

Chemisches Zentralblatt

1946. I. Halbjahr

Nr. 7/8

Band 1

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

John G. Kirkwood, *Die statistisch-mechanische Theorie der Transporterscheinungen*. I. Mitt. *Allgemeine Theorie*. VI. entwickelt eine allg. statist. Theorie der Transporterscheinungen, die beispielsweise die Diffusion, die Viscosität, die Wärmeübergangsfragen usw. umfaßt. Im Falle der Gase führt diese Theorie auf die MAXWELL-BOLTZMANNsche Integro-Differentialgleichung der Transportvorgänge, welche bes. von CHAPMAN u. ENSKOG weiter ausgearbeitet worden ist. Im Falle der Fl. u. Lsgg. führt die Theorie auf die allg. Theorie der BROWNSchen Bewegung, in welcher die Reibungskonstante auf einen intermol. Kräfte bezogen wird. (J. chem. Physics **14**. 180—201. März 1946) 232.11

John G. Kirkwood, *Berichtigung: Statistische Mechanik der Transporterscheinungen*. I. Mitt. *Allgemeine Theorie*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Notiz des Vf. bezieht sich auf die Berichtigung einiger Druckfehler, die dessen Arbeit über die allg. Theorie der Transportprozesse unterlaufen sind. Diese Fehler beziehen sich im wesentlichen auf die zeitlichen Mittelwerte. (J. chem. Physics **14**. 347. Mai 1946.) 232.11

Dudley Williams und Philip Yuster, *Isotopenzusammensetzung von Tellur, Silicium, Wolfram, Molybdän und Brom*. Die relativen Häufigkeiten der Isotopen von Te, Si, W, Mo u. Br werden mit einem Massenspektrographen, wie er von NIER beschrieben worden ist, neu ermittelt. Die Ergebnisse:

Te	Isotop	130	128	126	125	124	123	122	120	} Chem. At. - Gew. 127,04 ± 0,01
	Rel. Häuf.	100	92,3	54,2	20,2	13,3	2,47	7,05	0,26	
Si	Isotop	28	29	30	} Chem. At. - Gew. 28,086					
	Rel. Häuf.	100	5,07	3,31						
W	Isotop	186	184	183	182	180	} Chem. At. - Gew. 183,88			
	Rel. Häuf.	92,7	100	47,0	86,2	0,44				
Mo	Isotop	100	98	97	96	95	94	92	} Chem. At. - Gew. 95,90	
	Rel. Häuf.	40,5	100,0	39,8	69,5	66,1	38,0	66,6		
Br	Isotop	79	81	} Chem. At. - Gew. 79,908						
	Relative Häufigkeit	100	97,9 ± 0,4							

(Physic. Rev. [2] **69**. 556—67. 1/15. 6. 1946. Los Alamos, New Mexico, Univ. of Calif., Los Alamos Sci. Labor.) 283.13

M. Meschtscherjakow, A. Reut, Je. Grigorjew und T. Chrenina, *Über die Instabilität von ${}^5\text{He}$* . Vf. versuchten unter Verwendung eines Cyclotrons zur Isotopenanalyse nach der Meth. von ALVAREZ u. CORNOG (vgl. C. 1939. II. 4173) in He einer Naturgasquelle ${}^5\text{He}$ ohne Erfolg nachzuweisen, so daß demnach das Verhältnis von ${}^5\text{He}/{}^4\text{He}$ in der untersuchten Quelle kleiner als 10^{-14} sein muß. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] **52**. 765—766. 1946. Radium-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 300.13

R. T. Lagemann, *Eine Beziehung zwischen Bindungsmultiplizität und interatomarem Abstand*. Vf. entwickelt eine verbesserte Formel für die von KAVANAU (J. chem. Physics **12**. [1944.] 467) aufgestellte Beziehung zwischen dem interatomaren Abstand bei covalenten Bindungen u. ihrer Multiplizität. (J. chem. Physics **14**. 743. Dez. 1946. Emery Univ., Ga.) 276.15

A. Guyer und T. Piechowicz, *Lösungsgleichgewichte in wässrigen Systemen*. V. Mitt. *Das System $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei 20—50°*. (IV. vgl. C. 1944. II. 933.) Es wird die Polytherme des Syst. $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{gesätt. Lsg. unter Atmosphärendruck}$ bei 20, 30, 40 u. 50° bestimmt. Es ergibt sich als eine Sättigungskurve. Ferner wurden zwei vollständige Isothermen des Syst. bei 20 u. 40° bestimmt u. in zwei Diagrammen zusammen mit früher bestimmten Gleichgewichten abgebildet. Es treten bei Sättigung an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ die gleichen Salze im Bodenkörper auf, die im tern. Syst. $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ gefunden wurden. Doppelsalze der $\text{CO}_2\text{-NH}_3$ -Verbb. mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ werden nicht gebildet. (Helv. chim. Acta **28**. 401—05. 2/5. 1945. Zürich, Eidgen. TH, Techn.-chem. Labor.) 296.21

F. E. Jones, *Die Bildung von Calciumsulfoaluminaten und Calciumsulfoterriten in dem System Portlandzement-Wasser*. Zusammenfassender Bericht über den heutigen Stand der Kenntnisse über die folgenden Systeme: $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{K}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. Berichtet wird ferner über die Bldg. von Mischkristallen von Al_2O_3 bzw. Fe_2O_3 enthaltenden Verbb. sowie über die Rolle des SiO_2 . (J. phys. Chem. 49. 344—57. Juli 1945. Garston, Watford, Herts., Building Res. Station.) 110.22

J. Timmermans, *Roozebooms Diagramm fester Lösungen vom Typ II*. Polem. Bemerkungen über die Notwendigkeit, bei der Diskussion von Ergebnissen, bei denen die Phasenregel eine Rolle spielt, die ROOZEBOOMschen Diagramme fester Lsgg. vom Typ II weiter zu verwenden. (Nature [London] 154. 23—24. 1/7. 1944. London, Ministry of Public Instruction.) 296.23

Arne Ölander, *Die Berechnung von Reaktionskonstanten bei reversiblen Reaktionen*. Verschied. Formen der Bestimmungsgleichungen für die Geschwindigkeitskonstante vollständig bzw. unvollständig verlaufender mono- u. bimolarer Rkk. werden entwickelt. Dabei wird weitgehende Anpassung an die normalerweise erhaltenen experimentellen Daten, einfache Auswertbarkeit u. Vermeidung ungerechtfertigter rechner. Bevorzugung bestimmter Werte, z. B. von Anfangs- oder Endkonz., bes. berücksichtigt. Hinweise auf die Möglichkeit einer irrtümlichen Deutung ein- oder zweiseitig bimolarer Rkk. als monomolar unter gewissen Versuchsbedingungen, bes. wenn versäumt wird, außer den Konz. der einzelnen Reaktionsteilnehmer auch die Gesamtkonz. zu variieren. Die Auswertung einer diesbezüglichen Gleichung wird an Hand von Daten zur Rk. $(\text{CH}_3)_2\text{CNOH} + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{NOH}$ (mit W. im Überschuß) gezeigt. Wird das Gleichgewicht unter Oximzerfall erreicht, so ergibt sich $K'' = 11,1 \text{ min}^{-1}$ (Mol/Liter) $^{-1}$ u. $K' = 0,052 \text{ min}^{-1}$, beim umgekehrten Vorgang $K'' = 12,2$ u. $K' = 0,060$ in denselben Einheiten aus der Neigung der entsprechenden logarithm. Geraden (je 9 Meßpunkte insgesamt). (Svensk. kem. Tidskr. 57. 2—6. Jan. 1945. Stockholm, Univ., Inst. für Allg. u. Anorgan. Chem.) 332.28

O. Oldenberg, J. E. Morris, C. T. Morrow, E. G. Schneider und H. S. Sommers jr., *Die Kinetik der OH-Radikale, ermittelt aus ihrem Absorptionsspektrum*. VI. Mitt. Versuch, OH-Radikale bei der thermischen Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion nachzuweisen. (V. vgl. C. 1940. I. 10.) Die stetige therm. Rk. von Wasserstoff u. Sauerstoff wurde bei einem Druck von 60 cm u. einer Temp. in der Gegend von 550° durchgeführt, wobei gleichzeitig das Absorptionsspektr. des reagierenden Gemisches aufgenommen wurde. Trotzdem die App. noch bei einem Radikaldruck von 10^{-4} mm anspricht, konnte das Auftreten von OH-Radikalen bei der Rk. nicht festgestellt werden. Diese negativen Ergebnisse sprechen für eine sehr kurze Lebenszeit der Radikale im Reaktionsgemisch, wahrscheinlich, weil die OH verbrauchende Rk. äußerst schnell abläuft. Verss. H_2O_2 im Absorptionsspektr. nachzuweisen, verliefen ebenfalls negativ. Zum Schluß werden noch einige Angaben über das Emissionsspektr. der Wasserstoff-Sauerstoff-Rk. unter verschied. Bedingungen gemacht. (J. chem. Physics 14. 16—18. Jan. 1946. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Research Labor. of Physics.) 238.28

R. P. Bell, *Neuere Fortschritte in der Theorie der Reaktionskinetik in Lösungen*. Zu einem ersten Überblick über die Kinetik bimol. Rkk. in Lsg. genügt schon die Betrachtung des einfachen ARRHENIUSschen Ausdrucks für die Geschwindigkeitskonstante $K_2 = A \cdot e^{-E/RT}$ bzw. seine Umformung durch Zerlegung des Stoßfaktors A in die Faktoren Z (kinet. Stoßzahl, bei gewöhnlichen Temp. in der Größenordnung 10^{11} L/Mol-Sek) u. P (Orientierungsfaktor). Der letztere liegt bei gewissen Lösungsrrkk. zwischen nicht polaren Partnern u. mit nicht polarem Reaktionsprod., z. B. bei der Polymerisation ungesätt. KW-stoffe, unabhängig vom Lösungsm., zwischen 10^{-4} u. 1, was $A = 10^7 - 10^{11}$ L/Mol sec entspricht. Diese A -Werte decken sich also mit denjenigen der bimol. homogenen Gasrkk., die für einfache Moll. $A = 10^9 - 10^{11}$ u. für kompliziertere Moll. (kleinere Wahrscheinlichkeit günstiger Stoßorientierung) $A = 10^7 - 10^8$ haben. Die kinet. Stoßzahl Z ist nach theoret. Ableitungen in Lsg. um einen Faktor von höchstens 4 größer, als im Gas zu erwarten wegen Verkleinerung des verfügbaren Raumes durch die Moll. des Lösungsmittels. Dies hat sich experimentell für die Geschwindigkeit der Dimerisation von Cyclopentadien in der Gasphase bzw. in 8 verschied. Lösungsmittle(n) (WASSERMANN) sowie für die durch O_2 bzw. NO katalysierte Para-Ortho- H_2 -Umwandlung in wss. Lsg. bzw. in der Gasphase (FABKAS u. SACHSSE) bestätigt. Im Bereich $A = 10^9 - 10^{11}$ liegen auch Rkk. in Lsg. zwischen einem Ion u. einem ungeladenen Mol. (bes. die große Zahl der Rkk. zwischen einem organ. Halogenid u. einem Anion; ebenso die durch H^+ oder OH^- oder entsprechende geladene Säuren u. Basen katalysierten Reaktionen). Dies ist verständlich, da sich die

gesamte Ladungsverteilung durch die Rk. nicht ändert u. somit die Wechselwrkg. zwischen Lösungsm. u. reagierenden Stoffen vor u. nach Ablauf der Rk. dieselbe ist. — Den hohen A -Werten von 10^{13} — 10^{19} bei Rkk. gelöster Ionen entgegengesetzter Ladung wird die Theorie des Übergangszustandes gerecht, die im wesentlichen eine Erweiterung des Exponenten der ARRHENIUS-Gleichung um ein Entropieglied bringt ($K_2 = \frac{1}{2} v \cdot e^{S/R} \cdot e^{-E/RT}$): Die Desolvation von Lösungsmittelanteilen bewirkt eine Steigerung der Entropie S durch Übergang von Schwingungsfreiheitsgraden in solche der Rotation u. Translation. — Umgekehrt können die niedrigen A -Werte zwischen 10^2 u. 10^7 bei Rkk. organ. Halogenide mit Basen zu salzähnlichen Prodd. (z. B. MENSCHUTKIN-Rk. $R_3N + RJ \rightarrow [R_3N]^+J^-$) durch eine Solvationszunahme u. den damit verknüpften Entropierückgang erklärt werden. In diese Rubrik gehören überdies die meisten organ. Rkk., z. B. Substitution in arom. Verbb. durch ungeladene Gruppen, Katalyse durch ungeladene Säuren u. Basen, in Einklang mit der neueren Auffassung, daß die dabei vorkommenden Elektronenverschiebungen denjenigen der zuvor genannten Fälle analog sind. Die Vorstellung erklärt auch den deutlichen Einfl. des Lösungsm. auf die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb dieser Gruppe. Die an sich denkbare Rk. über den nicht solvatisierten Zustand der Reaktionspartner ist, obwohl sie größeres A hätte, nicht bevorzugt, weil sich durch die Solvataion auch die Aktivierungsenergie E erniedrigt, somit der BOLTZMANN-Faktor erhöht, wodurch insgesamt die höhere Geschwindigkeit resultiert (in Parallele zur höheren Geschwindigkeit der Wandrkk. gegenüber der homogenen Rk. bei gasförmigen Systemen). — Rkk. in Lsg. zwischen Ionen mit gleicher Ladung ($A = 10^7$ bis 10^8) lassen sich z. B. durch elektrost. Überlegungen in diesen Überblick einordnen. — Besprechung von Ausnahmefällen; bestimmender Einfl. der Diffusionsgeschwindigkeit bei hochviscosen Fl. u. diesbezügliche Abwandlung des Begriffs der Stoßzahl; Ausblick auf noch offene Fragen. (J. chem. Soc. [London] 1943. 629—35. Dez.) 332.28

A. Berthoud, Précis de chimie physique. Paris: Gauthier-Villars. 1945. (500 S.) fr. 930.—

F. C. Champlin, University Physics. Part Four — Wave-Motion and Sound. London: Blackie & Son; New York: Interscience Pub. 1942. (67 S. m. 42 Fig.) \$ 1,65.

Nicholas D. Chernis, James B. Parsons and Conrad E. Rønneberg, Study of the Physical World. Boston: Houghton Mifflin Co. 1942. (898 S. m. Fig.) \$ 3,85.

Alexander Findlay, Practical Physical Chemistry. 7th ed. New York: Longmans, Green and Co. 1942. (335 S. m. 124 Fig.) \$ 3,00.

Erich Hausmann and Edgar P. Slack, Physics. New York: Van Nostrand. (VII + 857 S. m. 494 Fig.) \$ 5,50.

Marsh W. White, Practical Physics. New York: Mc Graw-Hill Book Co. 1943. (365 S. m. Abb.) \$ 2,50.

Walter G. Whitman, Physics. New York: American Book Co. 1946. (629 S. m. 685 Fig.) \$ 3,00.

A₁. Aufbau der Materie.

R. E. Peierls und H. McManus, *Elektrodynamik unter Umgehung der Unbestimmtheitsbeziehung*. Die relativist. Unmöglichkeit, Ort u. Ausdehnung des Elektrons gleichzeitig anzugeben, umgehen Vff. durch Einführung eines Operators, r_0/c (r_0 = Elektronenradius, der dieser Unsicherheit Rechnung trägt. Er führt zu einer Elektrodynamik ohne Einzelangaben für Ort u. Ausdehnung, die aber übereinstimmend mit den Gleichungen der klass. Theorie hinsichtlich Strahlungsdämpfung usw. ist. Die Quantelung dieser Gleichungen begegnet noch formalen Schwierigkeiten. (Physic. Rev. [2] 70. 795. 1/15. 11. 1946. Birmingham, Univ.) 224.78

D. J. Montgomery, *Relativistische Wechselwirkung von Elektronen in Podolskys verallgemeinerter Quantenelektrodynamik*. PODOLSKY (vgl. Physic. Rev. [2] 62. [1942.] 68) hat die Grundlage für eine verallgemeinerte Elektrodynamik, die höhere Ableitungen in den Feldgleichungen enthält, angegeben. PODOLSKY u. KIKUCHI (vgl. Physic. Rev. [2] 65. [1944.] 228; 67. [1945.] 184) haben die Feldtheorie unter Berücksichtigung des Quantenfalles entwickelt u. erreichten damit eine natürliche Verallgemeinerung der Elektrodynamik. Sie haben gezeigt, daß die Eigenenergie u. die Teilchenwechselwrkg. begrenzt sind. Die vorliegende Darst. erweitert den Formelbereich, wobei sich die Behandlung auf eine Arbeit von FOCK (vgl. C. 1935. I. 2130) stützt. Die Ergebnisse werden zur Best. der Wechselwrkg. von 2 Elektronen angewandt. Zuerst wird die Wellengleichung für ein Syst. von Teilchen hergeleitet u. die Wellenfunktion in eine Reihe von Eigenfunktionen entwickelt. Die Grundmatrix für die Wechselwrkg. bildet eine Verallgemeinerung von MÖLLERS Formel. (Physic. Rev. [2] 68. 287. 1/15. 12. 1945. Princeton, Univ.) 333.78

Theodore A. Welton, *Eine konvergente Quantenelektrodynamik*. Es wurde versucht, den charakterist. Divergenzen der Quantenelektrodynamik zu begegnen. Es wird behauptet, daß die Variablen des quantisierten Elektron-Positronfeldes allein eine vollständige Be-

schreibung der elektrodynam. Erscheinungen geben. Um dies zu erreichen, werden die üblichen Bewegungsgleichungen für diese Variablen unter Hinzufügen nichtlinearer Glieder geschrieben, so daß Elektronen — wie beobachtet — ihre Zustände immer paarweise ändern. Die Theorie kann nur bestehen, wenn avancierte u. retardierte Wechselwrgg. zwischen Elektronen gleichermaßen angesetzt werden. Der Formalismus ist etwas mühsam, führt aber auf natürliche Weise auf die MÖLLERSche Streuformel. Die Divergenzen der Vakuumpolarisation in der Positronentheorie scheinen zu bleiben. (Physic. Rev. [2] 70. 793. 1/15. 11. 1946. Massachusetts Inst. of Technol.) 388.78

R. Becker und G. Leibfried, *Zur Methode der zweiten Quantelung*. In der Quantentheorie der Feldgleichungen kann man aus der HAMILTON-Funktion $\mathfrak{H} = \int \psi(x)^+ H_{\psi}(x) dx$ die Bewegungsgleichung $(-i/h)\dot{\psi} = H_{\psi}\psi$ herleiten. Betrachtet man nun \mathfrak{H} als einen Operator, so erhält man den Übergang zur Quantenmechanik. Im Falle der BOSE-Statistik genügen die Operatoren $\psi(x)^+ u. \psi(x)$ bestimmten Vertauschungsregeln. Von diesen Ansätzen ausgehend gelangen Vff. zu einem allgemeinsten Vektor \mathfrak{F} im HILBERT-Raum. \mathfrak{F} angewendet auf \mathfrak{H} liefert direkt die SCHRÖDINGER-Gleichungen für $n = 1, 2, 3 \dots$ Teilchen, die der BOSE-Statistik gehorchen. Entsprechend kann auch der Fall der FERMI-Statistik behandelt werden. (Physic. Rev. [2] 69. 34. 1/15. 1. 1946. Göttingen.) 333.78

W. L. Ginsburg, *Zur Theorie der erregten Spinzustände von Elementarteilchen*. Die gewöhnliche Theorie führt zu Wirkungsquerschnitten für die Streuung von Mesonen an schweren Teilchen (Protonen u. Neutronen), die mit der Energie ansteigen u. so im Widerspruch zu den Experimenten u. gewissen allg. Prinzipien stehen. Das Gleiche gilt für den Wirkungsquerschnitt bei der Streuung von Licht an Mesonen mit dem Spin 1. Diese Diskrepanz erklärt sich aus der Vernachlässigung der Wrkg. des Eigenfeldes des magnet. bzw. quasimagnet. Momentes des streuenden Teilchens auf die Bewegung dieses Momentes. Die Berücksichtigung des Eigenfeldes macht im Quantenbereich die Annahme gewisser Anregungszustände erforderlich. In der vorliegenden Arbeit wird die relativist. Theorie eines Teilchens entwickelt, das in einem Zustand mit Spin 1/2 u. Ruhemasse m 1/2 u. in einem Zustand mit Spin 3/2 u. Ruhemasse m 3/2 existieren kann. Der Wirkungsquerschnitt der Streuung von Licht (bzw. Mesonen) am magnet. (bzw. quasimagnet.) Moment solcher Teilchen steigt zunächst mit der Energie in gleicher Weise wie bei der gewöhnlichen Theorie, wird jedoch für Photoenergien $h\nu \gg (m$ 3/2 — m 1/2) c^2 konstant (unter Vernachlässigung des Rückstoßes des schweren Teilchens). Die Einführung höherer Spinzustände u. damit die Berücksichtigung des Eigenfeldes der Teilchenmomente ermöglicht somit eine widerspruchsfreie Betrachtung der Wechselwrg. der Momente schwerer Teilchen mit der Strahlung oder dem Mesonenfeld. Weiter wird die relativist. Theorie eines Teilchens entwickelt, das im einen Zustand Spin 1 u. $M. m_1$ u. im anderen Spin 2 u. $M. m_2$ besitzt. Damit wird die Streuung von Licht an diesem Mesonenmodell erstmalig betrachtet. Gewisse andere Fragen werden gleichzeitig erörtert. (Труды Физического Института [Arb. physikal. Inst.] 3. Nr. 2. 193—233. 1946.) 254.78

C. Jayaratnam Eliezer, *Zur Theorie des Elektrons*. DIRACS klass. Theorie des Elektrons leidet unter dem Umstand, daß seine Bewegungsgleichungen nicht immer physikal. verständliche Lösungen haben. Um nun die Vorzeichen gewisser Ausdrücke passend zu ändern, läßt der Vf. die Annahme fallen, daß das Feld eines bewegten Teilchens durch sein retardiertes Feld allein bestimmt ist, u. fügt dem Feld die k fache Differenz zwischen avancierten u. retardierten Feldern hinzu. Für $k = -1/2$ zeigen die Ergebnisse Übereinstimmung mit vertrauten physikal. Gedanken. Diese klass. Theorie läßt sich mit Hilfe der DIRACSchen Meth. der Feldquantisierung in die Quantentheorie übertragen. Auf dieser Elektrodynamik basierend, läßt sich die Wechselwrg. zwischen einem Strahlungsfeld u. einem freien oder coulomb-gebundenen Elektron in Übereinstimmung mit der Störungstheorie finden. (Physic. Rev. [2] 70. 793. 1/15. 11. 1946. Univ. of Ceylon.) 388.81

J. R. Pierce, *Elektronenstrahlen in starken Magnetfeldern*. Es wird nachgewiesen, daß die von BRILLOUIN (Physic. Rev. [2] 67. [1945.] 260) festgestellten Gesetzmäßigkeiten für den Elektronenfluß bei einigen Arten von Elektronenstrahlenordnungen nicht auf in magnet. Feldern befindliche Kathoden von endlicher Größe beschränkt sind, falls die Kathode nicht irgendwo parallel zum magnet. Feld liegt. Dies wird an einer Kathode mit axialsymm. Beschleunigungselektroden theoret. nachgewiesen, wobei das ganze Syst. in ein starkes gleichförmiges Magnetfeld senkrecht zur Kathode eingetaucht ist. Durch Anwendung eines sehr starken Magnetfeldes werden die Elektronenbahnen geraden Linien angenähert, die senkrecht zur Kathode stehen. Es wird festgestellt, daß die elektronenopt. Ausdrücke für achsenparallele Strahlen ohne Raumladung durch ähnliche Mittel auf

die von MEYER (Electron Optics, 1939) u. CONDON beschriebenen ausgedehnt werden können. Es ergeben sich dabei ähnliche Resultate für fokussierte Strahlen, bei denen der Radius sich längs des Strahles ändert. (Physic. Rev. [2] 68. 229—30. 1/15. 11. 1945. New York, Bell Telephone Laborr.) 417.81

Wayne R. Arnold und Arthur Roberts, *Das magnetische Moment des Neutrons und des Deuterons*. Nach einer von PURCELL, TORREY u. POUND (vgl. nachst. Ref.) mitgeteilten Meth. der Mess. im Hochfrequenzfeld von etwa 30 MHz wurde das Verhältnis der magnet. Momente für Neutron-Proton zu $0,68479 \pm 0,0004$ u. für Deutron-Proton zu $0,30702 \pm 0,0001$ gefunden. Bei Annahme eines Wertes von 2,7896 Kernmagnetonen für das magnet. Moment des Protons wird das magnet. Moment des Neutrons zu $-1,9103 \pm 0,0012$ u. das des Deuterons zu $0,85647 \pm 0,0003$ Kernmagnetonen berechnet. (Physic. Rev. [2] 70. 766. 1/15. 11. 1946. Chicago, Ill., Argonne National Labor.) 286.82

E. M. Purcell, H. C. Torrey und R. V. Pound, *Resonanzabsorption durch magnetische Kernmomente im festen Zustand*. (Vgl. vorst. R f.) Bei der Best. von magnet. Kernmomenten mit der Molekularstrahlmeth. werden Übergänge angezeigt, die verschied. Orientierungen des Kernspins in einem starken Feld entsprechen. Im Falle von Paraffin wird Resonanz beobachtet mit einem Magnetfeld von 7100 Oersted u. einer Frequenz von 29,8 MHz. Hieraus wurde das magnet. Moment des Protons zu 2,75 Kernmagnetonen berechnet. Die Empfindlichkeit dieser Meth. soll um den Faktor 100 gesteigert werden können. (Physic. Rev. [2] 69. 37—38. 1/15. 1. 1946. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) 286.83

Carl L. Bailey, William E. Bennett, Thor Bergstrahl, Richard G. Nuckolls, Hugh T. Richards und John H. Williams, *Die Neutron-Proton- und Neutron-Kohlenstoff-Streuerquerschnitte für schnelle Neutronen*. Ziel der experimentellen Unters. ist die Aufklärung des funktionellen Zusammenhanges von Streuerquerschnitt u. Neutronenenergie. Zu diesem Ende wird die Neutronenintensität mit u. ohne zwischen Neutronenquelle u. Detektor geschalteten Streuer gemessen. Als streuende Medien werden Cyclohexan u. Graphit verwendet. Unter der Annahme, daß der Gesamtstreuerquerschnitt sich additiv aus den Einzelstreuerquerschnitten zusammensetzt, wird aus den nach $I/I_0 = \exp.(-n \sigma_s \cdot x)$ experimentell ermittelten Streuerquerschnitten $\sigma_s(\text{C}_6\text{H}_{12})$ u. $\sigma_s(\text{C})$ vermöge $\sigma_s(\text{H}) = 1/12$, [$\sigma_s(\text{C}_6\text{H}_{12}) - 6 \sigma(\text{C})$] der Streuerquerschnitt für Wasserstoff berechnet u. als Funktion der Neutronenenergie dargestellt. Energiebereich 0,35—6,0 MeV. Die Neutronen der diskreten Energien werden durch die Rkk. ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{B}$, ${}^{12}\text{C}(d,n){}^{13}\text{N}$ u. ${}^2\text{D}(d,n){}^3\text{He}$ erzeugt. — Die Ergebnisse werden mit den experimentellen Ergebnissen von FRISCH, der den Energiebereich von 0,035—0,5 MeV Neutronenenergie untersucht, sowie mit dem von BOHM u. RICHMAN auf theoret. Wege abgeleiteten Zusammenhang (noch nicht veröffentlicht) verglichen u. in guter Übereinstimmung befunden. (Physic. Rev. [2] 70. 583—89. 1/15. 11. 1946. Minneapolis, Minn, Univ.) 387.82

David H. Frisch, *Der Gesamtquerschnitt von Kohlenstoff und Wasserstoff für Neutronen mit Energien von 35—490 keV*. Die Gesamtquerschnitte von C u. H als Funktion der Energie der einfallenden Neutronen wird im Energiebereich von 35—490 keV experimentell aus Absorptionsmessungen bestimmt u. mit experimentellen Werten von BAILEY, BENNETT, BERGSTRAHL, NUCKOLLS, RICHARDS u. WILLIAMS (vgl. vorst. Ref.) sowie den theoret. berechneten Werten von BOHM u. RICHMAN verglichen u. in guter Übereinstimmung befunden. (Physic. Rev. [2] 70. 589—92. 1/15. 11. 1946. Los Alamos, N. Mex., Los Alamos Labor.) 387.82

