0,064—0,089 mm) u. deren physikal. Eigg. ermittelt (Berstdruckfestigkeit, Zerreißfestigkeit, Falzzahl, Dehnbarkeit). Die Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad wird kurvenmäßig wiedergegeben. Weiterhin werden Fraktionen von Acetylcellulose von verschied. Polymerisationsgrad miteinander vermischt u. hieraus Filme hergestellt, deren physikal. Eigg. bestimmt werden. Im allgemeinen zeigt sich, daß die Größe des Anteils an kurzen Celluloseacetatketten für die Wertminderung verantwortlich ist. Bei der Acetatseide läßt sich der Nachteil des Vorhandenseins kurzer Kettenstücke durch die Anwendung des Streckspinnverfahrens ausgleichen. (3 Tabellen, 4 Kurven). (Silk and Rayon 18. 656—58. Juni 1944.) 104.8048

**H. Robinette**, *Zellwolle und Ketschlichte. Harz als Schlichtegrundlage.* Als Schlichtegrundlage werden die Polyester der Zucker (Acetylcster, Butyrylcster u. a. m.), Polyvinylalkohol u. Polyacrylsäure angeführt. Eine eingehende Beschreibung schildert die Vorteile, die diese Art von Schlichten gegenüber den bekannten Stärke-, Gelatine- u. Leinölschlichten aufweisen. (Silk J. Rayon Wld. 17. Nr. 194. 16. Juli 1940.) 104.8048

**Heberlein & Co. Akt.-Ges.**, Schweiz, *Verfahren, um Fasern oder Gewebe ein milchiges bzw. opalescentes Aussehen zu verleihen.* Man behandelt Fasern oder Gewebe aus Baumwolle oder regenerierter Cellulose, z. B. Zellwolle oder Kunstseide, mit Na-Zinkat-Lsg. von Cellulose u. mercerisiert hierauf die noch feuchte Faser, ohne vorher die Zinkatlg. durch Ausfällung entfernt zu haben. Die Zinkatlg. hat einen Geh. von 2—5% Cellulose u. 5—8% NaOH. Als Mercerisierfl. dient Natron- oder Kalilauge üblicher Konz., nach der Mercerisierung wird heiß gewaschen u. mit verd. Säure gesäuert. (F. P. 915 042 vom 25/9. 1945, ausg. 24/10. 1946. Schwz. Prior. 4/5. 1944.) 819.7961

**Courtaulds Ltd.**, England, *Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Kautschuk auf Viscosekunstseidenfasern.* Man vereinigt Viscosekunstseidenfasern, die einen Eiweißstoff, vorzugsweise Casein, in einer Menge von nicht mehr als 2%, auf das trockene Cellulosegewicht in der Viscose berechnet, enthalten, mit einer vulkanisierbaren Kautschukfl. u. vulkanisiert hierauf den aufgetragenen Kautschuk. (F. P. 913 230 vom 7/8. 1945, ausg. 2/9. 1946. E. Prior. 19/9. 1944.) 819.7961

**Mathieson Alkali Works**, V. St. A., *Bleichen von Cellulosetextilgut.* Als Bleichfl. dient eine alkal. Lsg. von NaClO<sub>2</sub> u. einem Hypochlorit, wobei das Mengenverhältnis von Hypochlorit zu Chlorit ca. 1,5:1 beträgt (berechnet als akt. Cl). Die alkal. Bleichfl. enthält z. B. 1—3 g Cl pro Liter, ihr pH wird zwischen 8,7 u. 10 gehalten. Das NaClO<sub>2</sub> kann zusammen mit einem anderen Alkalichlorit verwendet werden. (F. P. 916 389 vom 24/10. 1945, ausg. 4/12. 1946. A. Prior. 8/8. 1941.) 819.7961