W. Finke, *Methoden und Ergebnisse neuer atomkernphysikalischer Forschung*. Didakt. gut aufgebaute Vortragsreihe in der „Wittheit zu Bremen“ über den Stand der kernphysikal. Forschung im Jahre 1941. (Strahlentherapie 71. 541—98. 6/10. 1942.) 214.83

G. T. Seaborg, *Chemische und radioaktive Eigenschaften der schweren Elemente*. Nachdruck in russ. Sprache des in Chem. Engng. News von 10. Dez. 1945 veröffentlichten Vortrages des Vf. vom 16. Nov. 1945 auf der Konferenz für Kernchemie im Technolog. Inst. der Northwestern Univ. Evanstown, Ill. (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 28. 145—210. 1946.) 270.83

Edwin M. McMillan und Samuel Ruben, *Radioaktivität von ${}^{10}\text{Be}$* . Es wird die Bldg. von radioakt. ${}^{10}\text{Be}$ aus Be in dem (d, p)-Prozeß beobachtet. Die Aktivität kann dem Be auf Grund sehr sorgfältiger chem. Trennungen zugewiesen werden. ${}^{10}\text{Be}$ emittiert negative Elektronen mit einer oberen Grenze von $560 \pm 50 \text{ keV}$ (Endpunkt in Al bei $180 \pm 20 \text{ mg/cm}^2$). Die Halbwertszeit ist sehr lang; es werden Angaben gemacht, aus welchen ihr Wert bei bekannter Ausbeute berechnet werden kann. (Physic. Rev. [2] 70. 123—26. 1/15. 8. 1946.) 283.85

L. D. Norris und M. G. Inghram, *Halbwertszeitbestimmung von ^{14}C mit einem Massenspektrometer und einem Zähler mit geringer Absorption*. Die Halbwertszeit wurde an kleinen gewogenen Proben von BaCO_3 , dessen Geh. an ^{14}C massenspektrometr. ermittelt wurde, mit einem Zähler geringer Absorption bestimmt. ^{14}C wurde durch Neutronenbombardement von NH_4NO_3 -Lsg. nach der Rk. $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ gewonnen. Die Halbwertszeit beträgt bei einer Genauigkeit von 15% 5300 Jahre. (Physic. Rev. [2] 70. 772—73. 1/15. 11. 1946. Oak Ridge, Tenn., Clinton Labor. u. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, Argonne National Labor.) 286.85

E. P. Hincks, *Beweis für die Reaktion $^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$* . Bei einer früheren Unters., zusammen mit A. N. MAY, wurden 2 Sauerstoffproben in einer Druckionisationskammer einem therm. Neutronenstrom ausgesetzt, von denen die eine an ^{17}O angereichert, die andere daran verarmt ist u. die Stöße registriert. Mit der angereicherten Probe wurde bei 1,4 MeV ein Maximum der Stöße gefunden. Mit Luftfüllung wurden die der Rk. $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ zugehörigen Stöße gezählt u. damit der Wirkungsquerschnitt für O in Einheiten des von N zu $\sigma_0/\sigma_N = (1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ gefunden. Mit einem Wert von $\sigma_N = 1,4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ ist der Wirkungsquerschnitt für die (n,α) -Rk. $(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-28} \text{ cm}^2$ für natürlichen O oder $(0,38 \pm 0,09) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ für ^{17}O . Mit dem MATTAUCHSchen Wert für die Massen ^{17}O u. ^{14}C verläuft die Rk. $^{14}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$ exotherm mit $Q = +1,72 \text{ MeV}$. (Physic. Rev. [2] 70. 770—71. 1/15. 11. 1946. Ontario, Can., National Research Council of Canada, Divis. of Atomic Energy, Chalk River.) 286.85

Ho Zah-Wei, *Zerfall von ^{34}Cl* . Es wurde mit einer WILSON-Kammer von länger wirksamer Zeitdauer gearbeitet. ^{34}Cl wurde durch Bombardement von CuS mit schnellen Deuteronen nach der Reaktionsgleichung $^{33}\text{S}(d,n)^{34}\text{Cl}$ hergestellt u. als AgCl nach doppelter Fällung u. Reinigung in die Kammer eingebracht. Die Nebelkammer war mit Luft von einem Anfangsdruck von 1,9 at gefüllt, das Magnetfeld hatte 900 Gauß, die Quelle wurde außerhalb der Kammer angeordnet. Nach Durchquerung eines Glimmerfensters von 12 mm Durchmesser ($3,94 \text{ mg/cm}^2$) wurden die Positronenspuren stereoskop. photographiert. Die maximale Energie des Positronenspektr., das aus 2 Komponenten des Intensitätsverhältnisses 4:1 mit den Maxima 5,1 u. 2,4 MeV zusammengesetzt ist, beträgt $5,1 \pm 0,3 \text{ MeV}$. Es werden noch γ -Strahlen von 3,4 MeV emittiert. Nach der Zerfallskonstante u. dem beobachteten Positronenenergiemaximum gehört der Zerfall von ^{34}Cl zu den verbotenen Übergängen. (Physic. Rev. [2] 70. 782—83. 1/15. 11. 1946. Paris, Labor. de Chimie Nucléaire du Collège de France.) 286.85

Marcellus L. Wiedenbeck, *Die Kernanregung von Krypton und Rhodium*. Ein Zählrohr, das gefüllt war mit einem Gemisch von Kr bei einem Druck von 20 cm Hg u. Ae. bei einem Druck von 2 cm Hg wurde mit intensiven Röntgenstrahlen (maximale Energie 2,5 MeV) bestrahlt. Es wurde eine mäßige Aktivität mit einer Halbwertszeit von ca. 115 Min. beobachtet. Dieselbe Aktivität wurde erhalten durch Beschießen von Kr-Gas mit Neutronen gemäß der Rk. $^{82}\text{Kr} + n \rightarrow ^{83}\text{Kr} + \gamma$. — Akt. ^{103}Rh wurde erhalten durch Beschießen von Rh mit Röntgenstrahlen. Die Halbwertszeit ergab sich zu 45 ± 1 Minuten. Die Energie der Konversionselektronen, die bei dem Übergang von ^{103}Rh zum Grundzustand erzeugt werden, wurde gemessen durch Absorption in Ar-Gas. Dieser Wert plus der Bindungsenergie der K-Elektronen in Rh ergibt einen Wert von 0,040 MeV für die Energie des metastabilen Niveaus. Eine Unters. des durch Anregung mit Röntgenstrahlen von ^{103}Rh erhaltenen Kernspektr. ergab Werte von $1,26 \pm 0,03 \text{ MeV}$, 1,64, 2,02, 2,32, 2,71 u. 3,05 für die höheren Kernzustände, die sich mit dem metastabilen Niveau kombinieren. — Es wurde gefunden, daß ^{103}Rh auch erhalten werden kann durch direkte Beschießung von Rh mit Elektronen. (Physic. Rev. [2] 68. 237—39. 1/15.12. 1945. Notre Dame, Ind., Univ., Dep. of Physics.) 110.90

W. H. Sullivan, N. R. Sleight und E. M. Gladrow, *Entdeckung, Identifizierung und Charakterisierung des $2,8d\text{-}^{97}\text{Ru}$* . Die Beobachtung dieses Isotops wurde möglich durch Deuteronen- u. Neutronenbombardement von Ru-Proben nach Zerfall des $4,5h\text{-}^{106}\text{Ru}$, der prakt. 76 Stdn. nach dem Bombardement zu Ende war, u. nach Reinigung durch Dest. als RuO_4 aus rauchender HClO_4 -Lsg. Die Rh-freie Ru-Fraktion zeigt komplexen Zerfall mit Aktivitätskomponenten von $\sim 43 \text{ u.} \sim 3$ Tagen. Die Zuordnung zu der M. 97 geschah nach folgender Überlegung: Durch langsame Neutronenaktivierung werden nur die Radioisotope ^{97}Ru , ^{103}Ru u. ^{106}Ru erzeugt. Der $4,5 \text{ h-Ru} \rightarrow 36,5 \text{ h-Rh}$ Zerfallsreihe wurde die Massenzahl 105 zugeschrieben, da keine andere Massenzuordnung Negatronenemission erlaubt. Der Zuordnung des $42d$ -Isotops zur Massenzahl 103 liegt die Beobachtung LIVINGOODS zugrunde, nach der bei der $46d$ -Aktivität von mit Deuterium beschossenem Ru nur Negatronen emittiert werden. Diese Negatronen sind Kern- β -Strahlen. Mit der Annahme, daß die Wirkungsquerschnitte für ^{96}Ru u. ^{103}Ru u. unter Beachtung der beobach-

teten Intensitätsverhältnisse der γ -Strahlen wird die Zuordnung 2,8d-⁹⁷Ru u. 42d-¹⁰⁸Ru sehr wahrscheinlich gemacht. ⁹⁷Ru scheint weiter einen K-Einfang zu unterliegen (Physic. Rev. [2] 70, 778. 1/15. 11. 1946. Ames, Iowa, Plutonium Project, Iowa State Coll.) 286.85

J. E. Edwards und M. L. Pool, *Durch β -Teilchen angeregte charakteristische Röntgenstrahlen*. Röntgenaufnahmen des 12,8-Stdn.-⁶⁴Cu mit einem Spektrographer mit gekrümmten Krystall zeigten für Cu u. Ni charakterist. Röntgenlinien. Da man kein genet. verwandtes Isomerenpaar von ⁶⁴Cu kennt, werden die charakterist. Cu-Röntgenstrahlen wahrscheinlich durch die starke β -Aktivität angeregt, die in der 12,8-Stundenperiode zugegen ist. Eine Bestätigung dieser Annahme wurde erhalten an einem Stück inakt. Kupfers, das mit ³²P- β -Teilchen mit einer maximalen Energie von 1,7 MeV beschossen worden war. Auch in diesem Fall wurden die für Cu charakterist. Röntgenstrahlen beobachtet. Untersucht wurden noch die charakterist. Röntgenstrahlen sowie die allg. Strahlung, die von ³²P- β -Teilchen in Al, Cu, Ag, Sn u. Pb angeregt worden war. (Physic. Rev. [2] 69, 49. 1/15. 1. 1946. Ohio State Univ.) 110.110

J. E. Edwards und M. L. Pool, *Durch Beta-Teilchen angeregte charakteristische Röntgenstrahlung*. Ausführliche Wiedergabe der vorst. r f. Arbeit. (Physic. Rev. [2] 69, 549—55. 1/15. 6. 1946. Columbus, O., Ohio State Univ., Mendenhall Labor.) 283.110

P. Kirkpatrick, *Die theoretische Abhängigkeit der Intensität und Polarisation des kontinuierlichen Röntgenspektrums von mehreren experimentellen Parametern*. Kurze Mitt. über mühevoll numer. Berechnungen zur Bestätigung der SOMMERFELD'schen Theorie des kontinuierlichen Röntgenspektrums. Abhängigkeit von Atomnummer, Ausstrahlungsfrequenz, Primärenergie usw. (Physic. Rev. [2] 63, 139. 1/15. 2. 1943. Stanford Univ.) 277.111

E. M. Corson, *Zur Theorie der Feinstruktur der K-Absorptionskanten in mehratomigen Molekülen*. Die Feinstruktur der K-Absorptionskante mehratomiger Moll. wird einer eingehenden theoret. Unters. unterzogen, wobei die räumliche Molekülstruktur in Rechnung gesetzt wird. Speziell behandelt wird die Ge-Kante an Hand des GeCl₄-Moleküls. Es kann gezeigt werden, daß auf diese Weise eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment erzielt wird als bei früheren Berechnungen (HARTREE, DE KRONIG u. PETERSEN, Physica 1, [1934.] 895). (Physic. Rev. [2] 70, 645—52. 1/15. 11. 1946. Baltimore, Maryland, Johns Hopkins Univ., Rowland Physical Labor.) 251.111

I. Godnew, *Über die Bestimmung der Gewichte der Rotationsenergieniveaus von polyatomaren Molekülen*. Die Meth. der Auflösung der nicht reduzierbaren Darstellungen der inneren Rotationsgruppe \mathfrak{R} in nichtreduzierbare Darstellungen der Gruppe \mathfrak{R} wurde angewandt, um die Symmetrie der Rotationsfunktionen mit Bezug auf die den Mol.-Rotations äquivalente Gruppe der Vertauschungen zu bestimmen. Hierdurch wird eine Beziehung zu den Klassifizierungen von MULLIKEN (C. 1942. I. 1343) u. von WILSON (C. 1936. I. 1803) hergestellt. Es wurden Symmetrietabellen konstruiert der Rotationsfunktionen für die mit der Gruppe R isomorphen Klassen O, T, D₆, C₆, D₅, C₅, D₄, C₄, D₃, C₃, D₂ u. C₂. — Für die Energieniveaus von SF₆ wurden die Gewichte berechnet; sie sind tabellar. zusammengestellt. (Acta physicochim. URSS. 21, 1019—32. 1946. Iwanowo, Inst. für Chem. Technol.) 110.111

Robert J. Thompson und A. B. F. Duncan, *Intensitäten der Elektronenübergänge in Ammoniak*. (Vgl. auch DUNCAN, C. 1936. I. 3642; 1937. I. 525.) Die absol. Intensitäten der Elektronenübergänge aus dem Grundzustand in die niedrigsten Elektronenniveaus in NH₃-Dampf werden gemessen; es ergeben sich Maxima bei 52500, 66000 u. 77000 cm⁻¹. Die Intensitäten des 1. u. 3. Überganges werden unter Annahme von einsamen Elektronenpaaren des Stickstoffs (2p_z — 3s bzw. — 4s) berechnet. Die so erhaltenen Werte liegen zwar beträchtlich unter den Meßwerten, könnten aber durch Variieren des angenommenen Wertes für die effektive Kernladung verbessert werden (es wurden die SLATER'schen Werte 3,9 für 2p, 1,6 für 3s u. 1,0 für 4s sowie für 5s zugrunde gelegt). Ähnliche Berechnungen für den 2. Übergang sind weniger sicher, scheinen aber zu zeigen, daß dieser ebenfalls seinen Ursprung in einem nahezu einsamen Elektronenpaar des N hat (2p_z — 3d_z); einige andere mögliche Ursprünge dieses Überganges werden betrachtet (z. B. Anregung eines s_a- oder π -Elektrons), sind aber entweder wegen der gefundenen Energie- oder Intensitätswerte zu verwerfen. (J. chem. Physics 14, 573—77. Okt. 1946. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester, Dep. of Chem.) 254.136

Charles Hard Townes, *Das Absorptionsspektrum des Ammoniaks und die Gestalt der Linien bei 1,25 cm Wellenlänge*. Das Ammoniakabsorptionsspekt. in der Nähe der Wellenlänge 1,25 cm wird einer eingehenden Behandlung in bezug auf die vorliegenden

experimentellen u. theoret. Kenntnisse unterzogen, u. es wird über eigene Absorptionsmessungen mit einer App. berichtet, die Unters. bei variablen Drucken erlaubt. Es wurden 13 Linien bei folgenden Frequenzen (MHz) gefunden: 23693, 23722, 23870, 24137, 24529, 25046, 23097, 22840, 22927, 23231, 23656, 23202, 24877. Die von GOOD angegebene Hyperfeinstruktur konnte nicht nachgewiesen werden. Die gefundenen Linien stimmen weitgehend mit den in den theoret. Ansätzen berechneten überein, zeigen jedoch geringe systemat. Abweichungen, die eingehend diskutiert werden. Schließlich wird hinsichtlich der Intensität der Linien ein Sättigungseffekt bei Zunahme der pro Mol. absorbierten Energie beobachtet u. dessen mögliche Ursachen werden interpretiert. (Physic. Rev. [2] 70. 665—71. 1/15. 11. 1946. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) 251.136

B. Bleaney und R. P. Penrose, *Das Inversionsspektrum des Ammoniaks*. Vff. bringen kurze Ergänzungen zu ihrer im Druck befindlichen Veröffentlichung in den Proc. Roy. Soc. [London] über das Inversionsspektr. des Ammoniaks, veranlaßt durch eine Notiz von GOOD (Physic. Rev. [2] 70. [1946.] 213). Die von verschied. Seiten angegebenen Formeln für das Spektr. werden diskutiert. Hinsichtlich des Einflusses der Temp. auf die Intensität werden die Angaben von GOOD ergänzt, desgleichen die Betrachtungen von GOOD über die Intensitätsabnahme bei niedrigen Drucken. (Physic. Rev. [2] 70. 775—76. 1/15. 11. 1946. Oxford, England, Clarendon Laborr.) 251.136/137

Clifford Beck, *Ultrarotabsorption von sesiem Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid*. Ultrarotmessungen von POHLMAN (C. 1933. I. 1086) lassen die Rotation der NH₄-Gruppe im festen NH₄Cl (I) u. NH₄Br (II) vermuten. Deshalb untersucht Vf. die Rotationsfeinstruktur der 5,6- μ - u. 7,1- μ -Schwingungsbanden mit einem Spektrographen hohen Auflösungsvermögens. Der App. wird ausführlich beschrieben: NERNST-Stift, 30°-Steinsalzprisma zur Vorzerlegung, ein Gitter mit 2060 Linien/in., Vakuum-Thermosäule mit Moll-Thermorelais u. Lichtmarkengalvanometer. Die spektrale Spaltbreite betrug 0,012 μ . Die Ammoniumsalze wurden im Hochvakuum als dünner Film auf Steinsalzplatten aufgedampft, die Temp. der Probe mit Thermoelement gemessen. Auswertung der Feinstruktur der 7- μ -Banden war wegen zu hoher Intensität an der Bandenspitze nicht möglich. Die 5,6- μ -Bande ergab nach Korrektur auf die Wasserdampfabsorption der Luft eine Folge von Rotationslinien mit mittlerem Abstand von 15,2 cm⁻¹ bei I u. 14,8 cm⁻¹ bei II. II wurde bei +27, -20, -45 u. -60° aufgenommen. Die ersten beiden Temp. geben dasselbe Spektr., die anderen beiden unter dem Umwandlungspunkt (-37,9°) erheblich schwächere, aber deutlich erkennbare Rotationslinien derselben Frequenz. Nimmt man an, daß dieses Spektr. durch Rotation der NH₄-Gruppe allein hervorgerufen wird, so errechnet sich daraus ein N—H-Abstand von 0,913 · 10⁻⁸ cm. Die richtige Größenordnung dieses Wertes bestätigt die Annahme. Auch unterhalb des Umwandlungspunktes bleibt die Rotationsstruktur mit geringerer Intensität erhalten. (J. chem. Physics 12. 71—78. März 1944. Chapel Hill, Univ. of North Carolina.) 345.136

Richard A. Ogg jr., *Die Elektronenaffinität des Amidradikals und die chemische Stabilität der Metallammoniaklösungen*. Die Konzentrations- u. Temperaturabhängigkeit der elektr. Leitfähigkeit u. der UV-Absorption von Lsgg. der Na- u. K-Amide in fl. NH₃ wurden neu bestimmt. Die gelbe Farbe wird vom NH₂-Ion verursacht u. gefunden, daß die Lichtabsorption des Amidions zu einer Photoleitfähigkeit führt. Die langwellige Grenze der Lichtabsorption liegt bei 4200 Å, entsprechend ca. 68 kcal/Mol. Die obere Grenze für die Summe der Elektronenaffinität u. Solvationsenergie beträgt 84 kcal/Mol. Eine Abschätzung der Elektronenaffinität ergibt 20—30 kcal, die eine covalente Bindung in den Alkalien der Metallamide erwarten läßt. (J. chem. Physics 14. 399—400. Juni 1946. Stanford Univ.) 286.138

Börge Bak, *Die Geometrie der Moleküle CH₃Cl und CH₃Br*. Vf. bestimmt aus neueren experimentellen Unters. über Bandenspektren u. thermodynam. Gleichgewichte geeigneter Rkk. im Zusammenhang mit deren theoret. Fundierung die Geometrie der Moll. CH₃Cl u. CH₃Br. Bezeichnet man das größte Trägheitsmoment in g/cm² mit I_A, das kleinste mit I_C, die Distanz C—X mit α (X = Halogenatom), die C—H Distanz mit d u. den Valenzwinkel H—C—X mit α , so ergeben sich folgende Mittelwerte:

	I _A · 10 ⁴⁰	I _C · 10 ⁴⁰	α in Å	α°	d in Å
CH ₃ Cl	57,9	5,44	1,77	93	1,05
CH ₃ Br	77,5	5,37	1,91	90	1,04

Die I_C-Werte sind auf 5% genau; I_A für CH₃Cl ist auf 2% u. I_A für CH₃Br auf 5% genau. Die Genauigkeit der α beträgt bei CH₃Cl 0,02 Å u. bei CH₃Br 0,06 Å. Die α sind ungenauer (bei CH₃Cl ca. 10%, bei CH₃Br ca. 20%). (J. chem. Physics 14. 698. Nov. 1946.)

H. Bateman, Die „Einwirkungsfunktion“ für ein kubisches Gitter. Kurze Mitt. über eine Störungsfunktion beim Anstoß eines elast. Gittersyst. in Analogie zu einer Theorie von BORN u. KÄRMÁN 1912. (Physic. Rev. [2] 63. 141. 1/15. 2. 1943. California Inst. of Technol.) 277.44

Walter Ledermann, Asymptotische Formeln für die physikalische Theorie der Krystalle. In der physikal. Theorie der Krystalle treten große Schwierigkeiten auf, wenn ihre genaue Form berücksichtigt wird. Es wurde nun gefunden, daß die bisher vorgeschlagenen u. von verschied. Autoren erfolgreich benutzten Näherungsformeln gerechtfertigt sind unter der Voraussetzung, daß die Zahl der Grenzteilchen klein ist im Vgl. zur gesamten Teilchenzahl im Krystall. Im einzelnen wird gezeigt, daß die Gittersumme im allg. ersetzt werden kann durch die entsprechende unendliche Reihe u. daß die Frequenzverteilung mit genügender Genauigkeit aus dem BORNschen Gesetz folgt. Eine obere Grenze für die Approximationsfehler wird angegeben. (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A. 182. 362—77. 16/6. 1944. St. Andrews, Univ.) 286.144

B. M. Rowinski, Die Mosaikstruktur der Krystalle im nichtverformten Metall. Auf Grund röntgenograph. Unters. an wirklichen Krystalliten wurde vom Vf. die Abhängigkeit zwischen den Abmessungen der Interferenzflecken auf den Röntgenogrammen, dem Winkel der Mosaikstruktur u. der Krystallitengröße festgestellt. Es kann den wirklichen Kryställchen eine positive oder negative Krümmung zugeschrieben werden. Gemessen wurden die Winkel der Mosaikstruktur u. die Größe der Krystallitenreihe in einem gut ausgeglühten niedriggekohlten Stahl, wobei der Winkel $\delta = 12,6' \pm 1,6'$ betrug. Die Krümmung stand im bestimmten Zusammenhang mit der Krystallitengröße. Vorschlag eines neuen Verf. zur Herst. großer u. übergroßer Vergrößerungen der Krystallite von polykrystallinen Gegenständen, wobei der Effekt der „Selbstvergrößerung“ unvollendeter Krystallite bei der Röntgenaufnahme verwendet wird. Das Verf. eignet sich bes. zur Unters. der Mosaikstruktur wirklicher Krystallite u. zum Studium der bei der Verformung von Metallen auftretenden Veränderungen. Eine Verformung führt zur Veränderung des Mosaikcharakters, der Abmessungen u. Form der Krystallite. Im ausgeglühten unverformten Werkstoff erweisen sich einige Krystallite in Wirklichkeit als verformte. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physics] 16. 1291—98. 1946. Moskau, Mechan. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 310.148

Nelson M. Blachman, Mikrospannungszustände in kaltverformtem Metall. Unter der Annahme, daß die Halbwertsbreite der Röntgeninterferenzlinien nur durch den quadrat. Mittelwert der Dehnungen $E = \sqrt{\sum \epsilon^2}$ der reflektierenden Netzebene (hkl) verursacht wird, berechnet Vf. E für verschied. Mikrospannungszustände in den reflektierenden Bereichen kub. Metalle. Die Spannungsrichtungen u. -beträge werden über die Gesamtheit der Bereiche als gaußisch verteilt angenommen, wobei das arithm. Mittel letzterer natürlich gleich Null ist. Es werden behandelt: a) der hydrostat., b) der dreiaxige Spannungszustand, wobei jede der drei Hauptspannungen den gleichen quadrat. Mittelwert haben soll, c) reiner Schub, d) Überlagerungen von a) u. c), e) dsgl. mit Berücksichtigung der Gleitmöglichkeiten, die in den Gleitrichtungen die Schubspannungen prakt. zum Verschwinden bringen. Alle diese Ergebnisse haben die Form $E = E_{(100)} \sqrt{(1 - R \Gamma)}$, worin $\Gamma = f(k^2, l^2, l^2)$ ein Orientierungsfaktor u. R zumindest von den Elastizitätskoeff. abhängig ist. Die Rechnung ergibt, daß R stets für den Fall a) u. bei prakt. elast. Isotropie auch in den übrigen Fällen verschwindet. Tatsächlich ergaben auch die Messungen von SMITH u. STICKLEY (Physic. Rev. [2] 64. [1943.] 191; C. 1945. II. 1140) für das elast. wenig anisotrope Wolfram $R = 0$, aber für das elast. stark anisotrope α -Messing $R \approx 1,6$. Dieser Wert ist für a), b) oder c) allein unmöglich, der Vers. verschied. Überlagerungen zeigt, daß vermutlich der Anteil nach a) weitaus überwiegt, wozu noch ein kleiner Anteil c) kommt. E wurde erwartungsgemäß als unabhängig von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung gefunden. (Physic. Rev. [2] 70. 698—704. 1/15. 11. 1946.) 305.148

M. J. Buerger, The Photography of the Reciprocal Lattice. Cambridge, Mass.: The Murray Printing Co. 1944. (X + 37 S. m. 18 Fig.) \$ 1.50.

R. C. Johnson, Atomic Spectra. London: Methuen. 1946. (120 S.)

Einar Lindholm, Über die Verbreiterung und Verschiebung von Spektrallinien. Experiment und theoretische Beiträge. Uppsala: Almqvist & Wiksell. 1942. (94 S. m. Fig.) 4^o. Stockholm, Math.-naturwiss. F., Diss. v. 17/10. 1942.

C. Lipson and W. M. Murray, Experimental Stress Analysis. Vol. II, No. 2. Cambridge, Mass.: Addison-Wesley Press, Inc. 1944. (166 S. m. Fig.) \$ 5.—.

C. Lipson and W. M. Murray, Experimental Stress Analysis, Vol. III, No. 1. Cambridge, Mass.: Addison-Wesley Press, Inc. 1945. (154 S. m. Fig.) \$ 5.—.