**Elektrochemische Werke München Akt.-Ges.**, Hölriegelskreuth (Erfinder: Eugen Klenk, München), *Herstellung von Flockenbast aus Hanf oder Flachsstroh* durch Behandlung des rohen oder mechan. entholzten Strohes mit starken Alkalilaugen bei ca. 50°. Das Verf. ist dad. gek., 1. daß die Behandlung am ruhenden Gut erfolgt; 2. daß man das Fasergut anschließend einer üblichen Alkalikochung unterwirft. Z. B. wird Grünflachswerg, geknickt oder ausgeschüttelt, in 15% ig. Natronlauge (150 g NaOH im Liter) 3 Min. bei 50° behandelt u. anschließend heiß gespült. Die Spülung wird nicht vollständig durchgeführt. Es erfolgt eine anschließende Kochung mit einer Restlauge von 10 g NaOH im Liter während 1 Stde. bei 105°. Anschließend wird heiß u. warm gespült. Als Abschluß folgt eine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bleiche mit 3% Wasserglas u. 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die Behandlung dauert 6 Stdn. bei 80—85°. Auf diese Weise wird eine vollständig aufgeschlossene Faser von guter Verspinnbarkeit u. einem Bleichgrad von halbweiß erhalten. (D. R. P. 749 742 Kl. 29b vom 30/8. 1939, ausg. 5/12. 1944.) 819.7975

**Rütgerswerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Imprägnieren von Holz durch Auftragen eines Gemisches von wasserlös. Salzen, welches beim Befeuchten sich zu einer unlösl. Verb. umsetzt, die befähigt ist, eine fungicide u. insekticide Wrkg. auszuüben.* Solch ein Gemisch enthält z. B. 28 (Gewichtsteile) KF, 35 NaF u. 35 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, welche sich zu einem Kryolith umsetzen. Dem Gemisch werden noch 10 Dinitrophenol zugesetzt. Das K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> kann teilweise durch das leichter lösl. K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ersetzt werden. — Bei Verwendung von Dinatriumarseniat u. K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> entsteht *Chromarseniat*. — Man verwendet z. B. ein Gemisch aus 26 (Teilen) NaF, 37 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 25 Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> u. 12 Dinitrophenol. Bei Zugabe von W. findet eine Umsetzung unter Bldg. von unlösl. Chromarseniat statt. — Durch den Ersatz eines Teiles NaF durch KF u. eines Teiles K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> durch K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> wird ein leichter lösl. Gemisch erhalten, welches bei Zutritt von W. sich leicht in *Chromkryolith* u. schwerlös. Chromarseniat umsetzt. Ein solches Ausgangsgemisch enthält z. B. 14 (Teile) KF, 16 NaF, 17 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 26 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 25 Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> u. 12 Dinitrophenol. Durch den Eintritt der konz. Lsg. des Gemisches in das Innere des Holzes, wo sich das unlösl. Konservierungsmittel bildet, findet eine wirksame Imprägnierung statt. — Der gebildete *Chromkryolith* hat die Zus. CrF<sub>2</sub> · 2 NaF · H<sub>2</sub>O u. das Chromarseniat die Zus. CrAsO<sub>4</sub>. Zur Kryolithbldg. ist ein theoret. Mengenverhältnis von NaF: K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 1,4:1 Gewichtsteilen erforderlich. Ein Ausgangsgemisch von 26 (Teilen) NaF, 37 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. 25 Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>, welches 12 Dinitrophenol enthält, entspricht dem Mengenverhältnis 0,7 NaF: 1 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 0,68 Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>. Die Umsetzung geschieht nach dem Schema 10 NaF + K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> → 2 (CrF<sub>3</sub> · 2 NaF · H<sub>2</sub>O) · 2 Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> + K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> → 2 CrAsO<sub>4</sub>. (F. PP. 899 910 u. 899 911, beide vom 19/11. 1943, ausg. 14/6. 1945. D. Prior. 24/4. 1943.) 808.8011

**Rhodiacta**, Frankreich, *Filtration von hochviscosen Lösungen.* Als Filtermasse wird eine Watteschicht benutzt, die aber nicht, wie bisher üblich, zwischen 2 Textilgewebe ein-



gelagert, sondern auf beiden Oberflächen etwas verklebt ist, jedoch so, daß die Porosität nicht beeinträchtigt wird. Man benutzt dazu Bindemittel, die gegen das Lösungsm. der zu filtrierenden Lsg. widerstandsfähig sind. Zum Filtrieren von 24% ig. Lsgg. von Acetylcellulose in Aceton benutzt man z. B. eine Watteschicht, die oberflächlich mit einem Gemisch aus gleichen Teilen von Leim u. Methylcellulose verklebt ist; zur Filtrierung von Viscoselsgg. Watte, die oberflächlich mit Polyvinylharz behandelt ist. Diese Filter halten einen Druck bis zu 7 at aus. (F. P. 897 999 vom 11/9. 1943, ausg. 6/4. 1945. D. Prior. 5/7. 1943.) 805.8047