Jack De Ment and H. C. Dake, Uranium and Atomic power. Brooklyn, New York: Chemical Pub. Co. 1941. (335 S. m. Fig.) \$ 5.—.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

L. E. Sutton, *Über die Anwendung dielektrischer Messungen in der Chemie.* Aktuelle Probleme des dielektr. Verh. der Stoffe werden vom Standpunkt des Chemikers diskutiert. Bzgl. der Elektronenpolarisation werden die Bedeutung der Polarisierbarkeit für die chem. Bindung u. die Dispersionskräfte u. die Bedeutung der Anisotropie der Polarisierbarkeit hervorgehoben; aktuell ist die Frage einer Änderung der Polarisierbarkeit in hohen Feldern. Bei der Atompolarisation werden Fälle besprochen (z. B. Äthylendichlorid), in denen Abweichungen von der üblichen Größenordnung (5—10% der Elektronenpolarisation) auftreten. Aus der effektiven beweglichen Ladung läßt sich gegebenenfalls die Kraftkonstante berechnen u. die Eigenfrequenz erhalten, oder umgekehrt aus der Atompolarisation u. der Kraftkonstanten die effektive bewegliche Ladung u. damit die Polarität der Bindung bestimmen. Ein dielektr. Verlust auf Grund der Atompolarisation kann in den besonderen Fällen (z. B. Äthylendichlorid) ähnlich demjenigen der Orientierungspolarisation auftreten; bei fl. oder nichtorientierten festen Paraffinen erscheint ein kleiner dielektr. Verlust möglich, wenn Teile der aliph. Ketten stark verknäult sind, dadurch schwach polar werden u. als Einheit gegenüber der Umgebung schwingen. Bzgl. der Orientierungspolarisation interessiert die Größe der elektr. Momente der Moll., ihr Zusammenhang mit der Stereochemie, ihre Bedeutung für die Erkenntnisse über die Elektronenverteilung im Mol. u. die Natur der chem. Bindung; bei ihrer Best. verbleiben als Probleme: die Berücksichtigung des Lösungsmittelleffektes, die Abschätzung der Dipolinduktion in den Nachbarmoll. u. die Größe der einzelnen Bindungsmomente. Die Änderung der Orientierungspolarisation durch Dipol-Dipol- u. Dipol-Lösungsm.-Effekte, ihre Abhängigkeit vom Aggregatzustand u. die Erklärung der dielektr. Verluste ergeben Gesichtspunkte, die für die Strukturchemie von großer Bedeutung sind. (Trans. Faraday Soc. 42A. 170—75. 1946. Oxford, Physic. Chem. Labor.) 435.161

S. Whitehead, *Eine Bemerkung über die Analyse von dielektrischen Messungen.* Es wird die Anwendung allg. Theoreme auf die linearen dielektr. Phänomene (Schwingungs-, Rotations- u. Relaxationsspektr.) diskutiert. DE., Verlustwinkel u. der durch die Absorption bedingte Strom sind dabei in bestimmter Weise miteinander verknüpft, u. es werden jeweils durch Unters. einer dieser Größen äquivalente Resultate erhalten. Durch Vgl. derselben lassen sich gemeinsame, im Rahmen der Theorie nicht wesentliche Parameter eliminieren; auf eine ähnl. Weise kann man nichtlineare Mechanismen (von kontinuierlichem Typus) auffinden. Es zeigt sich an Beispielen, daß andere als konstante u. sinusförmige Felder in manchen Fällen als Untersuchungsmittel vorteilhaft sind, bes. zum Studium diskontinuierlicher nichtlinearer Phänomene. (Trans. Faraday Soc. 42A. 66—75. 1946. London, British Electrical and Allied Ind. Res. Assoc.) 435.161

Willis Jackson, *Die Darstellung von dielektrischen Eigenschaften und die Prinzipien ihrer Messung bei Zentimeterwellen.* Einleitend werden die das Dielektrikum beschreibenden Größen ϵ' u. ϵ'' bzw. Leitfähigkeit σ [Komplexe DE. s u. komplexer Berechnungsindex $n = n(1 - jk)$] in Beziehung gesetzt zu der Fortpflanzungskonstante $\gamma = \alpha + j\beta$ einer elektromagnet. Welle im Dielektrikum; ein Nachtrag erweitert den Zusammenhang noch für den Fall des Fortschreitens in Wellenleitern. Als Meßprinzipien werden die Resonanzmeth. (Hohlraumresonatoren) u. die Meth. der Ausmessung der stehenden Wellen in einer Meßleitung gegenübergestellt. Gegenüber den für längere Wellen üblichen (R, C, L)-Resonanzkreisen haben die Kurzwellenresonatoren eine hervorragende Resonanzschärfe, was die Angabe der Q -Werte (zusammen mit den Abmessungen) von drei Resonatoren (zylindr. Doppelleitung $\lambda_0/2$, E_{01} -Resonator, H_{01} -Resonator) für $\lambda = 10$ cm demonstriert, so daß sehr kleine Verlustwinkel eines Dielektrikums in einem Resonator sich sehr deutlich bemerkbar machen. Die Feldverteilung in den drei Arten von Resonatoren bestimmt die Art des Hereinbringens eines zu untersuchenden Dielektrikums u. die Meth. der Resonanzmessung entweder durch Frequenzänderung oder Längenänderung des Resonators. In einer Meßleitung kann aus dem Verhältnis E_{\max}/E_{\min} der Extrema der stehenden Welle u. aus ihrer Phasenlage bzgl. der Dielektrikumboberfläche die komplexe DE. des Dielektrikums bestimmt werden. In einer konzent. Doppelleitung wird mit dem Dielektrikum eine bestimmte Länge direkt vor der Kurzschlußplatte erfüllt oder erst nach Freilassen eines Hohlraumes von $\lambda_0/4$. Für einen Hohlraumwellenleiter ist der Zusammenhang zwischen Fortpflanzungskonstante u. DE. (u. daher die Auswertung) nicht so einfach wie bei der Doppelleitung. Dafür ist aber der OEMsche Verlust kleiner. Die Anforderung an mechan. Präzision ist bei den Meßleitungen zur Erreichung zuverlässiger Resultate höher als bei den Resonatoren. Für $tg \delta > 0,01$ u. für hohe DE., was kleine Resonatorabmessungen bedeutet, u. wenn leichte Variabilität der Meßwellenlänge erforderlich ist, ist der Aufwand nutzbringend. (Trans. Faraday Soc. 42A. 91—101. 1946. Manchester, Univ., Electrotechnics Dep.) 435.161

P. Abadie, *Ausdehnung der Dispersions- und Absorptionsmessungen an Flüssigkeiten auf das Gebiet der cm-Wellen*. Die früheren Dispersions- u. Absorptionsmessungen (bis zu $\lambda = 18$ cm) hat Vf. durch Unters. bis zu Wellenlängen von 2,5 cm ergänzt. Benutzt wurde eine zylindr. Doppelleitung, deren flüssigkeitsgefüllter Teil in seiner Länge durch Verschiebung einer Kurzschlußplatte verändert werden konnte. Mit dieser Verschiebung treten Maxima u. Minima des Stromes in der gegenüberliegenden Kurzschlußbrücke auf; aus Abstand der Extrema u. Abnahme ihrer Höhe können die Größen n u. k erhalten werden [$n(1-jk) = \sqrt{\epsilon' - i\epsilon''}$]. Bei starker Absorption erwies sich eine Einordnung als zweckmäßig, bei welcher die Fl. den mittleren Teil einer Doppelleitung erfüllte. Ergebnisse für Bzl., Aceton, W., Nitrobenzol u. n-Propylalkohol werden mitgeteilt. Für Bzl. ist $\epsilon = 2,29$ konstant innerhalb 1% von 17–3 cm. Aceton zeigt den Beginn einer Dispersion mit der entsprechenden Absorption derart, daß Extrapolation $\lambda_0 = 0,66$ cm ergibt ($\lambda_0 =$ Wellenlänge für $\epsilon' = \epsilon_0 + \epsilon_1/2$ u. $\epsilon'' =$ Maximum). Für W. ergeben die bis ca. $\lambda = 3$ cm durchgeführten Messungen $\lambda_0 = 1,5$ cm. Nitrobenzol weist Abweichungen von der theoret. Kurve für eine einzige Relaxationszeit auf. Dasselbe gilt für n-Propylalkohol; ϵ' fällt zunächst auf ein Niveau oberhalb $\epsilon_0 = 2,2$ ab, um dann bei den kürzeren Wellen mit einem weiteren Abfall zu beginnen; die ϵ'' -Kurve ist gegenüber einer theoret. für eine einzige Relaxationszeit verbreitert u. verbleibt bei den kürzesten Wellen, anstatt abzufallen, auf einem nahezu konstanten Wert. (Trans. Faraday Soc. 42A. 143–49. 1946. Bagnaux, Seine, France, 1946 rue de Paris, Labor. de Radioélectricité.) 435.161

Jan Forman und Dennis J. Crisp, *Das Radiofrequenz-Absorptionsspektrum von Elektrolytlösungen*. In einer Elektrolytlsg. tritt ein Maximum des Energieverlustes bei derjenigen Frequenz auf, welche der Relaxationszeit der Ionenwolke entspricht. Nach der DEBYE-FALKENHAGENschen Theorie ist die Relaxationszeit umgekehrt proportional der Äquivalentleitfähigkeit u. der Konz. der Lösung. Vf. haben diesen Energieverlust bei verschied. festen Frequenzen in Abhängigkeit von der Konz. gemessen u. daraus die Konz. bestimmt, für welche die Meßwellenlänge direkt die Relaxationszeit angibt. Es wurde eine calorimetr. Meth. benutzt u. außerdem die Meth. der Best. der Breite der Resonanzkurve eines Kreises oder eines Resonators; gemessen wurde bei Wellenlängen zwischen 0,80 u. 11,0 m. Für wss. Lsgg. von NaCl, HCl, CaCl₂, SrCl₂, u. LaCl₃ ergibt sich für Konz. y bis 0,2; 0,036; 0,1; 0,04; 0,019-g/Äquivalent/Liter jeweils ein konstantes Prod. $\lambda \cdot y$ entsprechend der Theorie ($\tau \cdot y = \text{const}$). Die absol. Werte der Relaxationszeiten sind (außer für HCl) größer als die nach der Theorie berechneten: Für 0,001 NaCl, HCl, SrCl₂, CaCl₂, LaCl₃ ist $\tau \cdot 10^7$ berechnet 0,543; 0,163; 0,505; 0,505; 0,484, während die Werte 0,872; 0,151; 0,847; 0,847; 0,645 beobachtet wurden. Bei HCl deutet eine Beobachtung bei hohen Konz. auf das Vorhandensein undissozierter HCl-Moll. hin. (Trans. Faraday Soc. 42A. 186–93. 1946. Cambridge, Univ., Dep. of Coll. Sci.) 435.161

O. Klein, *Über das magnetische Verhalten von Elektronen in Kristallen*. Um einen weiteren Einblick über den Einfl. des Magnetfeldes auf Krystallelektronen zu erhalten, wird der vollständige Ausdruck des Stromdichtevektors in die Feldgleichung eingeführt, wobei eine lineare Differentialgleichung erhalten wird, die als Grundlage der quantentheoret. Beschreibung des magnet. Verhaltens beliebiger Medien, die Elektronen enthalten, dient. Die durch das Magnetfeld verursachte Störung basiert hinsichtlich der Wechselwrgk. der Elektronen auf der antisymm. Lsg. der SCHRÖDINGER-Gleichung. Bei Betrachtung einer Elektronenbande wird durch Übergänge zwischen den verschied. Zuständen der Bande kein Beitrag zu dem von der Störung verursachten Strom erhalten, was für die Supraleitfähigkeit Bedeutung hat. Stark gebundene innere Elektronenbanden eines Krystalls ergeben keine Supraleitfähigkeit, was durch verhältnismäßig starke Harmonische in der Stromdichte zum Ausdruck kommt, entgegen den LONDONSchen Konsequenzen. Für die Wechselwirkung der Elektronen wird eine der HARTREE-FOCKschen Approximation ähnliche Form gefunden. Wenn auch die Feinheiten der Wechselwrgk. der Elektronen für den durch das Magnetfeld verursachten Strom keine Rolle spielen, so sind sie doch wichtig zum Auffinden stabiler Zustände, wo die Austauschkräfte eine große Rolle spielen. Bei Abwesenheit von anderen als LONDON-Termen werden für gewisse Anordnungen diese überkompensiert, so daß ein äußeres Magnetfeld eine Art Resonanzeffekt erzeugt, falls der Körper genügend homogen ist. Ein solcher Zustand der „Antisupraleitfähigkeit“ könnte bei nur kleinen Abweichungen vom LANDAUSchen Diamagnetismus stabil sein. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 31. Nr. 12. 1–15. 1944. Stockholm, Inst. für Mechanik u. mathemat. Physik.) 286.166

G. H. Wannier, *Das magnetische Feld innerhalb eines ferromagnetischen Stoffes*. Es wird theoret. gezeigt, daß beim Durchgang geladener Teilchen durch ferromagnet. Materie das mittlere Magnetfeld b nicht gleich der makroskop. Induktion B zu sein braucht, weil COULOMB-Wechselwirkungen geringer Reichweite zwischen den durchdringenden Teilchen

u. den ferromagnet. Elektronen stattfinden können. Beim Durchgang positiv geladener Teilchen sollte b größer als B , bei negativ geladenen Teilchen kleiner als B sein. Das ergibt eine experimentelle Prüfungsmöglichkeit, da unter gleichen Bedingungen u. bei Geschwindigkeiten von nicht größer als $5 \cdot 10^9$ cm/sec positiv geladene Teilchen von ihrer Bahn stärker abgelenkt werden sollten. (Physic. Rev. [2] 67. 364 1/15. 6. 1945. Iowa City, Univ.) 319.167

Roger Dehors, *Beitrag zur Untersuchung der ferromagnetischen Demultiplikation der Frequenz*. Die Stromform eines Kreises aus Kapazität, Ohmschem Widerstand u. einer Spule mit ferromagnet. Kern ist bei Anlegen einer sinusförmigen Spannung sehr komplex u. läßt sich zerlegen in mehrere sinusförmige Ströme verschied. Frequenzen. Dabei können die Frequenzen größer als die Grundfrequenz (Multiplikation) u. auch kleiner sein (Demultiplikation). Vf. befaßt sich ausführlich mit der letzteren Erscheinung u. untersucht sie in Abhängigkeit von Unterschieden in den ferromagnet. Eigg. der Kernwerkstoffe. (Ann. Physique [12] 1. 607—20. Nov./Dez. 1946. Lille, Inst. Electromécanique.) 319.167

Yosomatu Shimizu, *Magnetisierungsstudien an Eiseneinkristallen, Polykristallen von Eisen, Nickel und ihren Legierungen in sehr schwachen Feldern*. Mit einem astat. Magnetometer hoher Empfindlichkeit, das Magnetisierungsmessungen bis 0,001 Oe zu messen erlaubt, werden Eiseneinkristalle, die ein Dimensionsverhältnis von 100 haben, in den 3 Hauptrichtungen nach der Meth. der Entmagnetisierung u. der des Erhitzens u. nachfolgender langsamer Abkühlung untersucht. Nach der letzten Meth. ist die Anfangsuszeptibilität 2—3 mal größer als nach der 1. Meth., so daß korrekte Werte der Anfangsuszeptibilität nur nach Entmagnetisierung durch Erhitzen zu erlangen sind. Die Anfangsuszeptibilität wird durch geringe Verunreinigungen (0,03% S) geändert. S bildet mit Fe ein Sulfid, das bei 135° eine allotrope Umwandlung erfährt. Rasche Abkühlung (Luft) unterdrückt die Umwandlung, so daß, um richtige Werte der Anfangsuszeptibilität zu erhalten, rasch unter 200° gekühlt werden muß. Die Anfangsuszeptibilitäten in den 3 Hauptrichtungen des Fe-Einkristalls sind: $K_{0[100]} = 85,4$, $K_{0[110]} = 46,8$, $K_{0[111]} = 39,2$. Mit höherer Temp. (bis zu 850°) nimmt die Magnetisierung schnell zu. Im Falle von Fe-Polykristallen ist die Anfangsuszeptibilität durch den Mittelwert der in den 3 Hauptachsen gemessenen gegeben. Permalloy (18,5% Fe) zeigt keine Magnetostriktion u. hohe Permeabilität. Die Anfangspermeabilität ist sehr groß bei Zimmertemp. u. nimmt mit der Temp. nicht zu. (Proc. Imp. Acad. [Tokio] 17. 100—01. April 1941. Tohoku Imperial Univ., Sendai.) 286.167

Andrew Gemant, *Potentiometrische Messungen der Wasserstoffionenkonzentration in Lösungen mit kleiner Dielektrizitätskonstante*. Es wurden potentiomet. Messungen der p_H von p-Toluolsulfonsäure u. Pikrinsäure in Xylol u. Dioxan sowie Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Außer den n. Zellen wurden solche verwendet, welche außer verschied. Konz. auch verschied. DEE. der Lsgg. enthielten. Glaselektroden reagieren reversibel mit H-Ionen in organ. Lösungsmitteln mit DEE. unter 2,3. Die Säuren in diesen Lsgg. stellen schwache Elektrolyte dar. Die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz lassen sich bis zu einem gewissen Grad durch eine Veränderung der DE. mit wechselnder Konz. des Elektrolyten erklären. Wasserstoffüberführungszahlen u. die angeneherten Werte der absol. Ionenradien können aus der kombinierten Leitfähigkeit u. der EK. errechnet werden. (J. chem. Physics 12. 79—88. März 1944. Detroit, Detroit Edison Co.) 338.171

N. D. Tomaschow, *Die Überspannung der Sauerstoffionisation und ihre Rolle im Korrosionsprozeß*. Vf. stellt für die nach der Gleichung $O_2 + 2 H_2O + 4 O \rightarrow HOH^-$ verlaufende Red. des O_2 an verschied. Elektroden die Überspannungswerte fest, d. h. die das Gleichgewichtspotential des Sauerstoffs in der untersuchten-Lsg. übersteigende zur Red. notwendige kathod. Polarisation. Für Stromdichten von 0,5 mAmp/qcm (1 mAmp/qcm) werden folgende Werte (in V) gefunden: Pt 0,65 (0,705); Au 0,775 (0,85); Ag 0,875 (0,97); Cu 0,99 (1,05); gehärtetes Fe 0,995 (1,07); Fe 1,00 (1,075); Ni 1,04 (1,09); Gußeisen 1,055 (1,09); Graphit 0,835 (1,175); oxydiertes Fe 1,105 (1,18); Ni-Cr-Stahl 1,12 (1,185); Cr 1,155 (1,205); Sn 1,175 (1,215); Co 1,15 (1,25); Magnetit 1,115 (1,265); Cd 1,38 (—); Pb 1,39 (1,50); Ta 1,38 (1,50); Hg 0,80 (1,62); Zn 1,675 (1,75); Mg < 2,51 (< 2,55); oxydiertes Mg < 2,84 (2,945). Für die Abhängigkeit der gefundenen Werte von der Stromdichte ergibt sich eine der TAFELschen Gleichung für die H_2 -Überspannung analoge Beziehung. Für b wird auch hier nach Abzug der geschätzten Konzentrationspolarisation bei 20° der Wert 0,117 V gefunden. — Im Zusammenhang mit dem Korrosionsprozeß untersucht Vf. die Stromstärke von Zinkreduktionspaaren mit verschied. Kathoden u. findet, daß eine Abnahme der Stromstärke konform geht mit einer Zunahme der O_2 -Überspannung an der betreffenden Kathode. Diese Feststellung ist für die Unters. von Korrosionsprozessen mittels O_2 -Depolarisation im Hinblick auf die Kathoden-

wirksamkeit wichtig. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS (N. S.) 52. 601—04. 10/6. 1946. Korrosionslabor. des Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR)

211.174

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

Thomas Harold Quigley, *Eine experimentelle Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in trockener CO₂-freier Luft und in Methan bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt.* Mit dem Ultraschallinterferometer wurde die Schallgeschwindigkeit in trockener, CO₂-freier Luft u. in CH₄ bei Atmosphärendruck in einem Temperaturbereich von ~100—250° absol. Temp. bestimmt. Sie betrug in Luft bei 91,3° absol. Temp. 189,98 m/sec, in CH₄ bei 115,58 absol. Temp. 274,40 m/sec. Extrapolation der Kurven auf 0° ergibt für Luft 330,6, für CH₄ 427,2 m/sec, beides Werte, die unter den bisher beobachteten liegen. Die von CICCONE u. CAMPANILE gefundenen Werte fügen sich der Meßkurve ein, während die von COOK beobachteten darunter liegen. — Bei der Messung wurde zur Schallabstrahlung ein Schwingquarz mit einer Grundfrequenz von ~600 kHz benutzt, die Schallkammerlänge u. damit der Schallweg wurde konstant gehalten, u. es wurde die Aufeinanderfolge der bei Durchlaufung des Temperaturintervalles auftretenden Resonanzen registriert, die jeweils eine Änderung der Schallweglänge um eine halbe Wellenlänge anzeigte. (Physic. Rev. [2] 67. 298—303. 1/15. 5. 1945. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) 270.179

M. Rama Rao, *Die adiabatische Kompressibilität von Flüssigkeiten.* Die adiab. Kompressibilität wurde in den letzten Jahren von verschied. Forschern gemessen. Best. der Schallgeschwindigkeit in Fl. liefert Werte, die mit dem auf direktem Wege gemessenen in gutem Einklang stehen. Die Beziehung zwischen Schallgeschwindigkeit V , D , p u. adiab. Kompressibilität $\beta\Phi$, die zur Messung herangezogen wurde, ist $V = 1/(\beta\Phi \cdot p)^{1/2}$. Eine weitere Beziehung $\beta\Phi^{1/2} \cdot p = \text{const}$ wird abgeleitet. Sie läßt erwarten, daß die Kompressibilität verschied. Fl. lediglich eine Funktion der D ist. Überprüfung dieser Beziehung erfolgte an verschied. Fl., wie Bzl., Toluol, Chf. usw. Für die Temperaturabhängigkeit wurde gefunden, daß $\beta\Phi$ im allg. mit der Temp. wächst. Sehr hohe Anfangskompressibilität vieler Fl. hat ihre Ursache in der Nähe des krit. Punktes, an welchem $\beta\Phi = \infty$ ist. Schließlich wird eine Beziehung für die Temperaturabhängigkeit von $\beta\Phi$ analog der entsprechenden Beziehung für die D angegeben, in der das Argument Θ/Θ_c vorkommt ($\Theta = \text{Meßtemp.}$, $\Theta_c = \text{krit. Temp.}$). Mit Hilfe dieser Beziehung wurden Θ_c Werte berechnet, die in guter Übereinstimmung mit den gemessenen sind. (J. chem. Physics 14. 699. Nov. 1946. Madras, Indien, Ind. meteorolog. Service.) 224.181

Arthur Kantowitz, *Über die Einstellungsdauer bei der Schwingungswärme von strömenden Gasen.* In Temperaturgebieten, in denen die Schwingung schwach ist, kann Wärmeverbrauch (Erhöhung der spezif. Wärme) durch Übergang von Translations- in Schwingungsenergie beobachtet werden. Daß Absorption von Schallwellen zur Berechnung der Schwingungswärme u. Einstellungsdauer (Zeit, die im Mittel zum Übergang von translator. in Schwingungsenergie erforderlich ist) dienen kann, wird zuerst von EINSTEIN u. JEANS theoret., von KNESER (C. 1939. I. 2717), KNUDSEN (C. 1933. II. 2799) u. vor allem von EUCKEN u. Mitarbeitern (C. 1933. II. 191) experimentell untersucht. Die Werte sind äußerst abhängig von Verunreinigungen der Gase. Gerade von techn. wichtigen Gasen u. Temperaturgebieten (z. B. Wasserdampf in Turbinen) fehlen die Daten. Vf kann mit Hilfe einer einfachen App. die Einstellungsdauer messen. Das Untersuchungsgas strömt aus einer Thermostatenkammer gegen eine Düse, die mit einem empfindlichen Alkoholmanometer verbunden ist. Bei Gasen ohne Schwingungswärme stellt sich das Manometer bei entsprechender Versuchsführung auf 0 ein. Die Einstellung des Manometers zeigt u. mißt sehr empfindlich jede Irreversibilität bei Kompression u. Expansion an der Düse. An Hand der Gleichungen für die Geschwindigkeitsverteilung im Strömungsfeld in Verb. mit der Gleichung für die Entropiezunahme längs einer Stromlinie kann eine Beziehung abgeleitet werden, in der eine bestimmbare Größe K vorkommt. Dieses $K = d/U_1$ ist gleich dem Verhältnis von Düsendurchmesser zu dem Weg, den das Gas während seiner Einstellungsdauer zurücklegt. Best. der Größe K gibt also Auskunft über die Einstellungsdauer. Meßergebnisse an CO₂ bei verschied. Drucken u. verschied. Düsendurchmessern, die zu übereinstimmenden Werten für die Einstellungszeit führten, werden aufgeführt. Die Übereinstimmung der Ergebnisse zeugt für die Brauchbarkeit der Methode. — In zwei Anhängen werden theoret. Betrachtungen über die möglichen Schwingungen des CO₂, ihre Frequenz, Übergangswahrscheinlichkeiten usw. an Hand von Literaturstudien angestellt. (J. chem. Physics 14. 150—64. März 1946. Langley Field, Va., National Advisory Committee for Aeronautics.) 224.182

A. H. Weber und **M. Gonzaga Plantenberg**, *Schnelle und direkte Messung des Dampfdrucks flüssiger Metalle.* Vgl. nachstehend ref. Arbeit. (Physic. Rev. [2] 69. 649—51. 1/15. 6. 1946. St. Louis, Miss., Saint Louis Univ., Dep. of Physics.) 283.183

A. H. Weber und **M. Gonzaga Plantenberg**, *Schnelle und direkte Messung des Dampfdruckes von flüssigen Metallen*. Studien über die verschied. Eigenschaften von dünnen Metallfilmen haben zur Entw. einer schnellen direkten Meth. geführt, um den Dampfdruck von fl. Metallen, die diese Metallfilme bilden, zu messen. Es wird eine Mikrowaage größter Empfindlichkeit verwendet ($4,2 \cdot 10^{-7}$ g/Skalenteil), die aus einem Gastrog besteht, der an einer Spiralfeder aus Quarz aufgehängt ist. Die Stoßkraft F eines aus einer Öffnung von der Fläche dS kommenden Atomstrahles auf den Gastrogboden (der den Winkel $d\omega$ mit dS bildet) hängt mit dem Dampfdruck p des zu verdampfenden Metalls durch folgende Gleichung zusammen: $p = 2 \pi F/dS d\omega$; F wird direkt durch Ablesung der Längenänderung der Quarzfeder gemessen, wenn die zwischen Tragboden u. Öffnung dS liegende Blende geöffnet wird. Der Dampfdruck kann in 2—3 Min. bestimmt werden. Über Versuche mit Bi wird berichtet u. diskutiert. (Physic. Rev. [2] 69, 51. 1/15. 1. 1946. St. Louis, Univ.) 313.183

D. L. Levi, *Bemerkung über den Vergleich von Entropie- und Energieänderungen in Diffusions- und dielektrischen Relaxationsprozessen*. Werte der Aktivierungsenergie u. Entropie bei der dielektr. Relaxation einerseits u. bei einem Diffusionsprozeß (Wasserdampfdiffusion in Festkörpern) andererseits werden in 2 Tabellen gegenübergestellt u. diskutiert. In beiden Fällen wird eine positive Entropieänderung auf eine Verminderung der Ordnung infolge der für den Prozeß notwendigen Lochbildg. zurückgeführt, womit eine große Aktivierungsenergie parallel geht. Eine negative Entropieänderung tritt auf, wenn das Mol. günstig orientiert werden muß, bevor es infolge seiner Schwingungsenergie einen Übergang (Platzwechsel, Rotationsübergang) ausführt; die Aktivierungsenergie ist dann klein. Zwischen ΔE u. ΔS besteht ein linearer Zusammenhang. (Trans. Faraday Soc. 42A. 152—55. 1946. Stoke Poges, Bucks, Fulmer Res. Inst.) 435.187

A₄. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

A. M. Smirnowa und **P. A. Reh binder**, *Ein neues Verfahren zur Untersuchung der Stabilität zweiseitiger Flüssigkeitsfilme*. Vff. haben ein Verf. entwickelt, um die Stabilität von Flüssigkeitsfilmen an Modellen von Emulsionen oder Schäumen zu untersuchen. Dabei mißt man die maximale Länge des Films, der aus der Fl. mit konstanter Geschwindigkeit herausgezogen wird, unmittelbar vor dem Zerreißen. Eine geeignete App. aus 2 kommunizierenden zylindr. Behältern, von denen der eine eine Spannvorr. aus Pt-Draht enthält, wird beschrieben. Die Bldg. des Films erfolgt in einem inerten Gas bestimmter Strömungsgeschwindigkeit. Messungen der maximalen Länge $[L_{(m)}]$ von Paraffinfilmen auf W. mit einem Zusatz von Ölsäure bei verschied. Ausziehgeschwindigkeit (v) ergeben gut reproduzierbare Werte für die daraus berechnete Lebensdauer $L_{(m)}/v$. Bei der Unters. der Stabilität von Filmen aus wss. Lsgg. in Alkoholen im Gasmedium ist die Beziehung $\tau = L_{(m)}/v$ nicht mehr über einen größeren Meßbereich erfüllt. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52. 317—19. 1946. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 116.198