\* **British Cellophane Ltd.**, *Weichmachung von Schichten aus Cellulosederivaten*. Filme u. Folien aus Cellulosematerial, die nicht aus Fasern gebildet sind, werden durch Zusatz eines Weichmachungsmittels aus der Gruppe der wasserlösli. organ. *Sulfoxylate* vom Typus  $X = S = O_n$  elast. gemacht. Hierbei ist  $n = 1$  oder  $2$ , u.  $X$  bedeutet 1 oder 2 organ. Radikale, deren C-Atom unmittelbar aus S gebunden ist. (E. P. 570 433, ausg. 6/7. 1945.) 805.8047

Emil Heuser, *The Chemistry of Cellulose*. New York: John Wiley and Sons. 1944. (IV + 660 S.) \$ 7,50.

Emil Ott, *Cellulose and Cellulose Derivatives*. New York: Interscience Pub. 1943. (XIX + 1176 S.)

—, *Textile chemical specialty guide, 1946—7 edition*. New York: Textile Book Pub., Inc. 1946. (408 S.) \$ 6,—.

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

W. A. Kirkby, *Notizen über die neuere Entwicklung der Brennstofftechnik. Die Weltkohlenvorräte*. Krit. Vgl. verschied. Vorratsschätzungen, die zum Teil erheblich differieren (z. B. für China zwischen 0,22 u.  $10,1 \cdot 10^{12}$  t). — *Die Untertagevergasung von Kohle*. Angaben über die ca. 1933 in Rußland begonnenen Verss., die 1940 zu einer industriellen Anlage bei Moskau führten. Bei Gorlovka beträgt die Förderleistung ca. 30 t/Monat u. Mann, die Vergasungsleistung entspricht ca. 75 t/Monat u. Mann. Bei steiler Flözlage wird durch ein Bohrloch in den tieferen Teil die Luft zugeführt u. das Gas aus ca. 300 m entfernten Bohrlöchern im höher gelegenen Flözteil abgezogen; bei horizontalem Flöz umgibt man das Lufterlaßbohrloch mit konzent. Gasabzugsbohröchern. Die Verwendung von O<sub>2</sub>-angereicherter Luft oder H<sub>2</sub>O-haltiger empfiehlt sich bei geringwertigen Kohlen. Bei zerklüftetem Gestein wird zeitweilig das Gas abgesaugt, wobei ein heizkräftigeres Gas anfällt. — *Die Gasmaschine*. Vorteile des ERREN-Motors, bei dem in die komprimierte Luft kurz vor dem oberen Totpunkt Druckgas eingeführt wird. Das Verf. scheint wegen der aufzuwendenden Kompressionsarbeit nur bei heizkräftigen Gasen wirtschaftlich zu sein. — *Die Wärmepumpe*. Hinweis auf die Züricher Systeme für Raumbeheizung, bei denen die Wärmepumpe ebenso wie bei der Dest. besondere Vorteile bietet. (Fuel Sci. Pract. 22. 109—11. Sept./Okt. 1943.) 124.8124

Henry Kreisinger und John Blizard, *Der Beitrag Milwaukeees zur Verwendung von Staubkohle (als Brennstoff zur Dampferzeugung)*. Beschreibung der Verss. zur Verwendung von Staubkohle als Dampfkesselbeheizung, wie sie ab 1919 von der MILWAUKEE ELECTRIC RAILWAY AND LIGHT CO. durchgeführt wurden. Erörtert werden: der Verbrennungsvorgang im Feuerraum (Gaszers. u. Tempp. in schemat. Darstellungen), die Tempp. der Abgase, Kühlung der Kesselwände, Einfl. der Staubfeinheit auf die Verbrennung, Mühlen-trocknung u. das Flugascheproblem. (J. Inst. Fuel 14. 77—81. Dez. 1940. New York.) 241.8128