Harendra K. Acharya und **J. W. McBain**, *Kontaktwinkel in Glascapillaren beim Ein- und Austauchen und die teilweise Entfernung von Verunreinigungen durch Wasser und Seifenlösungen*. Frisch ausgezogene Capillaren aus Pyrexglas von 0,025—0,05 cm Durchmesser zeigen mit W. beim Ein- sowie Austauchen gleiche Steighöhen, nicht dagegen nach Verunreinigung mit Ölsäure, wobei dann die Eintauchhöhe nur $1/3$ des Wertes erreicht. Nach Waschen mit W. erreicht die Austauschhöhe ihren alten Wert, nicht dagegen die Eintauchhöhe. Eine 0,03% ig. Na-Oleat-Lsg. reinigt nicht besser als W., jedoch benetzt sie selbst vollständig. Dagegen entfernen 0,3—3,0% ig. Na-Oleat-Lsgg. die Verunreinigung vollständig, es werden wieder die Werte der nicht verunreinigten Capillare bei W. erreicht. (Physic. Rev. [2] 68. 105. 1/15. 8. 1945. Stanford, Univ.) 205.198

Earl K. Fischer, **Edmund N. Harvey jr.** und **Agnes S. Dyer**, *Flockung von Suspensionen durch Zugabe nicht mischbarer Flüssigkeiten*. Ein sehr sorgfältig getrocknetes Pulver mit „hydrophilen“ Oberflächeneigg., wie TiO_2 , läßt sich in einem nicht polaren KW-stoff-Öl dispergieren u. wenn das Syst. vollkommen wasserfrei ist, als beständige Suspension erhalten. Fügt man diesem Suspensoid polare Fil. — außer W. — in geringen Mengen hinzu, so erfolgt Flockung der dispergierten Teilchen. Die Vers. ergaben deutliche Unterschiede in dem Ausmaß der Flockung bei den verschied. Flüssigkeiten. Es wird angenommen, daß die nicht mit dem Dispersionsmittel mischbare Fl. eine Brücke zwischen den benachbarten Teilchen bildet u. daß die zur Trennung der festen Teilchen erforderliche Kraft im wesentlichen die gleiche ist, welche die dabei auftretende Grenzflächen-spannung der beiden Fil. erhöht. Messungen der Viscosität u. der Fließpunkte in dem System TiO_2 -Suspension + Flockungsmittel zeigten trotz gewisser experimenteller Schwie-

rigkeiten, das Syst. absol. wasserfrei zu erhalten u. Verdunstung zu vermeiden, den erwarteten Anstieg der Fließwerte mit zunehmender Grenzflächenspannung. (J. Amer. chem. Soc. 68. 522—23. März 1946. New York, Forschungslabor. der Interchemical Corp.) 116.204

E. C. Creutz und C. Robert R. Wilson, *Absorption von Wasser durch Cellophan- und Polyvinylalkoholfilme*. Die Gewichtsänderungen dünner Cellophan- u. Polyvinylalkoholfilme werden mit einer Quarzfederswaage in Abhängigkeit von der Zeit im Vakuum bzw. Luft verschied. relativer Feuchtigkeit festgestellt. Ein aus der Diffusionsgleichung erhaltener exponentieller Ausdruck gibt die Meßwerte mit Ausnahme der ersten 50—100 Min. befriedigend wieder. Die Abweichung wird hauptsächlich auf die Anwesenheit adsorbierter Oberflächenfilme zurückgeführt. Die Größe der Diffusionskonstanten ist vom Wassergeh. in den Folien abhängig. Die Gesamtabsorption wächst stärker an als die relative Feuchtigkeit. (J. chem. Physics 14. 725—28. Dez. 1946. Princeton, N. J., Univ.) 205.205

N. P. Keijer und Ss. S. Roginski, *Die Chemosorption von Gasen an aktiver Kohle und der Einfluss der Oberflächen mit exponentieller Verteilungsfunktion*. Die bereits in früheren Veröffentlichungen der Vff. geäußerte Ansicht, daß die einzelnen Stellen einer adsorbierenden Oberfläche in bezug auf ihre Aktivierungsenergie (E) nach einer Exponentialfunktion $\rho = H \cdot e^{-E}$ verteilt sind, konnte durch Messungen der Sorption von Gasen (H_2 , CO, O_2) an ausgeglühter Zuckerkohle geprüft u. bestätigt werden. Die einzelnen Aktivkohlesorten unterscheiden sich nur in dem Zahlenwert der Konstanten α . Auf ähnliche Unters. von FRANKENBURG über die Adsorption von H_2 an W wird hingewiesen. In beiden Fällen erfolgt das Adsorptionsgleichgewicht nach der FREUNDLICHschen Isotherme, während die kinet. Isotherme parabol. die Temperaturfunktion der Adsorptionsstellen exponentiell verläuft. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N.S.] 52. 781—83. 30/6. 1946.) 116.207

John A. Bishop, *Covalente Adsorption an basenaustauschenden Stoffen*. I. Mitt. *Die Adsorption einbasischer Säuren*. An dem N-haltigen Kunstharz Amberlite I R3 wurde titrimetr. die Adsorptiongeschwindigkeit folgender Säuren gemessen: *Essigsäure, Monochloressigsäure, Dichloressigsäure, Salzsäure, Oxalsäure u. Weinsäure*. Es läßt sich die Adsorption als Fall einer Salzbdg. auffassen u. a's Funktion der Stärke der adsorbierten Säure darstellen. Die Kinetik ist diejenige eines Säure-Basen-Gleichgewichts, ähnlich wie zwischen NH_3 u. einer Säure. In konz. Lsgg. erfolgt Adsorption des undissoziierten Säuremol., die zu höheren Werten als nach der abgeleiteten Gleichung führt. (J. phys. Chem. 50. 6—12. Jan. 1946. Newark, Del., Univ.) 116.207

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Robley D. Evans und Clark Goodman, *Die Alpha-Helium-Methode zur geologischen Altersbestimmung*. Eine neue Technik zur Best. des geolog. Alters von magmat. Gesteinen nach der He-Meth. wird kurz beschrieben, u. die zugehörigen Gleichungen werden entwickelt. Der He-Geh. wird direkt durch die Zählung der α -Teilchen sowie gleichzeitig chem. mit Hilfe von Ra- bzw. Th-Standardlsgg. ermittelt. Die angewandte kombinierte α -He-Meth. ließ erkennen, daß bestimmte Minerale (z. B. Feldspate) einen beachtlichen Teil ihres radiogenen He verlieren, andere bes. gut festhalten (z. B. Magnetit, Metallsulfide). Die Altersbest. nach der He-Meth. liefert daher nur Minimalwerte. Das in Erzen gefundene He-Alter ähnelt oder übersteigt im gleichen Horizont das nach der Bleimeth. erhaltene. Beide liefern 15 Millionen Jahre für tert., 1650 Millionen Jahre für präkamb. Gesteine. Die α -Aktivität von 81 Gesteinsproben schwankt zwischen 0,0 u. 5,8, im Durchschnitt 1,23 α -Teilchen pro Stde. pro mg. (Physic. Rev. 65. 216—27. 1/15. 4. 1944.) 231.378

Evans E. Wickman, *Über die Geochemie der Elemente in den Sedimentgesteinen*. V. M. GOLDSCHMIDT gliederte die in Sedimentgesteinen vorhandenen Elemente in 3 geochem. Gruppen: 1. lösl. Kationen, bleiben auch bei hohem pH in Lsg., besitzen niedriges Ionenpotential (Ladung : Radius): Cs, Rb, Ba, K, Sr, La, Ca, J, Na, Li, Mg, Fe^{2+} , Mn^{2+} ; 2. Hydrolysate, durch Hydrolyse gefällt, mittleres Ionenpotential: Th, Ce, Zr, Hf, Sc, Al, Ti, Nb, Mo, Be, Si, Fe^{3+} , Mn^{4+} , U^6 ; 3. lösl. sauerstoffhaltige komplexe Anionen, hohes Ionenpotential: C, Cr, P, S, B, C, N, Si^{4+} . Die Begründung nach dem Ionenpotential (CARTLEDGE, 1928) wird durch geomet. Regeln ersetzt, die die Hydrogen- u. Hydroxyl-Bindung beherrschen (BERNAL u. MEGAW, 1935). Wenn die elektrostat. Valenz $V < \frac{1}{2}$ dann Ionenbindungen (1.), wenn $\frac{1}{2} \leq V \leq 1$ dann Hydroxybindungen (2.), wenn $V > 1$ dann Hydrogen-(+ Hydroxyl-)bindungen (3.). Infolge verschied. Koordinationszahl können manche Ionen in 2 Gruppen vorkommen. Eine kurze Diskussion der Krystallstrukturen der

Hydroxyde wird daher gegeben. Verschiebungen ergeben sich bei einzelnen Elementen, die verschied. Koordinationszahlen oder verschied. Modifikationen in ihren Hydroxyden aufweisen. Im ganzen wird die Einteilung GOLDSCHMIDT's bestätigt. (Ark. Kem., Mineral. Geol. Ser. B 19. Nr. 2. 1—7. 29/1. 1945.) 231.378

Clive W. Ball, *Die Schwermineralgesellschaft in Sandsteinen von Bundamba und Wallon*. Die Schwerminerale von vier mesozoischen Sandsteinen werden in ihrer Erscheinung kurz charakterisiert u. ihre Häufigkeit in einer Tabelle dargestellt. Die Proben wurden mit HCl vorbehandelt. (Proc. Roy. Soc. Queensland 58. 67—70. 1946. ausg. 17/11. 1947.) 231.380

J. A. Dunn, *Granite, Magmation und Metamorphose*. Auf Grund 20jähriger Felderfahrung gibt Vf. eine zusammenfassende Übersicht über die Petrogenese der archaischen krystallinen Gesteine der Ind. Halbinsel. Ausgedehnte Granitareale gehen randlich allmählich in „gebänderte Gneise“, „unreine“ Granite, Magmatite u. „Diabrochite“ über. Die Entstehung derartige Gesteine wird auf Metasomatose zurückgeführt, wobei Lösungsfronten geochem. Dimension die ursprünglichen Sedimentgesteine durchweichen u. schließlich so weit „aufschm.“, daß sie als syntekt. u. palingene Granite eruptiv werden können. Die ersten Stadien dieser Magmenldg. in situ führen zu „Diabrochiten“, „grobkörnigen gneisigen Gesteinen“, die unter dem Einfl. von Lsgg. „nicht augenscheinlich granitischer Art“ „rekryst.“ sind. Das „ursprüngliche Wasser“ aus den sial. Sedimenten treibt bei der Einsenkung in die Tiefe Fe u. Mg vor sich her, so daß gegen regionalmetamorphe Zonen Chlorit-, Biotit-, unter Umständen Albitschalen gebildet werden. Kalifeldspat, Quarz werden zugeführt, Fe, Mg, Ca, Na werden bei der „Diabrochomorphose“ entfernt. Die Zus. der sich bewegenden Lsgg. hängt ab von der ursprünglichen Zus. der Kruste, von der sie ausgingen. Diese ursprünglichen Differenzen werden durch die späteren Magmen vorwärts getragen. Erze werden einverleibt. Als Energiequelle kommen vermutlich radiogene Zerfallsprozesse an der Basis der Kruste in Frage. Die Rolle von p u. t bei der Krystallisation von Disthen-Andalusit u. Sillimanitgesteinen sowie die Bldg. „trockener“ Magmen wird diskutiert. (Econ. Geol. 37. 231—38. Mai 1942.) 231.380

Alan M. Bateman, *Magmen und Erze*. Die Anschauungen über die Entstehung von Erzlagerstätten direkt aus dem Magma werden in histor. wichtigen Schritten klar herausgearbeitet. Die Theorie der gravitativen Krystallisationsdifferentiation, die Bldg. nichtmischbarer Sulfidschmelzen aus bas. Magmen u. die Frühausscheidung von oxyd. Erzen waren herrschend, bis in neuester Zeit bes. durch erzmikroskop. Beobachtung erkannt wurde, daß viele für frühmagmat. gehaltene Sulfide, (Titano)-Magnetite, aber auch manche Chromite u. Platin führende Chromite später als die Silicate krystallisierten, so daß sie als spätmagmat. Krystallisationen oder gar als spätmagmat. Injektionen entstanden sein müssen. Bekannte Lagerstätten werden angezogen. Es gibt demnach mehr als eine Periode der Erzbldg. innerhalb der eigentlichen magmat. Krystallisation, die kurz besprochen u. wie folgt gegliedert werden: I. Frühmagmat. Krystallisationsperiode: A. Dissemination (Diamandpipes, Korundlagerstätten); B. Segregation (Bushveldchromit u. a.); C. Injektion (?), (Kiruna, (?), Cumberland-Magnetit). II. Spätmagmat. Krystallisationsperiode: A. Restschmelzensegregation (Bushveld-Titanomagnetit; Taberg (?), Iron Mt, Wyo(?)) Titanomagnetit, Bushveld-Platin; B. Restlaginjektion [Adirondack-Titano-Magnetit, Kiruna (?), Pegmatite]; C. Segregation der unmischbaren Schmelzen am Grunde des Magmenherdes (Insizwa, Afrika); D. Injektion der unmischbaren Schmelzen (Vlackfontain, Bushveld, Südafrika; Froodlagerstätte, Sudbury). Unabweisbar ist die Anreicherung von Magnetitoxiden in der Restschmelze bas. Gesteine, auch wenn sie bei „normaler“ Differentiationskrystallisation nicht auftreten dürften (FENNER-BOWEN). Der Vorgang kann als gravitative Schmelzendifferentiation bezeichnet werden. Es hängt von der Natur des Magmas ab, ob Magnetit früh oder, wie es meistens der Fall zu sein scheint, spät krystallisiert. (Econ. Geol. 37. 1—15. Jan./Febr. 1942.) 231.384

Charles Henry White, *Abysische gegen magmatische Theorie der Erzentstehung*. Wenn die Erde als Ganzes flüssig war, dann begann die Differenzierung der Elemente wie in einem sich abkühlenden System gemäß der Bildungswärme der Verbindungen. Die leichteren Metalle mit hohen Bildungswärmen erstarrten in einer ersten Kruste von silikat. Sauerstoffverbindungen. Die Schwermetalle mit niedrigen Bildungswärmen wurden in die Tiefe abgedrängt u. bildeten eine sulfid. Erzschale mit größerer Dichte. Infolge der Abkühlung wird die Kruste rissig, u. aus der Zone der geschmolzenen Silicate dringen Magmen als Intrusivgesteine auf. Ihren Wegen folgen die Erzmagmen aus der sulfid. Erzschale. Die bisherige Annahme, daß in einem Magma alle Elemente gleichmäßig verteilt sind, die im Intrusivgestein u. den begleitenden Erzkörpern enthalten sind, übersieht, daß bereits dem Silicatmagma bei der ersten Erstarrung der Kruste die

Erze entzogen werden müssen. Die Beziehungen zwischen Intrusiv u. Erz sind nach dem Vf. struktureller, aber kaum genet. Art. (Econ. Geol. 40. 338—44. August 1945.) 231.384

Ferdinand Pax, *Die Mineralquellen des Glatzer Berglandes und ihre Fauna*. (Senckenbergiana 27. 89—110. 1/12. 1946. Bremen, Mus. für Natur-, Völker- u. Handelskunde.) 338.393

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

J. A. Hipple, R. E. Fox und E. U. Condon, *Durch Elektronenstoß in Kohlenwasserstoffgasen gebildete metastabile Ionen*. Vf. haben eine ausgedehnte Reihe von KW-stoff-Gasen im Massenspektrographen untersucht. Sie sind dabei zu dem wichtigen Resultat gelangt, daß die Erscheinung der nichtganzzahligen MM. durch die „spontane“ Dissoziation einiger Ionen in Bruchstücken mit kleineren MM. erklärt werden muß. Sie treten damit der Auffassung entgegen, die die Nichtganzzahligkeit durch eine Dissoziation erklärt, die durch den Zusammenstoß zwischen den Ionen u. anderen Moll. hervorgerufen wird. Mit Hilfe eines Energiefilters sind Energieanalysen der nichtganzzahligen MM. bei *n-Butan*, *1,3-Butadien*, *Athan*, *Propan*, *Buten-1*, *cis-Buten-2*, *Isobutylen*, *Isobutan*, *Penten-2*, *n-Pentan*, *Isopentan* u. *Methylcyclopentan* durchgeführt worden. Die beobachteten Werte lassen auf die Existenz metastabiler Ionen schließen. Die Bldg. metastabiler Ionen ist eine allg. Erscheinung bei der Ionisation u. Dissoziation von KW-stoffen. Bes. die Versuchsergebnisse bei veränderlichem Gasdruck (es wurden Messungen bei sehr niedrigem Gasdruck durchgeführt) u. bei veränderlicher Elektrodenspannung unterstützen die Auffassung, daß die Dissoziation selbständig ist u. nicht durch Zusammenstoß hervorgerufen wird. (Physic. Rev. [2] 69. 347. 1/15. 4. 1946. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Laborr.) 333.400

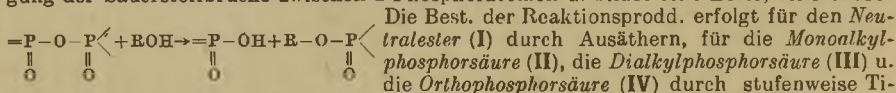
J. O. Halford, *Die Kraftkonstante bei der Assoziation von Ameisen- und Essigsäure*. Aus den Entropien der Dimeren wird ein kleinster Wert für die Kraftkonstante der Assoziation gefunden ($4 \cdot 10^4$ dyn/cm). Dieser Wert stimmt einigermaßen mit der Dimerisationswärme überein. Eine RAMAN-Bande im Ameisensäurespektr. bei 200 cm^{-1} soll durch Assoziationsschwingungen verursacht sein. (J. chem. Physics 14. 395—98. Juni 1946. Ann Arbor, Univ. of Michigan.) 286.400

C. W. Hoerr, H. J. Harwood und A. W. Ralston, *Dimorphismus von hochmolekularen symmetrischen normalen aliphatischen sekundären Aminen*. *Dihexyl-*, *Diheptyl-*, *Dioctyl-*, *Didecyl-*, *Didodecyl-* u. *Ditridecylamin* existieren, wie u. a. aus der Best. der Schmelz- u. Gefrierpunkte hervorgeht, unter bestimmten Bedingungen in 2 kristallinen Formen. Die Werte der FF. liegen für: *Dihexylamin* (I) bei $-13,06$ u. $0,5^{\circ}$; *Dioctylamin* (II) bei $14,62$ u. $26,7^{\circ}$; *Didecylamin* (III) bei $32,6$ u. $41,5^{\circ}$; *Didodecylamin* bei $46,95$ u. $51,8^{\circ}$; *Ditridecylamin* bei $53,5$ u. $56,5^{\circ}$. *Ditetradecylamin* u. seine höheren Homologen scheinen nur in einer kristallinen Form zu existieren. I, II u. III zeigen Dimorphismus nur in verhältnismäßig unreinem Zustand, während hochgereinigte Proben bei ein u. derselben Temp. schmelzen u. gefrieren. Die Verunreinigungen, die die Umwandlung metastabiler Formen in die stabile kristalline Modifikation verzögern oder verhindern können, bestehen z. B. aus CO_2 , einem homologen sek. Amin oder einem organ. Lösungsm. u. brauchen mitunter weniger als 0,1% zu betragen. Im Falle von II rufen solche Mengen die Bldg. der höher schmelzenden Form hervor. Die FF. der höher schmelzenden Formen von I, II u. III werden durch Best. der Löslichkeit dieser Amine in verschied. organ. Lösungsmitteln genau ermittelt. Die Versuchsergebnisse werden diskutiert, bes. hinsichtlich der räumlichen Anordnung der Aminmoleküle. Der lineare Bau der Moll. wird als unwahrscheinlich bezeichnet, vermutlich liegen die beiden Paraffinketten parallel nebeneinander. Die Molekularassoziation könnte in den beiden Formen verschieden sein, u. zwar derart, daß in der einen Modifikation eine lineare u. in der anderen eine Art von cycl. Anordnung vorliegt. — Die Ermittlung der FF. der sek. Amine kann zu einer prakt. verwertbaren Meth. für die Best. des Reinheitsgrades entwickelt werden. (J. org. Chemistry 11. 199—206. März 1946. Chicago, Ill., Armour & Co., Research Labor.) 320.400

C. G. Denzler, *Daten für Gleichgewichte flüssig—flüssig*. Die tern. Gleichgewichte Bzl.—1-Propanol—W. u. CCl_4 —1-Propanol—W. werden bei 20° untersucht. Bei beiden Systemen wird zu gewichtsmäßig genau bekannten homogenen Gemischen des Propanols mit jeweils einem der beiden übrigen (nicht ineinander lösl.) Stoffe der zweite in wachsenden Mengen aus einer Bürette zugesetzt bis zum beginnenden Auftreten einer zweiten fl. Phase. Diese entsteht je nach den dabei herrschenden Konzentrationsverhältnissen in verschied. feiner Dispersion (blauer Schleier; grauer Nebel; deutlich sichtbare Tröpfchen). Die gegenseitige Mischbarkeit der ersten u. dritten Komponente beider Systeme steigt von beiden Seiten

mit wachsendem Propanolgeh. an u. wird von ca. 58 bzw. 53% Propanol an vollständig. Die in üblicher Dreieckskoordinaten-Darst. gegebene Grenzkurve zwischen dem ein- u. zweiphasigen Zustandsgebiet (BINODAL-Kurve) zeigt die hierfür charakterist. Wölbung. Die Brechungsindizes der tern. Gemische werden bei 20°, im Falle leichter Trübung bei 25° bestimmt. Für das zweiphasige Gebiet wird die Zus. der miteinander im Gleichgewicht stehenden tern. Mischungen (je ein Zustandspunkt des W.-reicheren u. des C₆H₆ bzw. CCl₄-reicheren Abschnitts der BINODAL-Kurve) durch Messung des Brechungsindex der oberen Flüssigkeitsschicht des entsprechenden zweiphasigen Syst. gewichtsmäßig genau bekannter Zus. festgestellt u. die so erhaltenen Gleichgewichtslinien eingezeichnet. Interpolation u. Festlegung des krit. Mischungspunktes, in welchem die beiden genannten Kurvenabschnitte aneinandergrenzen, wird mit Hilfe einer BACHMANschen Diagrammdarst. ermittelt. Die beiden krit. Mischungspunkte liegen bei 4,2 Gewichts-% Bzl., 39,8% 1-Propanol, 56,0% W. bzw. 6,8% CCl₄, 40,9% 1-Propanol, 52,3% Wasser. Genauigkeit aller Zuss.: 0,12 bzw. 0,14%. Im zweiphasigen Gebiet des tern. Syst. mit CCl₄ ist die CCl₄-reichere Schicht die leichtere (obere) bei geringem CCl₄-Gesamtanteil, dagegen die schwerere bei größerem CCl₄-Gesamtanteil. Beim Syst. mit Bzl. tritt ein solcher Wechsel nicht auf. — Die Brechungsindizes des unbegrenzt mischbaren binäre Syst. CCl₄-1-Propanol werden im gesamten Mischungsbereich von 0—100% bei 25° bestimmt mit einer Genauigkeit der Zuss. von 0,3%. (J. phys. Chem. 49. 358—65. Juli 1945. Cincinnati, Ohio, Univ. of Cincinnati, Dep. of Chemical Engng.) 332.400

Emil Cherbuliez und Hilburg Weniger, *Über die Reaktion zwischen Phosphorsäureanhydrid und Alkoholen*. Die Umsetzung zwischen Phosphorsäureanhydrid u. Alkoholen gehorcht nicht den einfachen Gleichungen, wie sie CAVALIER u. in neuerer Zeit GRÜN aufgestellt haben, auch wenn man davon absieht, daß P₂O₅ als P₄O₁₀, P₈O₂₀ u. P₁₆O₄₀ reagieren kann. Bei einem Überschuß von Alkohol reagiert jedes Alkoholmol. unter Sprengung der Sauerstoffbrücke zwischen 2 Phosphoratomen u. bildet teils Ester, teils Säure:



Aus dem bei dieser Best. stets auftretenden Phosphordefizit, das nach 12—16std. Erhitzen am Rückflußkühler verschwindet, wird gefolgert, daß stets Trialkylpyro-(bzw. poly)phosphorsäuren mit gebildet werden, die bei der Hydrolyse in II u. III zerfallen. Nach Verseifen findet sich im Reaktionsgemisch in geringer Menge IV, noch viel weniger I, vermutlich infolge sterischer Hinderung. Die Hauptmenge bilden II u. III in annähernd gleichem Verhältnis (höhere Alkohole bevorzugen die Bldg. von II, niedere die von III). Wegen der Vielzahl der Reaktionsprodd. scheint P₂O₅ für die Phosphorylierung, besonders der niederen Alkohole, wenig geeignet. (Helv. chim. Acta 28. 1584—1591. 1/12. 1945. Genf, Univ., Labor. für organ. u. pharmaz. chem. 343.400

J. Carrell Morris, *Der thermische Zerfall von Acetaldehyd*. BURTON. RICCI u. DAVIS (C. 1940. II. 194); RICE u. POLLY (C. 1938. II. 679) u. SMITH u. HINSELWOOD (C. 1943. I. 262) beobachteten nach verschied. Methoden die Anwesenheit von Radikalen beim therm. Zerfall von Acetaldehyd. Vf. untersucht die gleiche Rk. unter Verwendung von Deuterium als Indicator. Eine Mischung von CH₃CHO u. CD₃CDO wird bei 480 u. 542° therm. zersetzt. Die dabei entstehenden Methane werden mit Hilfe ihrer Ultrarotspektren nach der Meth. von BENEDICT, MORIKAWA, BARNES u. TAYLOR (C. 1937. I. 3940) analysiert. Es werden prakt. nur CH₄ u. CD₄ u. fast keine partiell deuterierten Methane erhalten. Der Zerfall in CO u. CH₄ muß also im vorliegenden Fall entgegen den Befunden der früheren Autoren als wahre monomol. Rk. erfolgt sein, u. Kettenprozesse können dabei, wenn überhaupt, nur eine sehr geringe Rolle gespielt haben. Eine Messung der absol. Zerfallsgeschwindigkeit liefert Werte, die nur etwa halb so groß sind wie bei den früheren Unters., wenn der Aldehyd mit Hydrochinon behandelt u. vor Gebrauch frisch destilliert wurde (ohne diese Vorbehandlung wurden deutlich höhere Geschwindigkeiten erhalten). Es ist also anzunehmen, daß der positive Ausfall der Tests auf Kettenrkk. bei den früheren Arbeiten durch einen sich überlagernden u. durch irgendeine Verunreinigung induzierten Prozeß verursacht wurde. Die Geschwindigkeit des Zerfalls von CH₃CHO ist 1,3—1,4 mal rascher als die von CD₃CDO. (J. Amer. chem. Soc. 66. 584—89. April 1944. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Labor.) 254.400

Alwyn G. Evans und H. Walker, *Die Reaktion ungesättigter Halogenide mit Natriumdampf*. Es werden die Rkk. organ. Halogenide mit Na-Dampf nach der Diffusionsflammenmeth. von HARTEL u. POLANYI untersucht. Als Trägersgas wird Wasserstoff verwendet, für n-Propylchlorid u. Allylchlorid dagegen Stickstoff. Für die Geschwindigkeitskonstanten (ccm Mol⁻¹ sec⁻¹ u. Aktivierungsenergien (kcal/Mol) werden folgende

Werte erhalten: C_2H_5Br (263°): $5.0 \cdot 10^{12}$; 4,9; C_2H_5J (276°): $2.0 \cdot 10^{14}$; 1,0; $CH_2=CHBr$ (269°): $2.3 \cdot 10^{12}$; 5,8; $CH_2=CHJ$ (263°): $2.5 \cdot 10^{13}$; 3,2; $C_6H_5CH_2CH_2Cl$ (285°): $2.6 \cdot 10^{13}$; 3,3; $C_6H_5CH_2CH_2Br$ (280°): $3.8 \cdot 10^{13}$; 2,8; $C_6H_5CH=CHCl$ (275°): $9.6 \cdot 10^{12}$; 4,3; $C_6H_5CH=CHBr$ (270°): $11.4 \cdot 10^{12}$; 4,1; $CH_3CH_2CH_2Cl$ (261°): $10.0 \cdot 10^{10}$; 9,0; $CH_2=CHCH_2Cl$ (260°): $3.5 \cdot 10^{12}$; 5,3; $C_6H_5CH=CHCH_2Cl$ (275°): $7.8 \cdot 10^{13}$; 2,0; $C_6H_5CH=CHCH_2Br$ (285°): $4.3 \cdot 10^{14}$; 0,2; $C_6H_5CH_2Cl$ (284°): $5.3 \cdot 10^{13}$; 2,5; $CNCl$ (285°): $10.7 \cdot 10^{13}$; 1,7; $CNBr$ (273°): $1.2 \cdot 10^{14}$; 1,6; $CNCH_2Cl$ (285°): $7.2 \cdot 10^{13}$; 2,2; $CNCH_2CH_2Cl$ (285°): $5.9 \cdot 10^{11}$; 7,5; $CICH_2CH_2Cl$ (285°): $9.5 \cdot 10^{11}$; 7,0; $HOCH_2CH_2Cl$ (285°): $5.1 \cdot 10^{11}$; 7,6. In vielen Fällen ist die Reaktionsgeschwindigkeit größer, als aus der entsprechenden Kohlenstoff-Halogen-Bindungsfestigkeit erwartet wird. Einige von diesen Anomalien dürften erklärt werden durch die Möglichkeit besonderer Resonanzformen im Übergangszustand zwischen den chem. Ausgangs- u. Endprodukten. (Trans. Faraday Soc. 40, 384—97. Sept. 1944. Manchester 13, Univ., Dep. of Chem.) 350.400

H. E. Gunning und E. W. R. Steacie, *Die Reaktion von Methylradikalen mit Butadien und Isopren*. Die von TAYLOR (C. 1941, I. 2371) unter Verwendung verschied. KW-Stoffe untersuchte Rk. $CH_3 + RH \rightarrow CH_2 + R$ wird auf Butadien (I) u. Isopren (II) ausgedehnt, wobei die Methylradikale wie bei TAYLOR durch Photolyse von $Hg(CH_3)_2$ in situ erzeugt werden. Versuchstemp.: 106, 140 u. 232°; Versuchsdruck: $\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$ at. Bei I wird eine Aktivierungsenergie der CH_3 -Bldg. von ca. 6,5 kcal gefunden. Da die CH_3 -Bldg. nach obiger Gleichung im Vgl. zur gleichzeitigen Polymerisationsrk. jedoch nur gering ist, kann dieser Wert keine allzu große Genauigkeit beanspruchen. Die Kettenlänge der Polymerisationsrk. steigt ebenso wie früher bei Propylen mit der Temp. an; bei gleichen Temp. zeigt II eine größere Kettenlänge als I. (J. chem. Physics 14, 534—35. Sept. 1946. Ottawa, Can., National Res. Labor., Divis. of Chem.) 254.400

H. M. Dawson, W. R. Bulcraig und Gilbert F. Smith, *Die Entfernung von Bromionen aus wässrigen Lösungen von Phenylbromessigsäure*. Unter der Annahme, daß bei der Zers. von Phenylbromessigsäure (I) in salpetersaurer Lsg. (bis 1 mol) in Anwesenheit von Elektrolyten (~ 1 mol $NaNO_3$) nur der Säurerest an der Rk. teilnimmt, wird folgende Formel entwickelt: $A k_1 = 1/KT \{K \ln y/y_0 - (a + b + K) \ln [(a + b - y)/(a + b - y_0)] + y_0 - y\}$, hierbei sind a u. b die Anfangskonz. von I u. Salpetersäure, x u. y die Br- u. H_2 -Konz. in jedem gegebenen Augenblick y_0 die H-Konz. bei der Zeit 0. Bei Anwendung der Gleichung A auf die experimentellen Ergebnisse muß y jedesmal nach folgender Gleichung berechnet werden: $y = \frac{1}{2} \{x + b - K + \sqrt{(K - x - b)^2 + 4K(a + b)}\}$, x wird durch Titration mit $AgNO_3$ bestimmt. Es gelingt, eine Reihe von Gleichungen für k zu entwickeln, die bequemer zu rechnen sind, aber nur für bestimmte Aciditätsbereiche gelten. Die Dissoziationskonstante der I bei Ggw. von $NaNO_3$ wurde mit Hilfe kinet. Messungen zu $K = 6,1 \cdot 10^{-3}$ bei 25° bestimmt. Die Gleichung I steht mit den experimentellen Ergebnissen in befriedigender Übereinstimmung. Die Reaktionsfähigkeit der undissoziierten Säure kann höchstens 0,2% von der des Ions betragen. (J. chem. Soc. [London] 1944, 90—94. März. Leeds, Univ.) 296.400

Ralph W. Brauer und Luville T. Steadman, *Die Autoxydation von β -Eläostearinsäure. Die Anwendung des Spektrophotometers auf das Studium des Verlaufes und die Kinetik der Reaktion*. Die bisher unzulänglichen Kenntnisse über die verwickelten Wechselwrgg. zwischen ungesätt. Fettsäuren u. mol. Sauerstoff führen Vff. auf 2 Ursachen zurück. Die Autoxydation führt entweder zu einem Abbau unter Bldg. mannigfacher Sekundärprodd., oder die Rk. kann an verschied. Zentren des Mol. angreifen. Unter Heranziehung des Spektrophotometers sowie durch Messung der Sauerstoffaufnahme in einem eigens entwickelten App. wird die Autoxydation der aus mit Schwefel isomerisiertem Holzöl dargestellten β -Eläostearinsäure studiert. Diese konjugiert ungesätt. Octadecatriensäure erscheint als ein bes. geeignetes Untersuchungsobjekt insofern, als sie eine scharf definierte Aufnahme von Sauerstoff zeigt, geringe Neigung zum Zerfall aufweist u. auf Grund ihrer konjugierten Doppelbindungen, die eine scharfe Lichtabsorption im mittleren bis kurzwelligeren UV verursachen, die eindeutige Ermittlung eingetretener Veränderungen ermöglicht. Um befriedigende Genauigkeit u. Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, werden die Verss. im gelösten Milieu — gereinigtes n-Amylacetat als Lösungsm. — durchgeführt. Die Hauptaufnahme an Sauerstoff — sie ist eine Funktion der Konz. des Substrates — ist beendet, wenn 2 Mol je 1 Mol β -Eläostearinsäure absorbiert sind. Das aus der autoxydierten Lsg. durch Verdünnung mit PAe. ausgefällte, nicht kryst. zu erhaltende Reaktionsprod. hatte eine Neutralisationszahl von 312,4, ein Mol.-Gew. von ungefähr 600 u. eine Bruttozus. gemäß $C_{26}H_{54}O_{12}$. Diese Daten machen wahrscheinlich, daß es einmal unter Inanspruchnahme einer Lückenbindung sowie zum ändern unter Bldg. neuer C—C-Bindungen zur Bldg. von dimeren Reaktionsprodd. kommt. Im Einklang damit stehen die spektrophotometr. Messungen, die mit voranschreitender Sauerstoffaufnahme die Umwandlung

der dreifach ungesätt. in eine zweifach ungesätt. Verb. erkennen lassen. Der aufgenommenen Sauerstoff wird in der neu gebildeten dimeren Fettsäure wiedergefunden. (J. Amer. chem. Soc. 66. 563—69. April 1944. Rochester, N. Y., Univ.) 294.400

M. I. Batujew, *Studie über Wasserstoffbrückenbindung bei Ameisensäure und Essigsäure mittels Ramanspektren*. IV. Mitt. Vgl. mit anderen assoziierenden Verbb. führen VI. zur Annahme, daß bei höherer Oscillationsfrequenz von isolierten Moll. die Entfernung der Mitte der OH-Bande bei den Assoziationskomplexen größer wird. Die Energie der intermol. Wasserstoffbrückenbindung wird größer bei Moll. mit höherer Oscillationsfrequenz u. mit höherem Wert der Entfernung der Mitte der Assoziationsbande zu niedrigeren Frequenzen; diese Verbb. haben meist stabile Wasserstoffbrückenbindung. Mit Rücksicht auf die höhere Energie dieser Bindungsart u. einer gewissen Stabilität der gebildeten Komplexe bei Fettsäuren kann man erwarten, daß die OH-Frequenz der isolierten Moll. dieser Säuren im Gebiet höherer Frequenzen als die von Alkoholen erscheinen wird u. daß die Mitte der OH-Bande im Gebiete tieferer Frequenzen erscheinen wird. Dies wird durch Messungen der Spektren von Ameisensäure u. Essigsäure experimentell bewiesen. Neben der Ringassoziation wird auch eine Kettenassoziation bei den Fettsäuren angenommen. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52. 401—04. 1946. Moskau, Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 337.400

Forrest F. Cleveland, *Ramanspektren von Kohlenwasserstoffen*. I. Mitt. *Octen-1, cis + trans-Octen-2, trans-Octen-3, trans-Octen-4, Octin-4 und Octin-1*. Es werden die apparativen Hilfsmittel beschrieben, mit deren Hilfe die RAMAN-Spektren gemessen u. die Intensitäten u. die Depolarisationsfaktoren ermittelt wurden von *Octen-1, cis + trans-Octen-2, trans-Octen-3, trans-Octen-4, Octin-1 u. Octin-4*. Für alle untersuchten KW-stoffe werden FF., Kp., n_D^{20} u. D_4^{20} angegeben. In der Diskussion werden Vgl. mit den Ergebnissen früherer Autoren gezogen sowie die charakterist. Frequenzen der einzelnen KW-stoff-Klassen herausgestellt. (J. chem. Physics 11. 1—6. Jan. 1943. Chicago, Ill. Inst. of Technol., Dep. of Physics.) 238.400

Forrest F. Cleveland, *Ramanspektren von Kohlenwasserstoffen*. II. Mitt. *2-Methylhepten-1 und 6-Methylhepten-1*. (I. vgl. vorst. Ref.) Es werden die RAMAN-Spektren mit gemessenen Intensitäten u. Depolarisationsgraden mitgeteilt von *2-Methylhepten-1 u. 6-Methylhepten-1*. Die Ergebnisse werden mit denen an anderen Olefinen verglichen u. die charakterist. Frequenzen herausgestellt für $XHC=CH_2$: 1643, 3000 (polarisiert), 1294, 1416 u. 3078 cm^{-1} (depolarisiert). Bei der Gruppierung $XYC=CH_2$ liegen die Linien bei 1653, 2978, 1303, 1414 u. 3078 cm^{-1} mit denselben Polarisationsverhältnissen. (J. chem. Physics 11. 227—30. Mai 1943. Chicago, Ill., Inst. of Technol., Dep. of Physics.) 238.400

Forrest F. Cleveland, *Ramanspektren von Kohlenwasserstoffen*. III. Mitt. *Diisobutylen, Cyclohexen und Dipenten*. (II. vgl. vorst. Ref.) Es werden die Frequenzen, gemessenen Intensitäten u. Depolarisationsfaktoren der RAMAN-Spektren von *Diisobutylen, Cyclohexen u. Dipenten* mitgeteilt. Die untersuchte Diisobutylenprobe erwies sich als ein Gemisch von ungefähr 85% *2.4.4-Trimethylpenten-1* u. 15% *2.4.4-Trimethylpenten-2*. Beim Vgl. mit den Messungen früherer Autoren ergaben sich größere Unterschiede, die auf Zuordnungsfehler zurückgeführt werden. Das Spektr. des Dipentens wird mit dem des Limonens verglichen. Zum Schluß werden die charakterist. Frequenzen der Doppelbindung bei verschied. Substitution zusammengestellt u. miteinander verglichen (J. chem. Physics 11. 301—06. Aug. 1943. Chicago, Ill., Inst. of Technol., Dep. of Physics.) 238.400

Forrest F. Cleveland, *Ramanspektren von Kohlenwasserstoffen*. IV. Mitt. *2.5-Dimethyl-1.5-hexadien und 2.5-Dimethyl-2.4-hexadien*. (III. vgl. vorst. Ref.) Wiedergabe der C. 1947. 1746 referierten Arbeit. (J. chem. Physics 12. 53—55. Febr. 1944. Chicago, Ill., Inst. of Technol.) 238.400

J. Karle, *Die Streuung von Elektronen durch Kohlenwasserstoff-Filme*. Es wurden verschied. Formeln hergeleitet zur Best. der Intensität von kohärent gestreuten schnellen Elektronen durch langkettige KW-stoffe in willkürlicher Orientierung relativ zu der Oberfläche der Unterlage. Mit Hilfe der Formeln kann man für irgendwelche Modelle die Intensitätsverlaufskanten konstruieren, die von Nützlichkeit sind bei der Best. der Struktur eines Films. (J. chem. Physics 14. 297—305. Mai 1946. Washington, D. C., Naval Res. Labor.) 110.400

I. I. Ssokolow, *Röntgenographische Untersuchung der Gelatinestruktur*. Inhaltlich ident. mit der C. 1942. I. 2856 ref. Arbeit. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 25. 49—56. Febr. 1941. Moskau, Technol. Inst. d. Leichtindustrie.) 149.400

K. W. Plessner und R. B. Richards, *Dipolorientierung in Lösungen von Estern in Polyisobutylen und Polythen*. Der Verlustwinkel $\tan \delta$ von Lsgg. von 2% Diocetylphthalat (I)

in Polyisobutylen (II), in Polythen (Polyäthylen) (III) u. Polystyrol (IV) wird bei verschied. Temp. zwischen -80° u. $+80^{\circ}$ als Funktion der Frequenz zwischen 10^4 u. 10^8 u. vereinzelt auch noch bei $2,8 \cdot 10^9$ Hz gemessen u. daraus Relaxationszeiten, Dipolmomente u. Aktivierungsenergien der Dipolorientierung berechnet. Die Verlustmaxima lagen bei allen drei Mischungen im Gebiet der Radiofrequenzen. Die Breite der Maxima deutet auf eine Verteilung auf mehrere Relaxationszeiten hin. Bei I in III ist die Verteilungsbreite größer als bei I in II infolge der teilweise kristallinen Struktur von III. Die Relaxationszeiten sind für I in III geringer als für I in II bei irgendeiner Temperatur. Für I errechnet sich ein Moment von 2,5—2,6 D u. eine Aktivierungsenergie der Dipolorientierung in II u. III von 15—16 kcal. Für I in IV ergibt sich für letztere nur 5 kcal, was auf einen anderen Mechanismus der Dipolorientierung bei dem spröden IV gegenüber den elast. II u. III hindeutet. An Hand weniger Messungen anderer Ester in III wird festgestellt, daß die Relaxationszeiten der Dipolorientierung nicht nur vom „lösenden“ KW-stoff, sondern auch von der Größe u. der Natur der gelösten Moll. abhängen. (Trans. Faraday Soc. 42A. 206—13. 1946. Manchester, Univ., Dep. of Electrotechn.; Northwich, Imp. Chem. Ind., Res. Dep., Alkali Div.) 300.400

R. B. Richards, *Die dielektrischen Eigenschaften von Hochpolymeren*. Allg. Überblick über die bisher gefundenen Beziehungen zwischen mechan. u. elektr. Eigg. vor allem bei flexiblen Polymeren, wo zwischen den Dipolorientierungsvorgängen in einem Wechselfeld u. den mechan. u. bes. den hochelast. Deformationen große Ähnlichkeit u. Übereinstimmung besteht. Weiter werden die sich aus tg δ -Messungen ergebenden Relaxationszeitverteilungen bei hochpolymeren Dielektriken behandelt, die stets breiter sind, als sie sich aus der einfachen DEBYESchen Kurve für eine einzige Relaxationszeit ergeben, selbst bei einfachen Systemen, wie z. B. Lsgg. von niedrigrmol. Estern in hochpolymeren KW-stoffen (vgl. vorst. Ref.). Neben der Kettenlänge können Inhomogenitäten in der mol. Struktur oder im physikal. Zustand, z. B. die unregelmäßige Verteilung der Dipole entlang der Kette oder die mehrerer Dipole bei Mischpolymeren, zu einer Erweiterung der Relaxationszeiten führen. Abschließend wird noch kurz auf die Besonderheiten gefüllter Hochpolymerer eingegangen, auf die als heterogene Dielektriken zunächst die WAGNERsche Theorie anwendbar ist. Akt. Füllstoffe (I) lassen sich von inakt. (II) dielektr. leicht dadurch unterscheiden, daß bei II sich keine Unterschiede in den Relaxationszeiten der Dipolorientierung des betreffenden Polymeren im reinen u. gefüllten Zustande zeigen, während bei I sich diesbzgl. beträchtliche Unterschiede ergeben, wie z. B. bei Ruß in Gummi. (Trans. Faraday Soc. 42 A. 194—97. 1946. Northwich, Imp. Chem. Ind., Res. Dep., Alkali Div.) 300.400

Adolf Schallamach, *Die dielektrische Relaxation von Mischungen polarer Flüssigkeiten*. An verschied. Mischungen zweier polarer Fl. wird ϵ' u. ϵ'' ($\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$) in Abhängigkeit von der Temp. gemessen. Wenn die Mischung entweder nur nichtassozierte Fl. enthält [z. B. Di-n-butyläther (I) u. Di-dihydrocitronellyläther; Citral u. Isoamylbromid (II)], oder nur assoziierte Fl. [z. B. Geraniol (III) u. n-Propylalkohol (IV), Glycerin u. IV], ist der Verlauf der Dispersions- u. Absorptionskurve n., d. h. es ergibt sich ein einziges (manchmal etwas verbreitertes) Verlustmaximum. Wenn eine assoziierte u. eine nichtassozierte Fl. gemischt werden, treten unter Umständen zwei Verlustmaxima auf u. ein Abfall von ϵ' in zwei Stufen bei Erniedrigung der Temperatur. Bes. deutlich läßt dies eine Mischung von IV u. II erkennen u. in gewissem Maße auch die Mischung von III u. II, während bei der Mischung von III u. I der Effekt sich in einer starken Verbreiterung der ϵ' - u. ϵ'' -Kurven zeigt. Bildet die assoziierte Komponente vorzugsweise Zweierkomplexe, so ergibt sich ein Verh. (starke Verbreiterung der Kurven), das eine Zwischenstellung in dieser (nicht scharfen) Klassifikation einnimmt. Im Hinblick auf eine Deutung der Befunde ist anzunehmen, daß bei der dielektr. Relaxation ein verhältnismäßig viele Moll. enthaltender Bereich in der Fl. wirksam ist u. daß eine Mischung aus assoziierter u. nichtassoziierter Fl. in kleinen Bereichen nicht homogen ist. (Trans. Faraday Soc. 42A. 180—86. 1946. Welwyn Garden City, Herts., 48 Tewin Road.) 435.400

H. Warburton Hall, I. G. Halliday, W. A. Johnson und S. Walker, *Messung der dielektrischen Absorption von Lösungen polarer Substanzen in unpolaren Lösungsmitteln mittels Wellenleitern*. Die dielektr. Absorption von Lsgg. wird in einem Wellenleiter, der am Ende mit Fl. gefüllt u. mit einem verschiebbaren Reflektor versehen ist, bei $\lambda = 3,273$ cm gemessen. Das Verhältnis E_{\max}/E_{\min} der stehenden Welle u. ihre Phasenlage in der Meßleitung bestimmen ein Impedanz-Kreisdiagramm, aus welchem die Fortpflanzungskonstante $\gamma = \alpha + i\beta$ für den mit Fl. gefüllten Teil u. damit $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ ausgewertet werden kann. Lsgg. von Nitrobenzol, α -Nitronaphthalin u. β -Nitronaphthalin in unpolaren Lösungsmitteln verschied. Viscosität (I) wurden gemessen, u. zwar wurde I durch Mischung

einer Fl. kleiner I (Hexan, Bzl., CS₂, CCl₄) mit einer solchen hoher I (Paraffin) variiert. Die Ergebnisse werden in Kurven α als Funktion der I des Lösungsm. wiedergegeben u. zeigen ein Maximum bei I von ca. 10^{-2} P (etwas verschied. je nach der Komponente kleiner I) u. einen Abfall nach der Seite hoher I (bis 1 P) hin. Die Bedeutung der Resultate im Zusammenhang mit der DEBYESchen Formel über die Abhängigkeit der Relaxationszeit von der I u. der Größe des Dipolmol. u. eine Erklärung des Befundes durch eine Verbreiterung der Verlustkurve werden besprochen. In der Diskussion teilen Warburton Hall u. I. G. Halliday noch Messungen an verd. Lsgg. von Benzophenon, Brombenzol u. Aceton in Bzl. mit. Auf eine Konz. von 1 g Mol/100 ccm umgerechnet, ergeben sich für die drei Substanzen bei $\lambda = 3.27$ cm die tg δ -Werte 2.27; 0.606; 0.848; bei $\lambda = 1.23$ cm die Werte 1.45; 0.59 u. 1.58, während die Messung der Autoren an Nitrobenzol in Bzl. bei $\lambda = 3.25$ cm in dieser Auswertung tg $\delta = 4.21$ ergibt. (Trans. Faraday Soc. 42A, 136—43. 157—58. 1946. S. Farnborough, Hants., Royal Aircraft Establ. Materials Dept.) 435.400

F. J. Cripwell und G. B. B. M. Sutherland, *Einige Messungen über die Absorption von Zentimeterwellen durch flüssige Dielektrika*. Die durch Klystrons erzeugten Wellen von 1.25 u. 3.25 cm durchlaufen einen Wellenleiter von rechteckigem Querschnitt (H_{10} -Welle), dessen Ende die Fl. enthält. Best. von (E_{\max}/E_{\min}) u. τ_0 (Abstand des ersten Minimums von der Flüssigkeitsoberfläche) in der Meßleitung ergibt die Fortpflanzungskonstante $\gamma = \alpha + i\beta$ u. damit $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$. Gemessen wurde tg $\delta = \epsilon''/\epsilon'$, für verd. Lsgg. polar. Substanzen in Bzl. (bei $t = 18.5 \pm 1^\circ$ C). Die Konz. lagen zwischen 0,01 u. 0,1 Mol pro 100 ccm (nur Toluol als reine Fl. gemessen), u. der tg δ -Wert wurde auf eine theoret. Konz. von 1 Mol pro 100 ccm reduziert. Den tg δ -Werten wurde eine Kurve für eine einzige Relaxationszeit angepaßt u. so τ u. μ ermittelt. tg δ für $\lambda = 1.25$ u. 3.25 cm, die τ - u. μ -Werte in 10^{-12} sec u. 10^{-28} elektrostat. Einheiten sind für Benzophenon 1.43; 2.25; 18.1; 2.81. Äthylbenzol 0.77; 1.15; 17.6; 2.02. Chlorbenzol 0.56; 30.561; 10.85; 1.51. Methylbenzoat 0.781; 0.919; 13.0; 1.83. Nitrobenzol 3.47; 4.14; 13.0; 3.88. Cyclohexan 2.20; 2.15; 10.5; 2.90. Toluol 0.0295; 0.0218 7.58; 0.322. Nitromethan 1.97; 1.02; 7.58; 0.322. Methylacetat 0.602; 0.291; 3.73; 1.58. Aceton 1.68; 0.778; 3.34; 2.6. Acetonitril 2.13; 0.919; 2.5; 3.4. (Trans. Faraday Soc. 42A, 149—52. 1946. Cambridge, Cavendish Labor. u. Pembroke Coll.) 435.400

Emanuel Conick, *Stokes Gesetz und die Grenzleitfähigkeit von organischen Ionen*. (Vgl. C. 1945. II. 1727.) Verss., das STOKESsche Gesetz auf die Grenzleitfähigkeit organ. Ionen anzuwenden, führten unter der Annahme, daß das Ionenvol. proportional der Zahl der Atome sei, zu wenig guten Ergebnissen. Vf. erhält befriedigendere Resultate, indem er mit Methylenradikalen als Volumeneinheit rechnet u. auch andere Gruppen in Äquivalenten der CH₂-Gruppe ausdrückt. — Unter Annahme völliger Kugelgestalt der Ionen erhält man aus dem STOKESschen Gesetz für die Äquivalentleitfähigkeit $\lambda = K/n^2$, wobei K eine Konstante u. n die Zahl der CH₂-Gruppen bzw. ihrer Äquivalente bedeutet, u. bei Berücksichtigung des wahren Vol. $\lambda = K/n^y$, wobei y wieder eine Konstante ist. Vf. gibt für Carbonsäuren u. Amine die zu verwendenden Werte für n u. y an u. diskutiert auftretende Unterschiede. Vf. berechnet weiter für das VAN DER WAALSsche Vol. eines Methylenradikals einen Wert von $18.4 \cdot 10^{-24}$ ccm, für einbas. Säuren wird dieser Wert $26.7 \cdot 10^{-24}$ ccm, für zweibas. Säuren $44.1 \cdot 10^{-24}$ ccm, für prim. Amine $14.0 \cdot 10^{-24}$ ccm, für sek. Amine $13.32 \cdot 10^{-24}$ ccm, für tert. Aminé $1.64 \cdot 10^{-24}$ ccm u. für Diamine $14.6 \cdot 10^{-24}$ ccm. — Aus der Leitfähigkeit der Milchsäure errechnet sich ein Methylenäquivalent für die CHOH-Gruppe von 1,26 u. für die —CH=CH-Gruppe, ebenfalls aus Leitfähigkeitsmessungen, der Wert 1,50. — Mit Hilfe der angeführten Daten u. Gleichungen wird für eine Reihe von aliph. Mono- u. Dicarbonsäuren, für prim., sek., tert. u. quaternäre Amine u. für einige Diamine die Äquivalentleitfähigkeit berechnet. (J. phys. Chem. 50, 291—300. Juli 1946. Stanford Univ., Calif., Dep. of Chem.) 211.400

R. Pasternak und H. v. Halban, *Polarographische Untersuchungen an organischen Verbindungen*. Eine Anzahl Mono- u. Polyketone, Halogenketone u. ungesätt. Ketone wurden polarograph. untersucht. Im allg. ist das Reduktionspotential bei den organ. Verb. weitgehend von dem p_H-Wert der Lsg. abhängig, u. zwar verschiebt es sich mit abnehmender p_H zu positiveren Potentialen. Organ. gebundenes Halogen ist polarograph. wirksam. Die Halogenstufe ist unabhängig von dem p_H-Wert der Lsg., wodurch sich diese Stufe von den anderen unterscheidet läßt. Acetophenon hat eine Stufe, während ω -Bromacetophenon, Benzalacetophenon u. Dibenzoylmethan zwei Stufen aufweisen. Da die erste Stufe bei ω -Bromacetophenon von dem p_H-Wert unabhängig ist, konnte der Reaktionsmechanismus der drei Verb. aufgeklärt werden. Es wird zuerst die Brom-, die Äthylen- u. die eine Carboxylbindung red. u. beim 2. Sprung die dem Acetophenon entsprechende —C=O-Gruppe. Polarograph. lassen sich auch kinet. Messungen, wie die Verseifungs-

geschwindigkeit ($K_a = 2,13 \pm 0,04 \times 10^3$ für Benzylbromid in 85%ig. A. in alkal. Lsg.) u. die Umwandlungsgeschwindigkeit der Diketoform des Dibenzoylmethans in die Monoenolform (α -Oxybenzalacetophenon) in saurer Lsg. durchführen. Die gefundene Konstante K_a war $4,08 \pm 0,20 \times 10^3$. (Helv. chim. Acta 29. 190—99. 1/2. 1946. Zürich, Univ., Physikal.-chem. Inst.) 338.400

Robert D. Rowe und George S. Parks, *Untersuchungen über Glas*. XVIII. Mitt. *Die Lösungswärmen von kristalliner und glasiger Glucose; die Wärme der Mutarotation von α -Glucose*. (XVII. vgl. C. 1942. I. 1722.) Gemessen wurden die Lösungswärmen von kristalliner α -D-Glucose (I) sowie von glasiger Glucose (II) in W. (ohne Mutarotation) sowie in sehr schwachen Lsgg. von NH_4OH u. HCl (mit Mutarotation). Für I ergab sich die Lösungswärme bei 25° ohne Mutarotation zu $15,065 \pm 0,025$ cal/g, mit Mutarotation zu $14,100 \pm 0,015$ cal/g. Bei II betragen die entsprechenden Werte $14,63 \pm 0,02$ bzw. $13,70 \pm 0,03$ cal/g. Die Umwandlungswärme für die Umwandlung von α -Kristallen in Glas beträgt bei 25° $\Delta H_{298} = 3646 (\pm 18)$ cal. Hieraus wieder ergibt sich für die Schmelzwärme von α -Glucose $7881 (\pm 100)$ cal in guter Übereinstimmung mit den Daten der Literatur. Für die Mutarotation von 1 Mol α -Glucose, gelöst in W., ergab sich zur Erlangung einer Gleichgewichtsmischung der α - u. β -Formen ein Wärmewert von $\Delta H_{298} = -175 (\pm 5)$ cal. (J. chem. Physics 14. 383—88. Juni 1946. Stanford Univ., Calif., Dep. of Chem.) 110.400