W. A. Bristow, *Tiefstemperaturverkokung. — Mögliche zukünftige Produkte aus Kohle*. Die Teererzeugung hat im Kriege bes. im Hinblick auf die Heizöl- u. Straßenteergewinnung besondere Bedeutung gewonnen. Aus Teer gewonnene Dieselöle haben Cetanzahlen zwischen 50 u. 80. Die anfallenden Teersäuren dienen zur Desinfektion, die mehr oder weniger dunklen Harze für Anstriche zu Tarnzwecken u. dergleichen. — Das Tiefstemperaturverkokungsgas ähnelt durch den hohen Geh. an CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> Erdölspaltgas, doch ist es ärmer an C<sub>3</sub>- u. C<sub>4</sub>-KW-stoffen als dieses. Der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Geh. kann für chem. Synthesen benutzt werden, das komprimierte Gas als Treibstoff. — Nutzbringende Verwertung der fl. Prodd. dürfte auch nach dem Kriege das Verf. wertvoll machen, bes. wenn die Feuerungen dem Koks angepaßt werden, wobei besondere Vorteile zu erwarten sind. — Die Zweckmäßigkeit der Kohlehydrierung für England wird kurz diskutiert. (Chem. Age 48. 503—04. 8/5. 1943.) 124.8140

W. S. Matthews, *Zubereitung von Koksofengas*. Einstellung eines konstanten Heizwertes des an Verbraucher zu liefernden Koksofengases geschieht durch Verdünnung mit Generatorgas. Zur Entschwefelung beider Gasarten dient eine aus Hochofenstaub u. Sägemehl bereitete M., zur Trocknung CaCl<sub>2</sub>. Automat. Heizwertregulierung des Mischgases

durch eine mit Sigma-Calorimetern verbundene Vorr., die das Strömungsverhältnis von Stark- u. Schwachgas steuert. (Gas Wld. 121. 152—56. 12/8. 1944.) 190.8156

**Leslie Biddulph-Smith**, *Moderne Gaswasserkonzentrationsanlage*. Herst. von Ammoniumsulfat wurde wegen Säuremangels aufgegeben. Wirtschaftlicher Versand erforderte stärkeres Ammoniakwasser. Einengung über 15% NH<sub>3</sub> durch Carbonatausscheidung erschwert. Nichtkristallisierende Konzentrate von 25% NH<sub>3</sub> werden erhalten durch Abtrennung von CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S bei genau eingehaltenen Dissoziationsbedingungen. Ausgedehnte Anwendung von Temperatur- u. Niveaureglern. Für Abläufe mit suspendierten Feststoffen geeignetes automat. Auslaßventil mit geripptem, durch tangentielle Beaufschlagung rotierendem Ventilkegelschwimmer. — 4 Abb. (Gas Wld. 118. Nr. 3065. Coking Sect. 7—10. 1/5. 1943.) 190.8168

**J. E. Walker**, *Erdöl in der chemischen Industrie. Ein Rohstoff für die Zukunft*. Erdöl dürfte sehr bald eine ähnliche Bedeutung als chem. Rohstoff gewinnen, wie die der Steinkohlenteer besitzt. Über die im Erdöl liegenden Möglichkeiten berichtet Vf. kurz, u. zwar geordnet nach 1. Naturgas, 2. natürliche fl. KW-stoffe, 3. Prodd. der therm. u. katalyt. Spaltung, Isomerisierung u. Cyclisierung, 4. Begleitstoffe (Verunreinigungen) des Erdöls. Die aus Erdöl herstellbaren Prodd. können sein: Primärprodd., hergestellt durch therm. u./oder katalyt. Zers.; Sekundärprodd., gewonnen durch Oxydation, Hydratation, Hydrierung, Nitrierung usw. von Primärprodd. oder nativen KW-stoffen; Tertiärprodd. aus prim. u. sek. durch Umsatz mit Halogenen, S, P, Säuren u. Alkalien. — Kurze Übersicht über die Spaltverf. für die gasförmigen u. fl. KW-stoffe sowie deren Cyclisierung; die Dehydrierung von Cyclohexan zu Bzl. u. weiter zu Butadien u. Äthylen sowie die Überführung leichter Fraktionen in Bzl. u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. (Chem. Age 48. 261—66. 6/3. 1943.) 124.8186