W. I. Blinow, *Über die Entzündungstemperatur von Flüssigkeiten*. Wie bekannt, ist die Entzündungstemp. von Fl. von dem über dem Flüssigkeitsmeniscus herrschenden Dampfdruck, dem Mischungsverhältnis mit O_2 u. dem Abstand vom Flüssigkeitsspiegel neben den anderen Verbrennungsbedingungen entscheidend abhängig. Diese Bedingungen wurden vom Vf. für *Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol* u. einige ihrer Ester, für *Bzn.* u. *Toluol* in einem U-förmigen Untersuchungsgefäß mit verschied. Öffnungsdurchmessern festgestellt, wobei die Temp. der elektr. erhitzten Fl. durch ein Thermolement dicht unter dem Flüssigkeitsspiegel u. der Abstand der Zündflamme vom Flüssigkeitsmeniscus im Mikroskop verfolgt wurde. Die ermittelten Werte stimmten mit den errechneten fast überein, bei sehr kleinem Abstand vom Flüssigkeitsspiegel lagen die Werte für den Entzündungspunkt etwas höher, als das Thermolement anzeigte. Gewisse Unterschiede im Kurvenverlauf der Entzündungstemp. zum Abstand vom Flüssigkeitsspiegel ergaben sich bei unvollständiger Verbrennung der Untersuchungsfl., z. B. bei Toluol. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52. 773—76. 11/2. 1946.) 203.400

H. B. Klevens, *Brechungsindices von Seifen und Reinigungsmitteln*. Bestimmt wurden die Brechungsindices von *Laurylaminhydrochlorid* (I) u. *Kaliumlaurat* (II). Im Konzentrationsgebiet von 0,10—2,00% ändert sich der Brechungsindex von I zwischen 1,332849 u. 1,336065, der von II zwischen 1,332828 u. 1,335640. Trägt man die Werte graph. auf, so erhält man für jeden Fall zwei gleiche Linien, die sich bei I bei 0,29—0,30%, bei II bei 0,61—0,62% schneiden. Das Brechungskrement $(n_1 - n_m)/c$, wobei n_1 der Brechungsindex der Lsg., n_m der des Mediums u. c die Konz. in g pro 100 g Lsg. bedeuten, erreicht für I einen maximalen Wert bei 0,29—0,30 u. für II bei 0,61—0,62%. Bestimmt man den Brechungsindex des Lösungsm. n_s , so zeigt sich, daß in beiden Fällen n_s zunächst zunimmt, dann plötzlich abnimmt, um einem konstanten Wert bei einer Konz. oberhalb 1,2—1,3% zuzustreben. Zieht man die von anderer Seite beobachteten Diskontinuitäten in der Äquivalentleitfähigkeitskurve von I oberhalb einer Konz. von 0,29% sowie die beobachteten Diskontinuitäten bei den Dichtemessungen von II bei ca. 0,9 u. 25%, so könnte man, unter der Annahme, daß diese Kontinuitäten das Anzeichen für die Bldg. einer neuen Phase in den Seifenlsg. ist, schließen, daß der Wert von n bei Konz. unterhalb des Knickpunktes die Brechungsindices von molekulardispersen Seifen oder einer einfachen Micelle darstellt; die asymptot. Werte von n_s bei Konz. oberhalb des Maximums würden dann die Brechungsindices von micellarer Seife oder von Micellaggregaten darstellen. Die Werte zwischen diesen beiden Gebieten können verursacht werden durch Mischungen beider Formen oder aber durch eine gradweise Änderung der Form oder der Aggregation. (J. chem. Physics 14. 567—68. Sept. 1946. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Chem.) 110.400

H. L. Cupples, *Die Oberflächenspannung von Chloroform. Ihre Änderung mit der Zusammensetzung der Gasphase*. Die nach einer verbesserten Meth. des maximalen Blasendrucks gemessene Oberflächenspannung von Chlf. beträgt bei 25° $25,31 \pm 0,02$ dyn, wenn die aus der Düse austretende Luft mit Chlf. gesätt. ist; enthält die Luft dagegen keinen Chloroformdampf, so liegt dieser Wert um 1,4 dyn höher. Auf diese Weise erklären sich auch die Abweichungen in den Meßergebnissen früherer Autoren. Daher ist die Oberflächenspannung einer Fl. stets so zu bestimmen, daß sie sich in Berührung mit dem mit ihrem Dampf gesätt. Gas befindet. (J. physic. Chem. 50. 412—17. Sept. 1946. Beltsville, Md.) 116.400

Henry A. Kierstead und John Turkevich, *Viscosität und Struktur reiner Kohlenwasserstoffe*. Es wird an über 40 reinen KW-stoffen die der ARRHENIUSschen Gleichung $\Phi = A \cdot e^{-E/RT}$ analoge Fluiditätsgleichung, worin Φ Fluidität A u. E Konstanten bedeuten, geprüft u. folgendes festgestellt: 1. Addition einer Methylgruppe zum Mol. vergrößert E um 200 cal u. A um 1000 Rhe's. 2. A u. E wachsen mit der Verzweigung der C-Kette. 3. Die Verzweigung scheint einen größeren Einfl. auf bereits verzweigte als auf n. Ketten zu haben. 4. Die Stellung einer Seitenkette scheint von geringem Einfluß auf A u. E zu sein. 5. A ist eine lineare Funktion der Kettenlänge, dagegen wird ΔE mit wachsender Kettenlänge immer kleiner. 6. Ungesätt. KW-stoffe scheinen kleinere A- u. E-Werte zu ergeben. 7. Cycl. Verbb. haben viel größere A- u. E-Werte als die Aliphaten. 8. Die Red. eines arom. Ringes zu einem alicycl. erhöht A um 9000 Rhe's u. E um ungefähr 700 cal. 9. A u. E sind sehr viel größer bei kondensierten Ringsystemen als bei einfachen. (J. chem. Physics 12, 24—27. Jan. 1944. Princeton, N. J., Princeton Univ., Frick Chemical Labor.) 147.400

Sydney Ross, *Schaumvolumen und Schaumbeständigkeit*. An verschied. Proben von Schmirölen werden die Einfl. auf Schaumvol. u. Schaumbeständigkeit geprüft, wenn der Schaum durch Schlagen mit den Rührflügeln einer Mischvorr. erzeugt wird. Während eine über die Norm erhöhte Tourenzahl des Rührers u. die Dauer des Umgießens des frisch erzeugten Schaumes in den Absetzylinder keinen Einfl. auf das Schaumvol. ausüben, zeigt sich ein solcher bei Änderung des Ausgangsvol. des Öls u. bei verminderter Tourenzahl des Rührers. Andere Verhältnisse trifft man im Syst. Äthylenglykol-W. an, das durch die Schlagmeth. überhaupt nicht zu zerschäumen ist; vielmehr muß hier die Schaumbldg. durch Einblasen von Luft durch ein feinporiges Filter erfolgen. Man beobachtet dann bei ca. 20% Äthylenglykol ein Maximum des Schaumvol. sowie der Schaumbeständigkeit. Es werden theoret. Erörterungen über die Schaumbeständigkeit bei Verwend. stat. Meßverf. nach Herst. des Schaumes sowie dynam. Verf. zur Messung während der Schaumerzeugung angestellt. Nur unter bestimmten Voraussetzungen erhält man nach beiden Verf. übereinstimmende Angaben. Die gebildete Schaummenge ist neben der Viscosität u. Beständigkeit des neu gebildeten Flüssigkeitsfilms auch von den mechan. Herstellungsbedingungen abhängig. (J. physic. Chem. 50, 391—401. Sept. 1946. Stanford, Calif., Univ.) 116.400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Frank C. Whitmore und William A. Mosher, *Die Depolymerisation von 3.4.5.5-Tetramethyl-2-hexylen und 3.5.5-Trimethyl-2-heptylen in Beziehung zu der Dimerisation der Isoamylene*. IX. Mitt. (VIII. vgl. J. Amer. chem. Soc. 67, [1945.] 2168.) Die durch Polymerisation von Isoamylenen entstehenden Decylene 3.5.5-Trimethyl-2-heptylen (I) u. 3.4.5.5-Tetramethyl-2-hexylen (II) (vgl. C. 1942. I. 475; DRAKE, KLINE u. ROSE, J. Amer. chem. Soc. 56, [1934.] 2078) geben in saurem Medium unter Anlagerung eines Protons an die Doppelbindung Carboniumionen (Terminologie vgl. J. HAMMETT, „Physical Organic Chemistry“ 1940), die leicht in niedere Olefine zerfallen. Dabei ergibt I Trimethyläthylen über ein intermediär entstehendes Isoamylcarboniumion u. das sich leicht umlagernde 1.1-Methyläthyläthylen. Aus II entstehen analog u. in Übereinstimmung mit der Erwartung 11,6% Isobutylen neben 3,8% Diisobutylen, C₈H₁₆, u. 24,8% 3-Methyl-2-amylen, außerdem aber noch 21,5% Trimethyläthylen, 3,6% 1.1-Methyläthyläthylen u. 3,8% Nonylene. Diese letzteren Zerfalls- u. Umlagerungsprodd. können nur entstehen zufolge einer 1.3-Wanderung einer Methylgruppe im Carbeniumion von II, die als „doppelte Pinakolinumlagerung“ aufgefaßt werden kann u. die ster. durch die Belastung der 1.3-Kohlenstoffkette mit 6 Alkylgruppen begünstigt wird (Bedingung der 3-Ring-Kondensation). Unter vergleichbaren Bedingungen spalten Carbeniumionen leichter Isoamylene ab als Isobutylen. Die Vorstellungen lassen sich auf die Polymerisation von Amylenen zu Decylenen u. auf verschied. techn. wichtige Prozesse übertragen. — 3.5.5-Trimethyl-2-heptylen, C₁₀H₂₀ (I), aus den Polymerisationsprodd. u. Methylisopropylcarbinol, n_D²⁰ = 1,4409, Ozonisierung ergibt ausschließlich Acetaldehyd u. 4.4-Dimethyl-2-hexanon. — 3.4.5.5-Tetramethyl-2-hexylen, C₁₀H₂₀ (II), analog I, Kp.₇₄₂ 152°, n_D²⁰ = 1,4358, Ozonisierung ergibt ausschließlich Acetaldehyd u. 3.4.4-Trimethyl-2-pentanon. — Trimethyläthylen, C₈H₁₆, durch Erhitzen von I oder II mit 1-Chlornaphthalinsulfonsäure-(4) auf 200—225°, Kp. 38°, n_D²⁰ = 1,3867—1,3889. — 1.1-Methyläthyläthylen, C₈H₁₆, aus II mit Chlornaphthalinsulfonsäure bei 200—225°, Kp.₇₂₈ 26—28°, n_D²⁰ = 1,3712. — 3-Methyl-2-amylen, C₈H₁₆, Kp. 66—68°, n_D²⁰ = 1,3995—1,4041. (J. Amer. chem. Soc. 68, 281—84. Febr. 1946. Pennsylvania State Coll.) 202.425

H. E. Fierz-David und Hch. Zollinger, *Über Vinylchlorid und seine Polymerisationsprodukte*. I. Mitt. Zur Kenntnis von Polyvinylchlorid. Während durch direkten oxydativen

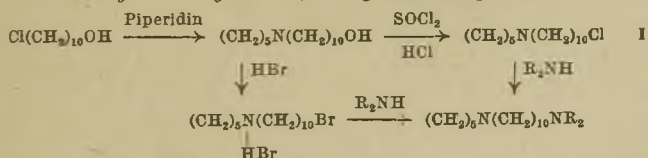
Abbau von *Polyvinylchlorid* keine zur Konstitutionsbest. brauchbaren Spaltprodd. erhalten werden können, kann es durch 6tägiges Behandeln mit Ag-Acetat u. Eisessig bei 63–65° zum *Polyvinylacetat* umgestert werden, das leicht zur Oxalsäure abgebaut werden kann; dadurch ist die 1-, 3-, 5- . . . Stellung der Chloratome bewiesen. Der zu niedrige Cl-Geh. von *Polyvinylchlorid* ist auf die leichte therm. Abspaltbarkeit von HCl zurückzuführen u. nicht auf den Zusatz der Peroxydkatalysatoren. Durch die HCl-Abspaltung wird erst eine weitergehende Nachhalogenierung ermöglicht. Unter geeigneten Bedingungen kann ein Polymeres erhalten werden, das genau der Formel $(C_2H_2Cl)_n$ entspricht u. nicht ohne weiteres nachhalogeniert werden kann. (Helv. chim. Acta 28, 455 bis 464. 2/5. 1945. Zürich, TH.) 102.425

H. E. Fierz-David und Heh. Zollinger, *Über Vinylchlorid und seine Polymerisationsprodukte*. II. Mitt. *Darstellung von monomerem Vinylchlorid aus Acetylen*. (I. vgl. vorst. Ref.) *Acetylen* u. HCl bilden in gasförmiger Phase bei Verwendung von Hg-Salz-Katalysatoren prakt. quantitativ *Vinylchlorid*. Andere Metallsalze wirken nur unvollkommen katalytisch. In Lsg. eignet sich ein CuCl enthaltender Katalysator gut. Infolge des Lösungsmittelgeh. des Katalysatorträgers wird die optimale Ausbeute mit Hg-Kontakten erst nach einiger Zeit erreicht. Durch Verwendung von Aceton u. a. leichtflüchtigen Fl. statt W. ist die Trocknung der Kontakte einfacher u. rascher. Mit Hg-Kontakten hergestelltes Vinylchlorid enthält einige hundertstel % einer organ. Hg-Verb., die auch in Polymeren festgestellt u. durch Waschen des Vinylchloridgases mit arom. Lösungsmitteln weitgehend entfernt werden kann. (Helv. chim. Acta 28, 1125–32. 15/10. 1945.) 102.425

H. E. Fierz-David und H. Zollinger, *Über Vinylchlorid und seine Polymerisationsprodukte*. III. Mitt. *Zur Kenntnis der Polymerisation von Vinylchlorid in Lösung*. (II. vgl. vorst. Ref.) *Vinylchlorid* läßt sich mit Peroxydkatalysatoren bes. gut in Lösungsmitteln polymerisieren, die das Polymere nicht lösen. Wasserzusatz oder tiefe Reaktionstemp. (–35–40°) ergeben Prodd. mit höherem Polymerisationsgrad. Polymerisationsgrad u. Lösungsmittelmenge sind einander antisynthet. Jod u. verschied. Amine hemmen die Polymerisation, Brom wirkt kaum auf die Polymerisation ein, es wird an das Monomere angelagert. (Helv. chim. Acta 28, 1197–1204. 15/10. 1945.) 102.425

Norman Kharasch, Sylvester J. Potempa und Herbert L. Wehrmeister, *Die Sulfensäuren und ihre Derivate*. Übersicht über die *Sulfensäuren* RS·OH, ihre Halogenide RS·X, Thiocyanate RS·SCN, Amide RS·NR₂, Alkyl- u. Arylester RS·OR' u. Anhydride RS·O·SR. 116 Literaturzitate. (Chem. Reviews 39, 269–333. Okt. 1946. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) 101.514

Charles C. Price, David B. Guthrie, Harry F. Herbrandson und Elizabeth W. Peel, *Einige Dekamethylen- und Undekamethylendiamine*. Im Hinblick auf die *Antimalariawirkg.* von 1.11-Underamidin u. die amöbentötende Wirkg. von langkettigen aliph. Diaminen wurde eine Anzahl von *di-tert.-Dekamethylen-* u. *Undekamethylendiaminen* synthetisiert. — Die Herst. von *symm. Dekamethylendiaminen* erfolgte durch Umsetzung von geeigneten sek. Aminen mit *Dekamethylendibromid* (III). *Asymm. Dekamethylendiamine* wurden vom *Dekamethylenchlorhydrin* (V) aus gewonnen, gemäß:



Die Dest. von *10-N-Piperidyldecylchlorid* (I) war von partieller Dehydrohalogenierung u. Entstehung von etwas *10-N-Piperidyl-1-decen* begleitet. Die Aminoalkohole wurden sowohl von Piperidin (II) als auch von Morpholin aus hergestellt, aber nicht in die entsprechenden Diamine umgewandelt. — Die Gewinnung der Undekamethylendiamine gelang folgendermaßen: *Undecylensäureäthylester* wurde mit Na u. Alkohol zu *Undecylenalkohol* reduziert. Der *Essigsäureester* (VI) dieses Alkohols wurde mit HBr in Ggw. von Peroxydkatalysatoren in *Essigsäure-11-bromundecylester* (VII) umgewandelt. Da die Behandlung des Bromesters mit II nicht nur zu einem Austausch von Brom, sondern auch zu einer partiellen Aminolyse führte, wurde das Aminoalkohol-Aminoester-Gemisch mit HCl oder HBr behandelt u. das entstehende Chlor- oder Bromamin mit dem sek. Amin behandelt.

Versuche: Aus *Dekamethylen glykol* (IV) mit HBr–H₂SO₄ III. Hieraus mit den sek. Aminen durch Erhitzen auf 90–100° während 24 Stdn. die *symm. Diamine*. —

Dekamethylen-chorhydrin (V), aus IV neben *Dekamethylen-dichlorid*, Kp.₂ 104—110°, F. 10—12°. Erhitzen von V mit II während 12 Stdn. auf 140—160° ergab den *Piperidyl-alkohol*, Kp.₃ 159—164°, F. 60—61°; *Hydrochlorid*, F. 170—171°. — *10-N-Morpholino-decanol*, in analoger Weise, Kp.₂ 163—170°, F. 40—40,5°; *Hydrobromid*, F. 164—165°. — *10-N-Piperidyl-1-decylchloridhydrochlorid*, durch Behandlung des Alkohols mit SOCl₂ in Bzl., F. 135—136°; daneben *10-N-Piperidyl-1-decan*, Kp.₂ 109—116°; *Hydrochlorid*, F. 166,5—167°. — *Undecenylacetat* (VI), Kp.₁₆ 142—152°; n_D²⁰ = 1,4390. — VII, Kp.₁₆ 183 bis 197°; n_D²⁰ = 1,4648. Die Stellung des Br-Atoms ergab sich aus der Hydrolyse zu *1.11-Undekamethylenglykol*. — Aus VII u. II *11-N-Piperidyl-1-undecanol* (VIII), F. 63—65°; *Hydrochlorid*, F. 156—158°. — Aus VIII mit HCl bei 54std. Kochen *11-N-Piperidyl-1-undecylchlorid*, Kp._{2,5} 164—168°; F. —7 bis —5°; n_D²⁰ = 1,4739. Das entsprechende *Bromid* wurde nicht isoliert, sondern direkt mit den sek. Aminen umgesetzt. — Die Dipikrylsulfonate der Diamine wurden durch Behandlung ihrer Hydrochloride mit einer wss. Lsg. von Na-Pikrylsulfonat hergestellt. — Folgende Diamine sind genannt: *1.10-Bis-(N,N'-dimorpholinyl)-decan*; *Dihydrobromid*, F. 226°. — *1.10-Bis-(diäthylamino)-decan*, Kp.₇ 205—207°; *Dihydrobromid*, F. 275°. — *1.10-Bis-(di-n-propylamino)-decan*, Kp.₃ 200 bis 205°. — *1.10-Bis-(di-n-butylamino)-decan*, Kp.₃ 193—203°. — *1.10-Bis-(diisooamylamino)-decan*, Kp.₃ 205—215°. — *1.10-Bis-(äthyl-n-butylamino)-decan*, Kp.₇ 173—183°. — *1.10-Bis-(äthylphenylamino)-decan*, Kp.₂ 242—243°; *Dipikrylsulfonat*, F. 188°. — *1.10-Bis-(n-butyl-p-methoxyphenylamino)-decan*; *Dihydrobromid*, F. 149°. — *1-Diäthylamino-10-N-piperidyldecan*, Kp.₂ 145—148°; n_D²⁰ = 1,4681; *Dipikrylsulfonat*, F. 160—161°. — *1-Di-n-propylamino-10-N-piperidyldecan*, Kp.₂ 168—170°; n_D²⁰ = 1,4657; *Dipikrylsulfonat*, F. 173—174°. — *1-Di-n-butylamino-10-N-piperidyldecan*, Kp.₄ 176—178°; n_D²⁰ = 1,4659; *Dipikrylsulfonat*, F. 167—170°. — *1-Di-n-amylamino-10-N-piperidyldecan*, Kp.₂ 198—200°; n_D²⁰ = 1,4661; *Dipikrylsulfonat*, F. 166—167°. — *1-N-Morpholinyl-10-N'-piperidyldecan*, Kp.₂ 180—182°; n_D²⁰ = 1,4799; *Dipikrylsulfonat*, F. 188 bis 190°. — *1-Di-n-propylamino-11-N-piperidylundecan*, Kp.₃ 190°; n_D²⁰ = 1,4703; *Dipikrylsulfonat*, F. 176—178°. — *1-Di-n-butylamino-11-N-piperidylundecan*, Kp._{3,5} 210°; Kp._{2,5} 200°; n_D²⁰ = 1,4678 bzw. 1,4682; *Dipikrylsulfonat*, F. 168—171°. — *1-Di-n-amylamino-11-N-piperidylundecan*, Kp._{2,5} 215°; n_D²⁰ = 1,4678; *Dipikrylsulfonat*, F. 165—167°. — *1-N-Morpholinyl-11-N'-piperidylundecan*, Kp._{3,5} 195°; n_D²⁰ = 1,4791; *Dipikrylsulfonat*, F. 186—188°. (J. org. Chemistry 11. 281—85. Mai 1946. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Noyes Chemical Labor.) 320.559

G. Kamai und L. P. Jegerowa, *Über die Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf die Alkylester der phosphorigen Säure*. Während Chlf. mit dem Äthylester u. dem n-Propylester der phosphorigen Säure nicht zur Rk. zu bringen ist, gelang es Vf. bei Anwendung von CCl₄ u. Verwendung dieser u. a. Ester *Alkylester der Trichlormethylphosphonsäure* zu erhalten. Es genügt 3std. Erhitzen eines Esters der phosphorigen Säure mit CCl₄ auf dem Glycerinbad; Ausbeuten fast quantitativ. Die Alkylester stellen leichtbewegliche Fll. von charakterist. angenehmem Geruch dar. Verseifung der Alkylester in saurem Medium führt nicht zur Trichlormethylphosphonsäure infolge eines weitergehenden Zerfalls der Moleküle. Dargestellt sind (die 1. Zahl gibt den Kp.₇₋₁₀, die 2. D.₄⁰ u. die 3. n_D an): *Methylester*, C₃H₆O₃Cl₃P, 110—112°, 1,4840, 1,4580; *Äthylester*, C₅H₁₀O₃Cl₃P, 122—123°, 1,3829, 1,4585; *Allyltester*, C₇H₁₀Cl₃O₃P, 136—138°, 1,1719, 1,4552; *n-Propylester*, C₇H₁₄O₃Cl₃P, 144—145°, 1,2603, 1,4532; *Isopropylester*, C₈H₁₄O₃Cl₃P, 127—130°, 1,2350, 1,4478; *n-Butylester*, C₉H₁₈O₃Cl₃P, 145—146°, 1,1814, 1,4521 u. *Isobutylester*, C₉H₁₈O₃Cl₃P, 144—145°, 1,2114, 1,4487. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.). 1521—26. 1946. Kasan, Chem.-technolog. Kirow-Inst.) 146.563

John C. Speck jr. und R. W. Bost, *Acyloine*. I. *Reaktion von Acyloinenolaten mit primären Alkylhalogeniden*. Bei der Einw. von Na auf Säureester in Ggw. von Ae. entstehen Acyloine der Formel R·CO·CHOH·R bzw. R·COH·COH·R. Diese Verbb. reagieren mit prim. Alkylhalogeniden in Ggw. von Ae. oder Toluol nicht als Enole unter Bldg. von Endioläthern der Formel R·C(OR')·C(OR')·R, sondern als Oxyketone unter Bldg. von α-Alkyl-α-oxyketonen der Formel R·CO·C(R')·(OH)·R. Das ergibt sich daraus, daß die entstandenen Prod. mit den auf anderen Wegen erhältlichen Erzeugnissen ident. sind. — Die Acyloine lassen sich zu den entsprechenden Diketonen der Formel R·CO·CO·R dehydrieren. Durch Dehydratisierung gehen sie in ungesätt. Ketone über.

Versuche: *4-Äthyl-4-oxy-3-hexanon*. C₈H₁₆O₂, aus Propionion u. Äthyljodid oder aus 1 Mol Oxalsäurediäthylester u. 3 Mol Äthyl-MgJ nebst anschließender Hydrolyse, Kp._{34,5} 88—89°, Kp.₇₄₂ 176—177,5° (Semicarbazon, F. 177—177,5°). — *4-Äthyl-4-hexen-3-on*, C₈H₁₄O, durch 3std. Erhitzen des vorigen mit 85%ig. H₃PO₄, Kp. 167—170° (Semicarbazon, F. 177,5—178°). — *Diisobutryl*, C₈H₁₄O₂, durch 30std. Erhitzen von Isobutyrolin mit Äthylen auf 280° unter Druck in Ggw. von Cu-Chromit. — *2,5-Dimethyl-4-äthyl-*

4-*oxy-3-hexanon*, C₁₀H₂₀O₂, aus Isobutyroin u. Äthyljodid oder aus dem vorigen u. Äthyl-MgJ nebst anschließender Hydrolyse, Kp.₄ 71,5—72°, D.₂₅⁴ = 0,9072, n_D²⁵₁ = 1,4388. — 5-*Äthyl-5-oxo-4-octanon*, C₁₀H₂₀O₂, aus Butyroin u. Äthyljodid, Kp.₃ 74,5—75°, Kp.₃₂ 112 bis 113,5°, D.₂₅⁴ = 0,8927, n_D²⁵₁ = 1,4336. — 6-*Butyl-6-oxo-5-decanon*, C₁₄H₂₈O₂, durch Erhitzen von Valeriansäureäthylester mit Na in Ggw. von Toluol u. anschließender Behandlung mit Butylbromid, Kp.₁ 104,5—105°, D.₂₅⁴ = 0,8775, n_D²⁵₁ = 1,4428. (J. org. Chemistry 11. 788—94. Nov. 1946. Chapel Hill, N. C., Univ. of North Carolina.) 132.608

R. L. Shriner und Fred W. Neumann, *Die Chemie der Amidine*. Übersicht mit 178 Zitaten. (Chem. Reviews 35. 351—425. Dez. 1944. Bloomington, Ind., Indiana Univ.) 101.640

C. W. Hoerr, R. S. Sedgwick und A. W. Ralston, *Die Löslichkeiten der normalen gesättigten Fettsäuren*. III. Mitt. Vff. haben die Löslichkeiten von reiner *Caprylsäure* (F. 16,51°), *Caprinsäure* (F. 31,35°), *Laurinsäure* (F. 43,92°), *Myristinsäure* (F. 54,15°), *Palmitinsäure* (F. 62,82°) u. *Stearinsäure* (F. 69,60°) in Toluol, o-Xylol u. Chlorbenzol bei —10 bis 50°, in Nitrobenzol bei 10—60°, in 1,4-Dioxan bei 20—60°, in Furfurol u. 1,2-Dichloräthan bei 0—60° sowie in Nitromethan bei 20—90° untersucht. In fast allen Fällen zeigte sich eine regelmäßige Abnahme der Löslichkeit mit wachsendem Mol.-Gew. u. eine regelmäßige Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur. Die Ergebnisse sind in Tabellen u. Kurven zusammengestellt. (J. org. Chemistry 11. 603—09. Sept. 1946. Chicago, Ill., Res. Labor. of Armour and Co.) 132.640

John F. Lane, John D. Roberts und William G. Young, *Allylumlagerungen*. XV. Mitt. *Die Carbonisierung von Butenylmagnesiumbromid*. Es wird die Rk. zwischen Butenyl-MgBr, aus einem Gemisch von Crotyl- (80%) u. Methylvinylcarbinylbromid (20%), u. einem großen Überschuss an fester Kohlensäure bei tiefer Temp. zu 2-*Methyl-3-buten-säure*, H₂C : CH · CH(CH₃) · CO₂H, beschrieben, Kp.₃₆ 94,5—95,5°, n_D²⁵ = 1,4213—1,4210; *Chlorid*, Kp.₁₁₀ 55—58°; *Amid*, C₈H₉ON, Krystalle aus Bzl. + PÄe., F. 98°. Struktur-beweis wurde durch Isomerisieren mit 40% KOH zu *Tiglin-säure* erbracht. Aus dem Amid entstand mit H₂(+PtO₂) in A. 2-*Methylbuttersäureamid*, F. 110°. — An Nebenprod. entstanden geringe Mengen von Octadienen, Kp.₁₀₀ 52—53°, ein *Dibutenylketon*, C₈H₁₄O, Kp.₁₀₀ 93—94°, u. ein hochsd. Rückstand, Kp.₃₀ 100—115°. (J. Amer. chem. Soc. 66. 543—45. April 1944. Princeton Univ.; Los Angeles, Univ. of California.) 242.659

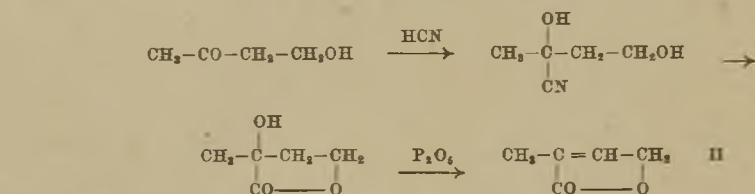
John F. Lane, James Fentress und L. T. Sherwood jr., *Allylumlagerung bei der Reaktion von Cuprocyanid mit Butenylhalogeniden*. Es wurde die Einw. von Butenylhalogeniden [1-Chlor-2-buten-(I), I gemischt mit 3-Chlor-1-buten (II) 10 : 90 u. Gemische der entsprechenden Br-Deriv. 80 : 20] auf CuCN bei 60—70° untersucht u. gefunden, daß unabhängig von der Natur des Halogens des u. der Isomeren immer dieselbe Mischung isomerer Nitrile, nämlich 91,5% 3-*Pentennitril*, CH₃ · CH : CH · CH₂ · CN (I), u. 8,5% 2-*Methyl-3-butenitril*, CH₃ · CH(CN) · CH : CH₂ (II), entsteht. Während I von konz. HCl in guter Ausbeute (70%) zu 3-*Pentensäure*, F. —0,5°, Kp.₁₄ 93°, verseift wird, verkohlt II beim Kqchen mit konz. HCl. (J. Amer. chem. Soc. 66. 545—48. April 1944. Princeton Univ.) 242.659

Einar J. Salmi, R. Leimu und Harry Kallio, *Über die Darstellung der 2-Chloräthoxyessigsäure und 3-Chlorpropoxyessigsäure*. Die Darst. der Säuren geschah folgendermaßen: Cl · [CH₂]_n · OH $\xrightarrow{\text{CH}_2\text{O} + \text{HCl}}$ Cl · [CH₂]_n · O · CH₂ · Cl $\xrightarrow{\text{CuCN}}$ Cl · [CH₂]_n · O · CH₂ · CN → Cl · [CH₂]_n · O · CH₂ · COOH. — 2-*Chloräthylchloromethyläther*, Cl · CH₂ · CH₂ · O · CH₂ · Cl, aus Äthylchlorhydrin beim Sättigen mit HCl unter Kühlung mit Eiswasser. Zusatz von Trioxymethylen u. Sättigung von neuem mit HCl u. Einleiten von CO₂. Beim Fraktionieren bei 65—73°_{23–27} mm ging der größte Teil über. — 3-*Chlorpropylchloromethyläther*, Cl · CH₂ · CH₂ · CH₂ · O · CH₂ · Cl, Kp.₈ 60°, D.₄²⁰ = 1,2081, n_D²⁰ = 1,45355, n_D²⁰ = 1,45614, n_D²⁰ = 1,46221. — 2-*Chloräthoxyacetonitril*, Cl · CH₂ · CH₂ · O · CH₂ · CN, aus 2-Chloräthylchloromethyläther u. Cuprocyanid bei vorsichtigem Erwärmen, Kp.₂₇ 120—121°. — 3-*Chlorpropoxyacetonitril*, Cl · CH₂ · CH₂ · CH₂ · O · CH₂ · CN, Kp._{0,5} 98,5—99°, D.₄²⁰ = 1,1250, n_D²⁰ = 1,44155, n_D²⁰ = 1,44381, n_D²⁰ = 1,44932. — 2-*Chloräthoxyessigsäure*, Cl · CH₂ · CH₂ · O · CH₂ · COOH, aus 2-Chloräthoxyacetonitril mit konz. HCl auf dem Wasserbad, Kp._{3,5} 130°; Krystalle, F. 32,5—33°. — 3-*Chlorpropoxyessigsäure*, Cl · CH₂ · CH₂ · CH₂ · O · CH₂ · COOH, Kp.₂ 147°, F. 13,2—13,7°, D.₄²⁰ = 1,2505, n_D²⁰ = 1,45715, n_D²⁰ = 1,45955. — *Lacton der 2-Oxyäthoxyessigsäure* (I), $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$, Chloräthoxyessigsäure

wurde in wenig W. gelöst u. dann mit NaOH-Lsg. schwach alkal. gemacht u. überdest., Kp.₇₀ 212—213°; wird ziemlich schnell polymerisiert; F. nach 1 Tag 44°, nach 3 Tagen 88° u. nach einer Woche 90,5°. — 2-*Chloräthoxyessigsäuremethylester*, aus Chlor-

äthoxyacetonitril u. Methylalkohol in einem raschen Strom von HCl, Kp.₁₉ 98,0–99,0°, D.₄²⁰ = 1,2081, n_D²⁰ = 1,43861, n_D²⁰ = 1,44079, n_D²⁰ = 1,44630. — 2-Chloräthoxyessigsäureäthylester, Kp.₁₃ 105°, D.₄²⁰ = 1,1516, n_D²⁰ = 1,43595, n_D²⁰ = 1,43812, n_D²⁰ = 1,44357. — 2-Chloräthoxyessigsäure-isopropylester, Kp.₉ 101°, D.₄²⁰ = 1,1049, n_D²⁰ = 1,43273, n_D²⁰ = 1,43492, n_D²⁰ = 1,44041. — 3-Chlorpropoxyessigsäuremethylester, Kp.₁₃ 101 bis 102°, D.₄²⁰ = 1,1576, n_D²⁰ = 1,43803, n_D²⁰ = 1,44021, n_D²⁰ = 1,44574. — 3-Chlorpropoxyessigsäureäthylester, Kp.₅ 95–97°, D.₄²⁰ = 1,1130, n_D²⁰ = 1,43608, n_D²⁰ = 1,43827, n_D²⁰ = 1,44374. — 3-Chlorpropoxyessigsäure-isopropylester, Kp.₃ 109–111°, D.₄²⁰ = 1,0760, n_D²⁰ = 1,43340, n_D²⁰ = 1,43565, n_D²⁰ = 1,44114. — 2-Chloräthoxyessigsäurechlorid, aus einer Mischung von 2-Chloräthoxyessigsäure u. Thionylchlorid beim Einleiten von CO₂, Kp.₁₄ 89°, D.₄²⁰ = 1,3319, n_D²⁰ = 1,46258, n_D²⁰ = 1,46520, n_D²⁰ = 1,47176. — 3-Chlorpropoxyessigsäurechlorid, Kp.₈ 84–86°, D.₄²⁰ = 1,2614, n_D²⁰ = 1,45910, n_D²⁰ = 1,46166, n_D²⁰ = 1,46808. (Suomen Kemistilehti 17. 17–19. 1944. [Orig.: dtseh.]. Turku, Univ.) 233.678

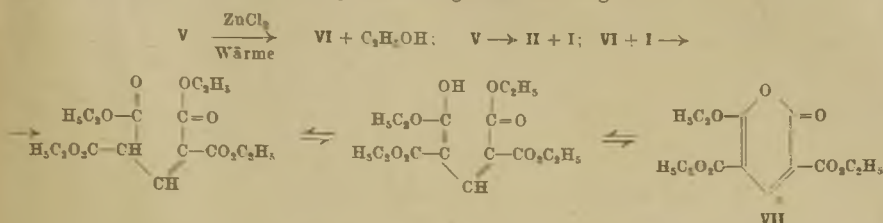
Chester J. Cavallito und Theodore H. Haskell, *α*-Methylenbutyrolacton aus *Erythronium americanum*. Wss. Extrakte aus *Erythronium americanum* besitzen eine deutliche wachstumshemmende Wrkg. gegenüber grampositiven u. -negativen Bakterien. Das akt. Prinzip läßt sich mit W. extrahieren u. ist zu ca. 15% in der Trockensubstanz der Pflanze enthalten. Die Substanz ist neutral, nimmt aber 1 Mol NaOH unter Spaltung eines Lactonringes auf. Säurehydrolyse führt zu einer Substanz C₅H₈O₂. Die Aufklärung der Konstitution führte zu *α*-Methylenbutyrolacton gemäß Formel I. Die Synth. des isomeren *α*,*β*-ungesätt. Methylbutyrolactons (II) erfolgte auf dem folgenden Wege:



II zeigte nur ca. 1/10 der antibakteriellen Wirksamkeit von I u. war hitzestabil, während I beim Erhitzen polymerisiert. — *α*-Methylenbutyrolacton, C₅H₈O₂, aus *Erythronium americanum* nach Säurehydrolyse des wss. Pflanzenextraktes, Kp.₂ 57–60°; C₁₁H₁₀O₅N₄, aus der vorigen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, F. 190–195°. *α*-Methylbutyrolacton, C₅H₈O₂, aus dem ungesätt. Lacton I durch katalyt. Hydrierung mittels ADAMS-Pt-Katalysator, Kp.₃ 70°, Kp.₇₆₀ 200°. C₅H₁₀ON₂ aus der vorigen mittels Hydrazin, F. 91°. *α*-Methyl-*α*-oxybutyrolacton C₅H₈O₃, aus 3-Ketobutanol mit HCN u. Verseifung, Kp.₅ 105–106°; *p*-Nitrobenzoat, C₁₂H₁₁O₆N, mit *p*-Nitrobenzoylchlorid u. Pyridin, F. 162°. *α*-Methyl-*Δ*^α,*β*-butenolid (II), C₅H₈O₂, aus der vorigen über P₂O₅, Kp.₆ 75°. Keine Rk. mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin im Gegensatz zu I. (J. Amer. chem. Soc. 68, 2332–34. Nov. 1946. New York, Sterling-Winthrop Inst.) 178.681

Reynold C. Fuson, William E. Parham und Lester J. Reed, *Alkylierung von Malonsäureäthylester mit Essigsäurediäthoxymethylester*. Bei der Kondensation von Malonsäurediäthylester (I) mit Orthoameisensäureäthylester (II) in Ggw. von Essigsäureanhydrid (III) u. ZnCl₂ zu Äthoxymethylenmalonsäureäthylester (VI) nach CLAISEN unter Abspaltung von A. soll III zur Bindung von A. dienen. Nach POST u. ERICKSON (J. org. Chemistry 2. [1937.] 260; C. 1938. I. 1107) reagiert jedoch II mit III zu Essigsäurediäthoxymethylester (IV) u. kann dieser mit Acetessigsäureäthylester zu *α*-(Äthoxymethylen)-acetessigsäureäthylester kondensiert werden. Es ist also anzunehmen, daß in der CLAISEN-Rk. I durch IV zu Diäthoxymethylmalonsäurediäthylester (V) alkyliert werden kann, der unter Verlust von 1 Mol A. in VI übergeht. Es ergab sich, daß beim Erhitzen von IV mit I in Abwesenheit eines Katalysators tatsächlich V in 17% ig. Ausbeute entsteht. Kleine Mengen von ZnCl₂ erhöhen die Ausbeute beträchtlich. Das Reaktionsgemisch besteht dann aus V u. VI. Nimmt man an, daß sich VI aus V bildet so erreicht das Ausmaß der Diäthoxymethylierung 53% der Theorie. Die Abspaltung der Diäthoxymethylgruppe als Carboniumion wird durch die Anwesenheit der Äthoxygruppen an dem C-Atom erleichtert, das bei der Alkylierung die elektronaufnehmende Komponente ist. — V wurde auch bei der sorgfältigen Fraktionierung von nach der CLAISEN-Meth. bereitetem VI isoliert, was darauf hinweist, daß er dort intermediär entsteht. Ferner entstand er in 90% ig. Ausbeute bei der Anlagerung von 1 Mol. A. an VI in Ggw. von Na-Äthylat: C₂H₅OCH = C(CO₂C₂H₅)₂

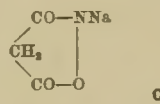
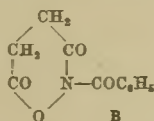
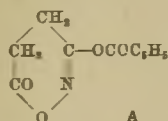
(VI) + C₂H₅OH \rightleftharpoons (C₂H₅O)₂CHCH(CO₂C₂H₅)₂ (V). Die Rk. wird beim Erhitzen mit ZnCl₂ umgekehrt. Doch ist unter diesen Bedingungen das Hauptprod. nicht VI, sondern 3,5-Di-carbäthoxy-6-äthoxy- α -pyron (VII). Da II als ein Spaltprod. von VII erkannt wurde, scheint die Bldg. von VII auf folgendem Wege vor sich zu gehen:



Wurde V mit ZnCl₂ in Ggw. von III erhitzt, so war VI das Hauptprodukt. Offenbar wird in diesem Falle der entstehende A. durch II gebunden u. damit die Bldg. von I u. somit von VII unterdrückt. Auf Grund dieser Beobachtung müßte die Ausbeute der CLAISEN-Meth. an VI durch einfaches Erhitzen des Reaktionsprod., ohne Entfernung des ZnCl₂, erhöht werden können (Zers. von V). Der Vers. bestätigte diese Vermutung.

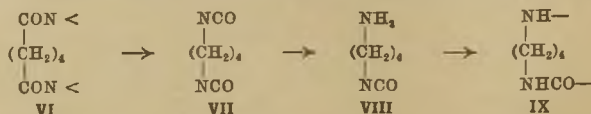
Versuche: Äquimol. Mischung von I u. IV wurde während 45 Min. auf 116° erhitzt, 4 Stdn. bei dieser Temp. gehalten u. das Reaktionsgemisch bei vermindertem Druck destilliert. Fraktion 1, Kp.₁₄₋₁₃ 69–92°, ist ein Gemisch aus I u. IV; Fraktion 2, bis zu 125° (7,5 mm) besteht hauptsächlich aus V; Fraktion 3, Kp.₁₂₆₋₁₂₉, ist reiner V, n_D²⁰ = 1,4220. — Aus 108 g VI (0,5 Mol), 5 ccm 10% ig. NaOH-Lsg. u. 41,4 g A. (0,9 Mol) durch Erwärmen auf 30–40°, Neutralisieren mit Essigsäure u. Dest. unter vermindertem Druck 90% ig. Ausbeute an V, Kp._{0,13} 88–89°. — Pyrolyse von V mit etwas ZnCl₂ (2½ Stdn. bei 95–125°, 2 Stdn. bei 125–130° im N₂-Strom) gibt ein Reaktionsgemisch aus VI u. VII, F. 94–96°. Aus den flüchtigen Anteilen wurden A. u. II isoliert (II wurde durch Überführung in *Trianilinomethan*, F. 137–138°, identifiziert). Pyrolyse von V mit ZnCl₂ u. III (2 Stdn. bei 150–160°) ergibt VI, Kp._{0,5} 109°, n_D²⁰ = 1,4602. — VI wird durch modifizierte CLAISEN-Meth. bereitet: 1000 g II, 1260 g III, 960 g I u. 0,5 g ZnCl₂ werden 2½ Stdn. auf 102–115°, 7 Stdn. auf 115–127°, 2 Stdn. auf 127–145° u. 2 Stdn. auf 145–155° erhitzt. Nach 8 Stdn. werden 250 g III u. 200 g II zugegeben. Dann wird gekühlt, filtriert u. unter vermindertem Druck destilliert. Neben I wurde VI in 63% ig. Ausbeute erhalten. (J. org. Chemistry 11. 194–98. März 1946. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Noyes Chemical Labor.) 320.694

Charles D. Hurd und Donald G. Botteron, *Hydroxamsäuren von aliphatischen Dicarbonsäuren*. Die Hydroxamsäuren von Malon-, Bernstein-, Adipin- u. Sebacinensäure werden hergestellt, ihre Na-Salze, die gewöhnlich Krystalllösungsm. enthalten, durch Umsetzung der Äthylester mit Hydroxylamin u. Na-Äthylat; aus den Na-Salzen mittels Cu-Acetat die Cu-Salze. Aus bernstein- u. adipinhydroxamsaurem Cu werden mit H₂S die freien Hydroxamsäuren wieder erhalten. Die Säuren bilden unlösl. NH₄-Salze. Beim Eindampfen der wss. Lsgg. von Malonhydroxamsäure erfolgt auch bei Zimmertemp. unter Entw. von tränenerregenden Dämpfen Zers. u. Bldg. von *Methylenisocyanat* (I), das dabei zu Formaldehyd hydrolysiert wird. — Behandlung von Suspensionen oder Lsgg. der Na-Salze mit Benzoylchlorid führt zu *Malonbenzoylhydroxamsäure* (CH₂[CONHOCOC₆H₅]₂) (II), *Adipin- u. Sebacinbenzoylhydroxamsäure*. Bei der Herst. von II müssen wasserfreie Bedingungen eingehalten werden; in wss. Lsg. entsteht *Dibenzoylhydroxamsäure* (XII), wobei offenbar zunächst Hydrolyse zu Hydroxylamin u. dann Benzoylierung dieser Verb. eintritt. — *Succinhydroxamsaures Na* erfährt bei der Behandlung mit Benzoylchlorid einen Ringschluß zu A oder B. Das freiwerdende Hydroxylamin liefert XII. Beim Erhitzen der



cycl. Verb. mit NaOH-Lsg. entsteht kein Carbanilid (III). — II wird durch alkal. Hydrolyse in der Kälte zu Benzoesäure u. Malonhydroxamsäure gespalten. Beim Kochen von Lsgg. von malonbenzoylhydroxamsaurem Na entsteht eine Fällung von III neben Diphenylharnstoff u. Na-Benzoat, anscheinend unter intermediärer Bldg. von *dibenzhydroxamsaurem Na* (IV). Die Entstehung von C (*Malonylhydroxylamin-Na*) ist wahrschein-

lich, konnte aber nicht nachgewiesen werden. — Beim Kochen einer wss. Lsg. von *adipinbenzoylhydroxamsäure Na* entsteht ein weißer Nd. eines festen, hochschm. (oberhalb 310°), in W. u. organ. Lösungsmitteln unlösl., in Phenol mäßig lösl. Prod. (X), das sich wie ein polymeres Amid verhält (im Filtrat wurde Na-Benzoat festgestellt) u. schwer hydrolysierbar ist. Mit HCl wird jedoch bei 150° neben etwas Benzoesäure *Putrescin* (V) gebildet, u. zwar in einer Menge, die 93% des vorhandenen N entspricht. Das Auftreten von V deutet



darauf hin, daß bei der Bldg. von IX eine Umlagerung an beiden Enden des Mol. vor sich geht, etwa unter Bldg. des hypothet. Zwischenprod. VI, dann des *Tetramethylenisocyanats* VII, woraus durch partielle Hydrolyse *4-Aminobutylisocyanat* (VIII) u. durch Polymerisation ein *Harnstoff* mit dem Grundmol. IX entstehen kann. Allerdings stimmt der N-Geh. eines solchen Harnstoffs (24,56%) mit dem tatsächlich gefundenen nicht überein (15,08%). — Eine ähnliche Substanz (XI) kann durch Umlagerung von *sebacinbenzoylhydroxamsäure Na* gewonnen werden. Das Prod. ist inhomogen; mit heißem A. kann ein Anteil extrahiert werden. Kräftige Hydrolyse liefert *1,8-Octandiamin* u. etwas Benzoesäure.

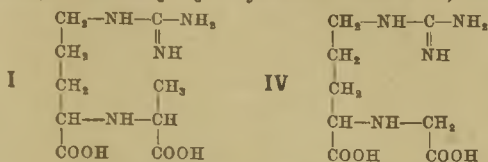
Versuche: Die hydroxamsäuren Na-Salze werden aus 1 Mol Ester, 2 oder mehr Mol Hydroxylamin u. 2 Mol Na-Äthylat in absol. A. hergestellt. Hieraus die freien Säuren mit HCl in Alkohol. — *Malonhydroxamsäure*, F. 155°; Cu-, NH₄-Salz. — *Malonbenzoylhydroxamsäure* (II), C₁₇H₁₄O₆N₂, F. 177—179°. Beim Erhitzen des Na-Salzes von II fällt symm. Diphenylharnstoff aus. — *Succinhydroxamsäure*, NH₄-Salz, F. 180—181°. — *O-Benzoylsuccinylhydroxylamin*, C₁₁H₉O₄N, aus A., F. 135—136°. — *Adipinhydroxamsäuremonohydrat*, C₈H₁₀O₄N₂·H₂O, aus A., F. 165—165,5°. — *Adipinbenzoylhydroxamsäure*, C₂₀H₂₀O₆N₂, aus A., F. 187°. — *Sebacinhydroxamsäuremonohydrat*, C₁₀H₂₀O₄N₂, aus A., F. 134—136°. — *Sebacinbenzoylhydroxamsäure*, C₂₄H₂₈O₆N₂, aus A., F. 162—163°. — X, aus 18,1 g adipinbenzoylhydroxamsäure Na in 190 ccm W. durch Erhitzen. — Substanz XI schw. zwischen 165 u. 220°. (J. org. Chemistry 11, 207—14. Mai 1946. Evanston Ill., Northwestern Univ., Chemical Lab.) 320.700

Alexander Galat und Shirley Mallin, Die Darstellung von ε-Aminocapronsäure. Ein einfaches Verf. zur Darst. von *ε-Aminocapronsäure* wurde in der Ammonolyse von *ε-Caprolactam* unter Druck aufgefunden, welches direkt zu freier reiner *ε-Aminosäure* in einem einzigen Schritt führt. 11,3 g *ε-Caprolactam* u. 55 ccm konz. NH₃ werden im Druckgefäß 5 Tage bei 80° gehalten, zur Trockne verdampft, mit 30 ccm Isopropanol behandelt, die gefällte *ε-Aminocapronsäure* (2,6 g) abfiltriert, F. 201—202°. Die Mutterlauge wird im Vakuum verdampft u. erneut in gleicher Weise behandelt. (J. Amer. chem. Soc. 68, 2729—30. D z. 1946. Yonkers, N. Y., Galat Chem. Development.) 178.836

Robert M. Herbst und E. Augustus Swart, Herstellung und Eigenschaften von Octopin und seinem Diastereoisomeren, Isooctopin. Das zuterst in Meeresorganismen gefundene *Octopin* der Formel I ist von AKASI (C. 1938. I. 1131; 1133 u. 1134) aus *l(+)-Argininmonohydrochlorid* (II) u. *α-Brompropionsäure* dargestellt worden. Dabei entsteht auch ein Diastereoisomeres, das *Isooctopin* (III). Das von KNOOP u. MARTIUS (C. 1940. I. 1694) durch katalyt. Hydrierung eines Gemisches von II u. Brenztraubensäure erhaltene Prod. wurde von ihnen auf Grund der Mitt. von AKASI für I gehalten. Die Nacharbeitung beider Verff. unter etwas abgeänderten Bedingungen hat aber gezeigt, daß die Angaben von AKASI ungenau sind u. infolgedessen KNOOP u. MARTIUS ihr Prod. fälschlich als I bezeichnet haben, während es in Wirklichkeit III gewesen ist. — Das von den Vff. über das Pikrat isolierte I weist die gleichen Eigg. auf wie das aus Meeresorganismen erhaltene I. — Ferner wurde aus II u. Chloressigsäure ein niedrigeres Homologes des I synthetisiert, das mit *Desmethyloctopin* (IV) bezeichnet wurde. — Von I, III u. IV wurden die spezif. Rotationen in saurer u. alkal. Lsg. gemessen u. graph. wiedergegeben. — Die Vff. sind der Meinung, daß der *α*-Propionsäurerest im I die *d*-Konfiguration, im III dagegen die *l*-Konfiguration besitzt u. daß daher dem I die *ld*- u. dem III die *ll*-Konfiguration zukommt.

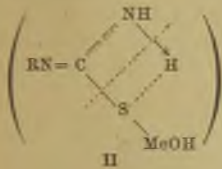
Versuche: *Octopin* (I), C₉H₁₈O₄N₄, durch 72std. Einw. von Ba(OH)₂ auf ein Gemisch von *l(+)-Argininmonohydrochlorid* (II) u. *dl-α-Brompropionsäure*, Krystalle aus verd. A., F. 262—263° Zers., [α]_D²⁵ = + 20° (Pikrat, F. 222—222,5° Zers.). — *Isooctopin* (III), C₉H₁₈O₄N₄, bei der vorigen Rk. oder durch 30std. Hydrierung eines Gemisches von II u. Brenztraubensäure in Ggw. von Pd-Oxyd u. Ba(OH)₂, glänzende Nadeln aus

verd. A.; F. 258—259° Zers., $[\alpha]_D^{25} = +25^\circ$ (Pikrat, F. 100—195°). Liefert bei der Oxydation mit Ba-Permanganat (ebenso wie I) CO₂, Acetaldehyd u. γ -Guanidinobuttersäure. — *Desmethyloclopin* (IV), C₈H₁₆O₄N₄, durch 4std. Kochen von II mit Monochloressigsäure in Ggw. von Na₂CO₃, Krystalle aus verd. A., F. 281—282° Zersetzung.



(J. org. Chemistry 11, 368—77, Juli 1946. New York, N. Y., William H. Nichols Labor., New York, Univ.) 132.879

Ramchandra Sahasrabudhey und Hans Krall, *Phenylthioharnstoffe. Beitrag zur Untersuchung der Triade — N·C·S —*. XIV. Mitt. *Mechanismus der Desulfurierung*. (XIII. vgl. C. 1945. I. 1247.) Die Deutung der Desulfurierung der *Thioharnstoffe* (I) von WEITH (Ber. dtsh. chem. Ges. 7, [1874.] 10) bzw. DIXON (J. chem. Soc. [London] 55, [1889.] 618; 63, [1893.] 318) stimmt mit den jetzt bekannten Tatsachen nicht mehr überein. Vff. stellen eine neue Theorie des Mechanismus der Desulfurierung von I auf. Danach führen Metallsalze schwacher Säuren, die leicht hydrolysiert werden, eine Desulfurierung herbei. Die so entstandenen Metalloxyde bilden mit I Molekülverb., bei denen die I in der tautomeren Form R·NH·C(SH) = NH reagieren u. das Me(OH)₂ an das S-Atom gelagert wird. Wenn im Me(OH)₂ die Bindung zwischen Metall u. OH locker ist (Pb, Hg, Cu), tritt aus dem Komplex W. aus unter Bldg. von Verb. vom Typ RN:C(NH₂)S·MeOH. Findet jetzt eine erneute Protonenwanderung vom NH₂ zum S statt, so entsteht (Formel II) durch Spengung der Bindung C—S ein Carboimid u. Me(OH)SH → MeS + H₂O. Die Protonenbeweglichkeit am NH₂ kann gehemmt werden durch Salzbldg. oder durch benachbarte, stark protonaffine Radikale. In Übereinstimmung damit findet in stark saurer Lsg. bzw. bei Dialkylthioharnstoffen keine Desulfurierung statt. (J. Indian. chem. Soc. 21, 63—66, Febr. 1944. Agra, Agra Coll.) 218.1176



Ramchandra Sahasrabudhey und Hans Krall, *Phenylthioharnstoffe. Beitrag zur Untersuchung der Triade — N·C·S —*. XV. Mitt. *Einwirkung von Kupferacetat auf Phenylthioharnstoff*. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Während Cu-Sulfat u. -Chlorid unabhängig von Reaktionstemp., Verdünnung oder p_H der Lsg. stets *Phenylthioharnstoff* (I) zu HECTORS Base C₁₄H₁₂N₄S oxydieren u. dabei selbst als einwertige Salze Komplexverb. mit unangegriffenem I bilden, beobachtet man mit Cu-Acetat bei höherer Temp. (sd. Lsgg.) diese Oxydation u. die Desulfurierung zu Phenylcyanamid gleichzeitig, selbst wenn die Lsg. freie Essigsäure enthält. Vff. erklären das Auftreten der Desulfurierungsrk. mit der auch in schwach essigsauren, sd. Lsgg. merklichen Hydrolyse des Cu-Acetats. Die Bldg. von prozentual sehr viel HECTORscher Base macht die Zers. des Cu(I)-Komplexes u. Weiterred. des Cu⁺ zu Cu wahrscheinlich. (J. Indian. chem. Soc. 21, 67—70, Febr. 1944.) 218.1176

Bernard L. Zenitz und Walter H. Hartung, *Aminoalkohole*. XVI. Mitt. *Phenylhalogenierte Propadrine*. Um zu kernhalogenierten Propadrinen zu gelangen, wurden zunächst kernhalogenierte Propiophenone der Formel X·C₆H₄·CO·CH₂·CH₃ hergestellt. Man erhält die o- u. m-Verb. durch Nitrierung von Propiophenon, Red. der Nitroketone zu Aminoketonen u. Ersatz der NH₂-Gruppe durch Halogen. Die p-Verb. dagegen werden am besten durch Umsetzung von Propionylchlorid mit p-Halogenbenzol gewonnen. — Bei der Einw. von Butylnitrit auf die Halogenpropiophenone entstehen Halogenisonitrosopropiophenone der Formel X·C₆H₄·CO·C(NOH)·CH₃. Von diesen lassen sich die Fluorverb. sowie die m- u. p-Chlorverb. katalyt. zu den entsprechenden Halogenpropadrinen der Formel X·C₆H₄·CH(OH)·CH(NH₂)·CH₃ reduzieren, die als Hydrochloride isoliert werden. Bei den Bromverb. aber sowie bei der o-Chlorverb. wird gleichzeitig das Halogen eliminiert. Es bildet sich in diesem Falle Propadrin selbst. — Hinsichtlich der pharmakol. Eig. der kernhalogenierten Propadrine ist zu bemerken, daß nur die o-Fluorverb. gesteigerte Aktivität besitzt. Bei der p-Fluorverb. ist die Wrkg. sogar geringer als beim halogenfreien Propadrin.