**Brad Mills**, *Neue Destillatgewinnung auf Ölfeldern*. Auf gewissen in Texas und Louisiana gelegenen Ölfeldern, die aus großer Tiefe ein feuchtes, d.h. mit Destillaten beladenes Gas unter hohem Druck liefern, werden verschied. neue Destillatgewinnungsverf. ausgeübt, die sich hinsichtlich der zur Abtrennung der Destillate angewandten Methoden u. Apparaturen unterscheiden, bei denen aber in jedem Falle das aufgearbeitete sogenannte Trockengas in die Öllagerstätte zurückgeführt wird. Aufrechterhaltung des dort herrschenden Druckes ist erforderlich zur Vermeidung der sonst bei Druckabfall durch Rekondensation im Boden entstehenden Destillatverluste. Je nach Größe u. Gestalt der auszubehutenden Lagerstätte ist eine zweckmäßige Verteilung der zur Feuchtgasentnahme u. der zur Trockengasrückführung dienenden Bohrlöcher erforderlich. Der zur Rückführung des Trockengases aufzuwendende Druck ist bis ca. 50% höher als der Druck des Feuchtgases. Der mit der Destillatabscheidung verbundene Druckabfall soll möglichst nur so groß werden, daß das Trockengas mit nur einer Kompressionsstufe auf den notwendigen Rückführungsdruck gebracht werden kann. Die verhältnismäßig einfache, jedoch unwirtschaftliche Meth. der Destillatabscheidung durch Entspannungskondensation wurde verbessert durch Vorkühlung des noch hochgespannten Gases. Das ermöglicht bei stärkerer Temperatursenkung eine geringere Entspannung, was die Rückkompression des Trockengases erleichtert. Entwässerung des Feuchtgases durch Einspritzen von CaCl<sub>2</sub>-Lösung. Im Gegenstrom geführtes Schweröl bindet die leichteren Anteile der durch Entspannung gebildeten Kondensate. Mehrere nach dem Gefrierseparationsverf. arbeitende Anlagen werden näher beschrieben, ebenso einige andere Anlagen, die das Hochdruckabsorptionsverf. anwenden. Danach wird das nur wenig entspannte Feuchtgas in Absorbentien mit Schweröl extrahiert u. das so entstandene Trockengas in die Öllagerstätte zurückgedrückt. Das mit Destillaten beladene Öl wird durch fraktionierte Dest. regeneriert u. erneut zur Absorption verwendet. — 56 Abb., 3 Tafeln. (Oil Weekly 98. Nr. 8. 53—58. 29/7. Nr. 10. 19—28. 12/8. Nr. 11. 28—40. 19/8. Nr. 12. 26—34. 26/8. 1940.) 190.8190

**Arch L. Foster**, *Das katalytische Spalten gewinnt überragende Bedeutung*. Katalyt. Spaltanlagen gewinnen trotz höherer Anlagekosten (2—300 \$ je Faß/Tag gegenüber 100 \$ je therm. Anlagen für 15000 Faß/Tag) u. höherer Betriebskosten ständig an Verbreitung, da sie, bes. in Zusammenarbeit mit therm. Anlagen, hervorragende Ergebnisse liefern. Die kleinsten wirtschaftlichen Einheiten dürften bei 5000 Faß/Tag liegen. Als Kontakte kommen natürliche wie Tone, Bauxit, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Silicate in Frage sowie synthet., bes. Oxyde von Cr, W, V usw.; die Auswahl der optimalen richtet sich nach der zu spaltenden Menge u. dem gewünschten Spaltprodukt. Wegen der langen Lebensdauer sind die Kontaktkosten selbst minimal. Die Ausbeuten liegen bei 30—45% je Durchgang, bei 95—98% insgesamt. — Wegen der niedrigeren Temp. u. Drucke wird weniger Eisen u. weniger hochlegiertes benötigt, die Hilfseinrichtungen für die Temperaturhaltung u. Regeneration wiegen diesen Vorteil jedoch auf. Die Kühlerflächen müssen um 30% größer sein, die



Ölpumpleitung macht nur 60%, die gesamte Pumpleistung aber 450% der einer therm. Anlage aus. — Die gewonnenen Benzine haben hohe Octanzahlen (OZ.) u. bes. hohen Mischwert; die Erhöhung der OZ. liegt zwischen 8 Punkten bei mittelschweren Neid-Continent-Benzinen (98,9% Ausbeute) u. 23 Punkten bei Südtexas-Destillatbenzinen der OZ. 29,1 (93% Ausbeute). Die Bleiempfindlichkeit ist wegen der gleichzeitigen Entschwefelung gut. Weitere Spaltergebnisse vgl. Original. — Die Anlagen u. zum Teil die Kontakte sind auch zum Dehydrieren, Polymerisieren u. Alkylieren brauchbar, z. B. für die Gewinnung von Neohexan. (Oil Gas J. 38, 67—68. 258—260. 1939.) 124.8196

**A. W. Trusty**, *Die Entwicklung der klopfesten Treibstoffe*. I. Mitt. Kurze Angaben über das Wesen des Klopfvorganges, die Meßmethoden für das Klopfen, die Bezugskraftstoffe, die Entw. der Motoren in USA. zwischen 1928 u. 1938 (hinsichtlich Leistungsgewicht, Leistung, maximalauftretender Drucke, Kompression, Tourenzahl u. erforderlicher Octanzahl des Treibstoffs) sowie über den Einfl. verschied. Faktoren auf das Klopfen, bes. von Zündungseinstellung, Tourenzahl, Zylindergröße, Lufttemp., Luft/Bzn.-Verhältnis, Kühlwassertemp. u. Kompressionsverhältnis. (Petrol. Engr. 10, 106—08. Sept. 1939.) 124.8206

\* **Scottish Machine Tool Corp. Ltd. und Alexander B. Clements**, *Briketts*. Die Briketts werden aus ca. 90 Teilen fein zerkleinerter Kohle, ca. 10 Rohöl u. ca. 5—15 Sägemehl hergestellt. (E. P. 556 632, ausg. 13/10. 1943.) 803.8137

**Aktiebolaget Separator Nobel**, Schweden, *Verfahren und Vorrichtung zum ununterbrochenen Raffinieren von Petroleum- und Schieferölen und -teeren mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, Oleum, AlCl<sub>3</sub> u. dgl. in einer Reaktionskolonne, die in ihrem oberen Teil eine Anzahl geeigneter u. gegebenenfalls gelochter Platten enthält. Der untere Teil der Kolonne wirkt als Dekantierkammer, um die bei der Raffination gebildeten sauren Teere abzutrennen, welche ununterbrochen am Boden der Kolonne abgelassen werden. Oberhalb des Teerablasses befindet sich der Ölablaß. Das Gemisch von Öl u. Raffinationsmittel wird in feinverteilterm Zustande in die Kolonne eingeführt. — Ein Blatt Zeichnung. (F. P. 913 835 vom 30/8. 1945, ausg. 20/9. 1946. Schwed. Prior. 29/7. 1944.) 808.8199

**N. V. Internationale Hydrogeneeringsoctrooien Maatschappij (International Hydrogenation Patents Co.)**, Holland, **Edward Wheelock Steele Nicholson und Aaron Keever Redey**, V. St. A., *Entschwefeln von Kohlenwasserstoffölen in Dampforn im Gemisch mit Wasserstoff unter Zuführung eines Entschwefelungskatalysators*, wie Nickel oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bei Temp. zwischen 205—427°. Das Gas-Dampf-Gemisch wird in die katalyt. Substanz mit einer so großen Geschwindigkeit eingeleitet, daß die feinen Katalysator-Teilchen im unteren Teil der Behandlungszone in wirbelnde Bewegung geraten. — Zeichnung. (F. P. 916 551 vom 26/10. 1945, ausg. 10/12. 1946. A. Prior. 10/12. 1943.) 808.8201

**Stanley Arthur Ashmore und Ernest Edgar Penny**, London, England, *Gewinnung von Benzol, Toluol und Xylole und anderen leichten aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Cracken von schweren Naphthafraktionen* (Kp. oberhalb 155°), wobei bes. die methylierten Benzol-KW-stoffe mit 9 u. 10 C-Atomen, wie Trimethyl- u. Tetramethylbenzole, entmethylt werden. — Die Schwernaphthadämpfe werden zusammen mit Kohलगas in einer Menge von 1:10 durch ein mit Koks gefülltes Eisenrohr bei 650—900° bei einer Kontaktzeit von 0,25—0,56 Sek. hindurchgeleitet. Das Crackprod. wird durch eine Reihe von Kondensatoren geleitet, wobei die arom. KW-stoffe abgetrennt werden u. das abziehende Gas in einem Waschölskrubber behandelt wird, um die restlichen Anteile der Aromaten zu entfernen. Letztere werden mit Wasserdampf daraus gewonnen u. mit dem Kondensat vereinigt. Das erhaltene Gemisch wird in einer PODBIELNIAK-Kolonne fraktioniert. Die höhere Fraktion vom Kp. 125—175°, welche bes. Xylole u. Trimethylbenzol enthält, wird in das Verf. zurückgenommen. (A. P. 2 395 161 vom 16/2. 1944, ausg. 19/2. 1946. E. Prior. 8/4. 1942.) 808.8203

**Jean Georges Coustolle**, Frankreich, *Verhinderung der Krystallausscheidungen aus Anthracenölen*, welche gegebenenfalls gereinigt u. teilweise von Anthracen befreit sind, durch Zusatz von Stoffen, welche die Löslichkeit von Anthracen in dem Öl erhöhen. Solche Stoffe sind z. B. alicycl. KW-stoffe, wie Cyclopropan, Cyclohexan, Methylcyclopentan, ferner alicycl. Alkohole u. Ketone, wie Cyclohexanol, Cyclohexanon oder Methylcyclohexanon u. Derivv. davon, sowie arom. KW-stoffe, wie Bzl., Naphthalin u. Homologe davon, Tetralin, Dekalin u. Derivv. davon, z. B. OH-, Halogen-, Nitro-, Carbonsäure- u. Sulfonsäureverb. ; andere Stoffe sind Terpene, wie Pinen, Nopinen, Limonen, Dipenten, Borneol, Campher, Terpineol, Terpinole, Terpinole u. Derivv. davon, ferner arom.

Alkohole, wie Benzylalkohol, Zimtalkohol, Phenyläthylalkohol, aromat. Aldehyde, wie Benzaldehyd, aromat. Ketone, wie Methylphenylketon, Benzylmethylketon. Weitere Löslichkeitsvermittler sind Phenole, wie Mono-, Di- u. Polyphenole, Kresole, Xylenole, Naphthole, Benzonaphthol sowie deren Ester u. Äther, ferner Chinone, Hydrochinon, aromat. Carbonsäuren, wie Benzoesäure, Zimtsäure, Salicylsäure, Phthalsäure, Abietinsäure, Pimarsäure, aromat. Amine, wie Anilin, Toluidin, Xylidin u. Hydrazine, wie Phenylhydrazin, heterocycl. Verbb. mit Furan-, Thiophen-, Pyrrol-, Pyrazol-, Pyron-, Pyridingruppen. (F. P. 897 614 vom 14/4. 1943, ausg. 27/3. 1945.) 808.8217

**Soc. Générale des Huiles de Pétrôle und Compagnie de Produits Chimiques et Electro-Métallurgiques Alais, Froges & Camargue** (Erfinder: Alfred Charnagnat, Roger Willer und Raymond Rabot), Frankreich, *Herstellung von harzartigen Kondensations- und Polymerisationsprodukten* aus Hydroxylgruppen enthaltenden fetten Ölen, bes. *Ricinusöl*, u. *Phthalsäureanhydrid* durch Veresterung bei 100—220°, bes. bei 160°. Das erhaltene viscose Umsetzungsprod. dient bes. zum Verdicken von Anthracenöl zwecks Gewinnung von Schmierölen sowie als Zusatzmittel zu Mineralschmierölen, als Plastizierungsmittel, als Ersatzmittel für synthet. Harze. (F. P. 908 3E4 vom 27/6. 1944, ausg. 8/4. 1946.) 808.8221

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Reginald K. Stratford und Aldrich S. Pokorny**, V. St. A., *Verbesserung von Schmierölen*, welche paraffin. u. naphthen. KW-stoffe im Verhältnis von mehr als 2:1, meist noch höher als 3:1 enthalten, durch Behandlung mit einem fein verteilten neutralen *Adsorptionsmittel*, wie *Ton*, in Ggw. eines Erdalkali-Neutralisationsmittels, z. B.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Das Ausgangsöl wird erhalten aus einem Petroleumdestillat durch Extrahieren mit einem selektiven Extraktionsmittel für die aromat. u. ungesätt. KW-stoffe, z. B. mit Phenol, fl.  $\text{SO}_2$  oder Nitrobenzol oder mit Gemischen davon, gegebenenfalls unter Zusatz von A., W. oder dergleichen. — Die Behandlung mit Ton findet bei Temp. zwischen 82 u. 317°, bes. bei 177—260° statt. Man verwendet dazu z. B. Attapulgeston, Floridaerde, Infusorienerde oder Bentonit. Die Tonmenge beträgt 1—15%, bes. 2—10% von der Ölmenge. Nach diesem Verf. wird bes. *Turbineöl* raffiniert. (F. P. 916 931 vom 5/11. 1945, ausg. 19/12. 1946. A. Prior. 13/7. 1944.) 808.8221

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Anthony H. Gleason**, V. St. A., *Schmiermittel*, bestehend aus einem Mineralschmieröl, welches 0,25—7,0 Gew.-%, bes. 0,5—5% eines öllösl. *Mischpolymerisats* von *Styrol* u. eines *Esters* einer ungesätt. *Säure*, z. B. der *Methacrylsäure*, der *Fumarsäure* oder *Zimtsäure*, enthält. Geeignete Ester sind z. B. *Methacrylsäuredodecylester* (I). — Man erhitzt z. B. gleiche Volumenteile I u. *Styrol* in Ggw. einer Spur Benzoylsuperoxyd ca. 12 Stdn. bei 105°. Das Reaktionsgemisch wird in Bzl. gelöst u. das Prod. mit Isopropylalkohol gefällt. Das erhaltene Mischpolymerisat wird in dem *Mineralschmieröl* gelöst. (F. P. 917 069 vom 7/11. 1945, ausg. 24/12. 1946. A. Prior. 27/3. 1943.) 808.8223

**Charles Amaury**, Frankreich, *Herstellung von synthetischen Schmiermitteln* aus einem Gemisch von *chlorierten KW-stoffen*, z. B. *Butylchlorid*, mit aromat. Verbb., bes. mit *Solventnaphtha* oder Gemischen von *Solventnaphtha* u. *Naphthalin*. Gegebenenfalls verwendet man als Ausgangsstoff an Stelle der reinen chlorierten KW-stoffe ein rohes Chlorierungsgemisch, welches noch nicht chlorierte Anteile enthält. — In 150 Teile sd. *Solventnaphtha* I leitet man innerhalb von  $2\frac{1}{2}$  Stdn. 70 Teile Chlor bei Verwendung eines Dephlegmators ein. Dabei gibt man 60 Teile *Naphthalin* zu u. dest. das Reaktionsgemisch in einer Kolonne, wobei die bis 170° übergehenden Anteile abgetrennt werden. Danach steigert man die Temp. auf ca. 200° u. hält bei dieser Temp. so lange, bis die HCl-Entw. beendet ist. Die bis zu diesem Zeitpunkt übergegangenen Anteile werden abgetrennt. Die in der ersten Fraktion enthaltenen Prodd. werden in die nächste Chlorierung zurückgegeben. Die zweite Fraktion wird zu einer folgenden Kondensation zurückgenommen. Der in der Destillationsapp. verbleibende Rückstand wird unter 15 mm Vakuum dest. dabei wird das *Schmiermittel* gewonnen. — 100 Teile chlorierte *Solventnaphtha* werden auf 170° erhitzt, u. dazu werden 30 Teile *Naphthalin*, welche in 30 Teilen *Solventnaphtha* II gelöst wurden, u. 20 Teile *Butylchlorid* gegeben. Die Temp. wird auf 220° gesteigert, wobei der Druck auf 20 at steigt. Man hält diese Temp. bis zur Senkung des Druckes. Danach wird fraktioniert destilliert. (F. P. 903 4E0 vom 10/11. 1943, ausg. 5/10. 1945.) 808.8223

W. G. Adam, *The History and present practice of the tar Distillation*. London: Junior Institution of Engineers. 1945. (38 S.)

Hans Mayer, *Bakteriologische Untersuchungen technischer Kühl- und Schmieröle und ihrer Emulsionen*. o. O. 1944. (Ausg. 1945.) (22 gez. Bl.) 4°. (Maschinenschr.) Kiel, Med. F., Diss. v. 11/5. 1945.