Versuche: *o-Nitropropiophenon*, durch Eintragen von Propiophenon in rauchende HNO₂ unter Kühlung, Kp.₂₋₃ 152—155° (Semicarbazon, F. 183—184°); *m-Nitropropiophenon*, bei der vorigen Rk., F. 98—99° (Semicarbazon, F. 188—189°). — *o-Aminopropiophenonhydrochlorid*, durch katalyt. Hydrierung der Nitroverb. in Ggw. von Bzl., F. 184

bei nicht katalysierten Transaminierungsrrkk. *in vitro* unbeteiligt ist. Der isolierte Benzaldehyd enthielt nur eine Spur D, während das erhaltene Alanin ca. 2 Atome D aufgenommen hatte, u. zwar am α - u. β -C-Atom. Es wurde identifiziert als α -Phenylureidopropionsäure u. als 3-Phenyl-5-methylhydantoin. Die Tatsache, daß in der α -Stellung des Alanins nur ungefähr $\frac{1}{2}$ Atom D gefunden wurde, anstatt, wie angenommen, ein ganzes, ist vermutlich dem Unterschied in der relativen Reaktionsfähigkeit von Protonen u. Deuteronen zuzuschreiben. Durch Austausch von H durch D in der α -Stellung mittels schwerem W. wurde α -Deutero- α -aminophenylelessigsäure dargestellt u. dabei gefunden, daß dieser Austausch katalyt. stark beeinflußt werden kann. H-Ionen wirken nur schwach, dagegen wird die Austauschrrk. stark durch OH-Ionen begünstigt. Die Ergebnisse der Transaminierung in Lsgg. mit schwerem W. konnten durch entsprechende Verss. mit α -Deutero- α -aminophenylelessigsäure in gewöhnlichem W. bestätigt werden. Der Mechanismus der Transaminierungsrrk. *in vitro* verläuft über die Decarboxylierung eines den SCHIFFSchen Basen ähnlichen Zwischenprod. unter Verschiebung der Doppelbindung u. Addition eines Protons aus dem Medium an das Carbeniumion. Während der Transaminierung in schwerem W. tritt D in die Methylgruppe des Alanins ein, also an das β -C-Atom. Diese Beobachtung läßt sich erklären durch die Annahme von Tautomerie bei der als Zwischenprod. entstehenden SCHIFFSchen Base. Bei der Oxydation von Alanin mit Silberoxyd in schwerem W. erscheint D in der Methylgruppe der entstandenen Essigsäure. Die H-Atome in der Methylgruppe des Silberacetats tauschen sich gegen D-Atome aus, wenn das Salz mit D enthaltendem W. behandelt wird.

Versuche: Rk. zwischen α -Aminophenylelessigsäure (I) u. Brenztraubensäure (II) in Lsgg. von schwerem W. durch Kochen von I, II u. W. (ungefähr 3,5 Atom-% D) 3 Stdn., Abdestillieren des Benzaldehyds u. Extraktion des Destillats mit Chloroform. Verwandlung des Benzaldehyds in das Phenylhydrazon, F. 155,5—157°. Aus der wss. Reaktionsmischung Alanin. Verwandlung desselben in α -Phenylureidopropionsäure durch Behandlung mit Phenylisocyanat in alkal. Lsg., aus 50%ig. A., F. 162,5—163° Zers.; Umwandlung der Säure in 3-Phenyl-5-methylhydantoin (III) durch Kochen mit 12%ig. HCl, F. 169—170°, aus 30%ig. Alkohol. — Entfernung von D aus der 5-Stellung des Hydantoins durch Behandlung der Suspension von III in W. mit konz. KOH-Lsg.; Ansäuern mit konz. HCl, wobei teilweise Umwandlung in Hydantoinensäure eintrat, u. Unters. auf Isotope. Die Isotopenanalysen wurden nach der Meth. von KESTON, RITTENBERG u. SCHOENHEIMER (J. biol. Chemistry 122, [1937.] 227; C. 1938. I. 3504) ausgeführt. Die Ergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. — Verwendung verschied. Derivo. zur Best. der Isotopenverteilung in den verschied. Reaktionsprodukten. Benzaldehyd wurde der CANNIZZARO-Rk. unterworfen. Entfernung des Benzylalkohols durch Extraktion mit Ae. u. Isolierung als 3,5-Dinitrobenzoat, F. 112—114°. Die beim Ansäuern der Reaktionsmischung erhaltene Benzoesäure wurde umkryst., F. 122—123°. Alanin wurde durch 2maliges Umkrystallisieren aus wss. Lsg. nach Zugabe von A. analysenrein erhalten. Ein Teil hiervon wurde mit Silberoxyd zu Essigsäure oxydiert. Abtrennung des überschüssigen Ag₂O u. Silbers durch Heißfiltration, Ansäuern mit Phosphorsäure u. quantitatives Überdestillieren der Essigsäure. Alkalisierung gegen Phenolphthalein mit KOH u. Verdampfen zur Trockne. Umwandlung des K-Acetats in p-Nitrobenzylacetat, F. 79—80°, durch Umsetzung mit p-Nitrobenzylbromid. Die Ergebnisse der Isotopenanalysen nach dieser modifizierten Meth. sind in einer Tabelle verzeichnet. — Oxydation von Alanin in Lsgg. von schwerem Wasser. Eine Lsg. von Alanin in schwerem W. wurde mit Ag₂O oxydiert. Die Isotopenanalyse des W. ergab nach Beendigung der Rk. (Essigsäure als p-Nitrobenzylacetat) folgende Werte: W. 3,33 Atom-% D, p-Nitrobenzylacetat 0,126 Atom-% D, äquivalent dem Austausch von 0,34 Atom H. — Austausch mit Silberacetat in schwerem Wasser. Erwärmen einer Lsg. von 3 g Silberacetat in 150 ccm schwerem W. 6,5 Stdn. auf dem kochenden Wasserbad. Nach dem Filtrieren der heißen Lsg. wurde die Essigsäure als K-Acetat isoliert u. in den p-Nitrobenzylester verwandelt. Ergebnis der Isotopenanalyse: W. 3,44 Atom-% D, p-Nitrobenzylacetat 0,346 Atom-% D, äquivalent dem Austausch von 0,90 Atom H in der Methylgruppe der Essigsäure. — Darst. von α -Deutero- α -aminophenylelessigsäure. Die Einführung von D durch Austausch des α -H-Atoms der Aminophenylelessigsäure wurde unter einer Vielzahl von Bedingungen studiert, die tabellar. zusammengestellt sind. Die erhaltenen Prodd. wurden mit großer Sorgfalt gereinigt u. ihre Reinheit durch Mikro-KJELDAHL-Analysen bestätigt. Zur Best. der Stellung des D in der Aminosäure wurde ein Teil mit Silberoxyd oxydiert. Die beim Ansäuern der Reaktionsmischung durch Extraktion mit Ae. isolierte Benzoesäure wurde nach entsprechender Reinigung der Isotopenanalyse unterworfen. Der Isotopgeh. von 0,009 Atom-% D war zu vernachlässigen. — Rkk. zwischen α -Deutero- α -aminophenylelessigsäure u. Brenztraubensäure in gewöhnlichem Wasser. Die Transaminierungsrrk. wurden in Analogie zu vorst. Verss. ausgeführt in Ggw. von gewöhnlichem Wasser. Der Benzaldehyd wurde der CANNIZZARO-Rk. unterworfen u. die

Reaktionsprodd. wie beschrieben isoliert. Alanin konnte als solches isoliert werden. Die Abwesenheit von D in dieser Verb. vereinfachte die Analyse. (J. org. Chemistry 8. 380 bis 389. Juli 1943. New York, N. Y., Univ., William H. Nichols Labor. and Dep. of Biol. Chem. u. Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons.) 170.1619

N. B. Parekh und R. C. Shah, Aluminiumchlorid—ein neues Reagens zur Kondensation von β -Ketoestern mit Phenolen. 7. Mitt. Die Kondensation von 4-Nitroresorcin mit Acetessigester. Bei Kondensation von 4-Nitroresorcin (I) mit Acetessigester in Ggw. von AlCl_3 entsteht 4-Methyl-5-oxy-6-nitrocumarin (II), seine Struktur wird durch Abbau zu den entsprechenden Mono- bzw. Dimethoxyzimtsäuren sowie durch analyt. Rkk. (intensive Violettfärbung mit FeCl_3 ; in Alkali mit gelber Farbe ohne Fluoreszenz lösl.) bewiesen. Die Entstehung von II zeigt, daß unter diesen experimentellen Bedingungen das durch die OH- u. NO_2 -Gruppe bedingte Chelat zu einer Festlegung der Doppelbindungen führt, wodurch eine der KEKULÉschen Formen stabilisiert wird.

Versuche: II, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$, aus heißem W., dem ein Tropfen konz. HCl zugesetzt wurde, feine, glänzende Nadeln, F. 209—210°; in Alkoholen, Bzl., Chlf. u. 10% ig. NaOH wenig, in Aceton u. Essigsäure etwas mehr löslich. Methyl ester des II, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$, aus heißem W. Büschel dünner Nadeln, F. 132—133°. — Umsetzung von II mit Dimethylsulfat in Aceton u. 10% ig. Alkali führt zur 6-Oxy-2-methoxy-5-nitro- β -methylzimtsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$, aus heißem W., dem ein Tropfen konz. HCl zugesetzt wurde, Krystalle vom F. 162—163° Zers.; mit alkoh. FeCl_3 -Lsg. Violettfärbung, in NaHCO_3 -Lsg. wird es unter Aufschäumen gelöst. — Wird II mit einem Überschuß an Dimethylsulfat u. 20% ig. Alkali auf dem Wasserbad zur Rk. gebracht, so entsteht 2,6-Dimethoxy-5-nitro- β -methylzimtsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$, aus heißem W. Krystalle vom F. 206—208°; Bromwasser u. KMnO_4 -Lsg. werden entfärbt, mit FeCl_3 findet keine Rk. statt. (J. Indian chem. Soc. 19. 339—42. Aug. 1942. Bombay, Royal Inst. of Sci., Dep. of Organic Chem.) 148.1898

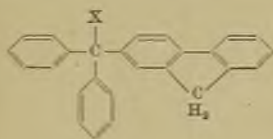
T. R. Lewis jr., F. R. Butler und A. E. Martell, Kondensation von Amidien mit Carbonylverbindungen: Kondensationsprodukte aus Benzylcarbamid und aromatischen Aldehyden. Von MARTELL u. HERBST (C. 1942. II. 1780) wurde vor einiger Zeit gezeigt, daß gewisse Carbonylverbb. im erhitzten Zustand mit Benzylcarbamaten in Rk. treten. In Fortsetzung dieser Arbeit ist neuerdings festgestellt worden, daß 2 Mol Benzylcarbamid u. 1 Mol Zimt- bzw. Hydrozimt-, 2-Nitrobenz-, 4-Nitrobenz-, 3-Nitrosalicyl-, 5-Nitrosalicyl- u. 4-Oxybenzaldehyd hochschm., feste, kryst., in A. u. Äthylacetat völlig, in Toluol u. Bzl. weniger lösl. u. in W. u. PAe. unlösl. Kondensationsprodd. liefern; wobei mit Ausnahme des letzteren Aldehyds durchweg gute Ausbeuten erzielt werden. Die Rk. verläuft z. B. im Falle der Verwendung von 4-Nitrobenzaldehyd nach der Gleichung: $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{NCOOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 = \text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{NH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Keine Kondensationsprodd. werden mit Salicylaldehyd u. Vanillin erhalten. Vff. erklären diese Tatsache, daß Oxyaldehyde geringe oder keine Ausbeuten erzielen lassen, damit, daß zwischen der Hydroxyl- u. der Carbonylgruppe Ringbildg. stattfindet.

Versuche: Für die Verss. wurde ein nach MARTELL u. HERBST (l. c.) hergestelltes Benzylcarbamid verwendet. In jedem Falle wurden die Reaktionsteilnehmer im Verhältnis von 2 Mol Benzylcarbamid zu 1,05 Mol Aldehyd im Vakuum auf dem Dampfbad bis zur Verfestigung erhitzt. Die aus Benzylcarbamid u. dem betreffenden Aldehyd erhaltenen Kondensationsprodd. sind im Folgenden aufgeführt: *N,N'*-Dicarbobenzozy-cinnamylidendiamin, aus Zimtaldehyd, Ausbeute 23%, Krystalle aus Bzl., F. 187°. — *N,N'*-Dicarbobenzozyhydrocinnamylidendiamin, aus Hydrozimaldehyd, Ausbeute 64%, Krystalle aus Bzl., F. 165°. — *N,N'*-Dicarbobenzozy-2-nitrobenzylidendiamin, aus 2-Nitrobenzaldehyd, Ausbeute 58%, Krystalle aus Bzl. oder Toluol, F. 167,5°. — *N,N'*-Dicarbobenzozy-4-nitrobenzylidendiamin, aus 4-Nitrobenzaldehyd, Ausbeute 54%, Krystalle aus Bzl. u. Toluol, F. 197°. — *N,N'*-Dicarbobenzozy-3-nitrosalicylidendiamin, aus 3-Nitrosalicylaldehyd, Ausbeute 91%, Reinigung erfolgt durch Extraktion mit heißem Toluol F. 169°. — *N,N'*-Dicarbobenzozy-5-nitrosalicylidendiamin, aus 5-Nitrosalicylaldehyd, Ausbeute 35%, Krystalle aus Äthylacetat + PAe., F. 139°. — *N,N'*-Dicarbobenzozy-4-oxybenzylidendiamin, aus 4-Oxybenzaldehyd, Ausbeute 0,5%, F. 171°. (J. org. Chemistry 10. 145—48. März 1945. Worcester, Mass., Polytechnic Inst.) 372.1898

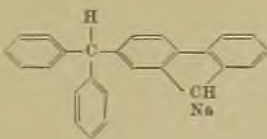
Paul E. Fanta, Die Ullmannsynthese von Diarylen. Übersicht über die Darst. von Diarylen RR' durch Kondensation von 2 Mol eines arom. Halogenids $\text{RX} + \text{R}'\text{X}$ in Ggw. von Cu nach ULLMANN (Ber. dtsh. chem. Ges. 34. [1901.] 2174; Liebigs Ann. Chem. 332. [1904.] 38). 246 Literaturzitate. (Chem. Reviews 33. 139—97. Febr. 1946. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester.) 101.2368

W. E. Bachmann, Roger Hoffman und Frederick Whitehead, Der Dissoziationsgrad von Pentaaryläthanen. Vff. untersuchten systemat. eine Reihe von Pentaaryläthanen, um

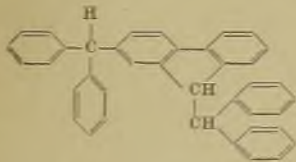
den Einfl. verschied. Arylgruppen auf den Dissoziationsgrad in freie Radikale zu studieren. Die Best. der Dissoziationskonstanten von Pentaaryläthanen, die jeweils 4 Phenylgruppen u. eine andere Arylgruppe enthalten, ermöglicht einen Vgl. des Einfl. verschied. Arylgruppen (BACHMANN u. OSBORN, C. 1940. I. 3770). Es wurden 18 neue Pentaaryläthane synthetisiert u. ihre Dissoziationskonstanten mit der Jodrk. gemessen. In 5 dieser Verb. war die Arylgruppe an das Triarylmethyl-C-Atom (C₁) gebunden, in den übrigen 13 an das Diarylmethyl-C-Atom (C₂). Die entsprechenden Pentaaryläthane, ihre Dissoziationskonstanten u. Halbwertszeiten bei der Jodrk. sind in 2 Tabellen zusammengestellt. Die entscheidende Rolle für die Zunahme des Dissoziationsgrades scheint der ster. Effekt zu spielen, denn die Dissoziationskonstanten sind größer bei denjenigen Pentaaryläthanen, die Gruppen in o-Stellung enthalten, u. kleiner bei den entsprechenden mit m- u. p-ständigen Gruppen. Die α -Naphthylgruppe ist wirksamer als die β -Naphthylgruppe, ebenso bewirkt die p-Biphenylgruppe eine stärkere Erhöhung des Dissoziationsgrades als die m-Biphenylgruppe. — Für 2 Pentaaryläthane, 1.1.2.2-Tetra-phenyl-1-[9-phenanthryl]-äthan (IV) u. 1.1.1.2-Tetra-phenyl-2-[1-phenanthryl]-äthan (VI), wurde die Aktivierungswärme für den Dissoziationsprozeß gemessen. Sie beträgt für IV 27,2 kcal u. für VI 26,8 kcal. — Die Darst. der Pentaaryläthane erfolgte durch Umsetzung von Triarylmethyl-Na mit Diarylmethylbromid (BACHMANN u. WISELOGLE, C. 1937. I. 4930). Die Meth. versagte bei der Darst. von 1.1.2.2-Tetra-phenyl-1-[2-fluorenyl]-äthan (V). Aus Diphenyl-2-fluorenylchlormethan (XIX) u. Na-Amalgam wurde XXI statt XX erhalten. Es tritt hierbei ein Austausch zwischen dem Na u. einem der sauren H-Atome in der 9-Stellung der Fluorengruppe ein. Das Umsetzungsprod. von XXI u. Diphenylmethylbromid muß 2.9-Dibenzhydrylfluoren (XXIII) sein. Dieses besitzt nicht die charakterist. Eigg. der Pentaaryläthane (z. B. Spaltung durch HJ in kochender Essigsäure u. Farbigerwerden in heißem Benzoesäureäthylester). — V wurde erhalten durch Behandlung einer Mischung von Diphenyl-2-fluorenylchlormethan u. Diphenylmethylbromid mit Hg. Bei dieser Rk. fängt das zunächst gebildete Diphenyl-2-fluorenylmethyl-Radikal das Diphenylmethyl-Radikal ab, das durch Einw. von Quecksilber auf Diphenylmethylbromid entsteht. Nach dieser Meth. wurde eine Reihe anderer Pentaaryläthane dargestellt. o-Phenyldiphenylbrommethan (XXIV) wurde in farblosen Krystallen erhalten, die bei Zimmertemp. HBr verlieren u. in 9-Phenylfluoren (XXV) übergehen.



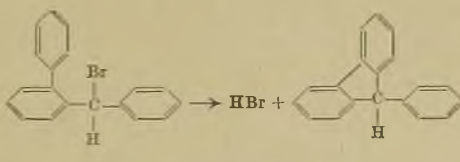
XIX X = Cl
XX X = Na



XXI



XXIII



XXIV

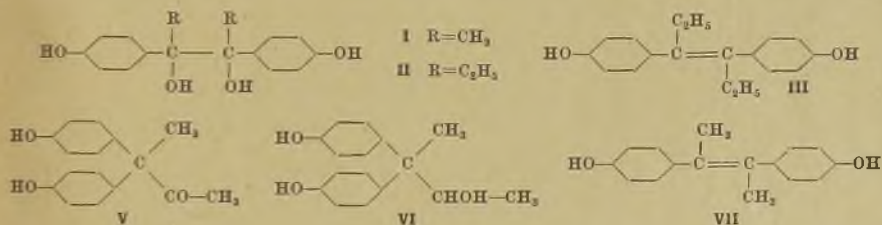
XXV

Versuche: 1.1.2.2-Tetra-phenyl-1-[1-phenanthryl]-äthan (I), C₄₀H₃₀, durch Schütteln einer Mischung von Diphenyl-1-phenanthrylchlormethan u. Diphenylbrommethan mit Quecksilber in Ae./Bzl. in einem verschlossenen Meßzylinder unter Stickstoff, Krystalle, F. 123—134° in Luft u. 125—135° im Vakuum aus Bzl./Aceton; Ausbeute 80%. — 1.1.2.2-Tetra-phenyl-1-[2-phenanthryl]-äthan (II), C₄₀H₃₀, durch Umsetzung von Diphenyl-2-phenanthrylmethyl-Na mit Diphenylbrommethan, Würfel aus Aceton/Pae., F. 167 bis 188° (Luft) u. 190—202° (N₂); Ausbeute 59%. — 1.1.2.2-Tetra-phenyl-1-[3-phenanthryl]-äthan (III), C₄₀H₃₀, analog vorst. Verb., aus Aceton kleine Würfel, F. 183—188° (Luft) u. 196—198° (N₂); Ausbeute 71%. — 1.1.2.2-Tetra-phenyl-1-[9-phenanthryl]-äthan (IV), C₄₀H₃₀, Schütteln einer Lsg. des Methyläthers von Diphenyl-9-phenanthrylcarbinol in trockenem Ae./Bzl. mit 45% ig. Na-Amalgam 24 Stdn. u. Zugabe von Diphenylbrommethan in Bzl. zur eiskalten, tiefgrünen Lsg. des gebildeten Diphenyl-9-phenanthrylmethyl-Na, wobei die Farbe sofort verschwand, aus Bzl./absol. A. Krystalle, F. 149—152° (Luft) u. 152—155° (N₂); Ausbeute 42%. — Diphenyl-2-fluorenylcarbinol, C₂₆H₂₀O, durch Zufügen von 2-Benzoylfluoren in Bzl./Ae. zu einer GRIGNARD-Lsg. von

Brombenzol in Ae. u. 2std. Kochen, aus PAe. Nadeln, F. 143—144°; Ausbeute 78%. — *Methyläther*, C₂₇H₂₂O, aus dem Carbinol in Methanol u. 2std. Erhitzen nach Zugabe von 3 Tropfen konz. H₂SO₄, aus Aceton/Methanol farblose Nadeln, F. 108—109°; Ausbeute 93%. — *Äthyläther*, C₂₈H₂₄O, analog vorst. Verb., aus A. feine Nadeln, F. 115°; Ausbeute 83%. — *Diphenyl-2-fluorenylchlormethan* (XIX), C₁₆H₉Cl, durch 2std. Erhitzen von Diphenyl-2-fluorenylcarbinol, Acetylchlorid u. Bzl.; Ausbeute 76%; oder durch Einleiten von trockenem HCl in eine Lsg. von Carbinol in Bzl. u. Zugabe von CaCl₂ unter Kühlung; Ausbeute 67%; aus PAe. flache Prismen, F. 114—115°. — *Diphenyl-2-fluorenylmethylperoxyd*, C₅₂H₃₈O₂, durch Schütteln von XIX u. Quecksilber in trockenem Bzl. 4 Tage in einer N₂-Atmosphäre; der Luft ausgesetzt, wird die tiefrote Radikallsg. farblos u. scheidet Kristalle des Peroxyds ab, aus CS₂/PAe. F. 172—173°. — *1.1.2.2-Tetraphenyl-1-[2-fluorenyl]-äthan* (V), C₃₉H₃₀, durch 4tägiges Schütteln von XIX, Diphenylbrommethan u. Quecksilber in trockenem Ae./Bzl. in einer N₂-Atmosphäre, aus Aceton/PAe. Würfel, F. 168—176° (Luft) u. 187—190° (N₂); Ausbeute 80%. Strukturbeweis von V durch Spaltung mit HJ in *Diphenyl-2-fluorenylmethan* u. Diphenylmethan. — *2-Benzhydryl-9-methylfluoren* (XXII), C₂₇H₂₂, aus 9-Methylfluoren, AlCl₃ u. Benzoylchlorid in CS₂, Hydrolyse mit verd. HCl, das erhaltene *2-Benzoyl-9-methylfluoren* mit GRIGNARD-Lsg. aus Brombenzol behandelt u. das Reaktionsprod. mit Jod u. rotem Phosphor in verd. Essigsäure 3 Stdn. erhitzt, mit verd. Na-Bisulfit-Lsg. gefällt, oder aus *Diphenyl-2-fluorenylcarbinolmethyläther* durch Überführung in das Na-Deriv. XXI u. Zugabe von Methyljodid, aus A. oder A./Ae. feine Nadeln, F. 119—120°. — Die Verb. aus Diphenyl-2-fluorenylchlormethan, 45%ig. Na-Amalgam in Bzl./Ae. u. Diphenylbrommethan (aus A./Aceton Kristalle vom F. 185—192°) zeigte nicht die charakterist. Eig. der Pentaerylthane; wahrscheinlich liegt *2,9-Dibenzhydrylfluoren* (XXIII) vor. — *1.1.2.2-Tetraphenyl-2-[1-phenanthryl]-äthan* (VI), C₄₆H₃₀, aus Phenyl-1-phenanthrylcarbinol u. Acetylbromid durch 1std. Erhitzen über das *Phenyl-1-phenanthrylbrommethan* (F. 120—121°) u. dessen Behandlung mit Triphenylmethyl-Na, aus Aceton/A. Kristalle, F. 174—180° (Luft), 178—182° (N₂). — *1.1.1.2-Tetraphenyl-2-[2-phenanthryl]-äthan* (VII), C₄₀H₃₀, durch Schütteln von Phenyl-2-phenanthrylbrommethan, Triphenylchlormethan u. Quecksilber in Ae./Bzl. 36 Stdn., F. 145—155° (Luft) u. 153—157° (N₂). — *1.1.1.2-Tetraphenyl-2-[3-phenanthryl]-äthan* (VIII), C₄₀H₃₀, aus Triphenylmethyl-Na u. Phenyl-3-phenanthrylbrommethan, aus Aceton/Bzl./PAe. F. 162—174° (Luft) u. 174—178° (N₂). — *Phenyl-β-naphthylbrommethan*, C₁₇H₁₃Br, aus β-Naphthaldehyd u. einer GRIGNARD-Lsg. aus Brombenzol in Bzl. unter Erhitzen, Hydrolyse mit eisalter NH₄Cl-Lsg., wobei *Phenyl-β-naphthylcarbinol* (aus PAe., F. 82—83°) entsteht, u. Behandlung des Carbinols mit Acetylbromid in Bzl., aus PAe. Kristalle, F. 74—75°. — *1.1.1.2-Tetraphenyl-2-[β-naphthyl]-äthan* (IX), C₃₆H₂₈, durch Umsetzung von Phenyl-β-naphthylbrommethan mit Triphenylmethyl-Na, aus absol. A. feine Kristalle, F. 157—168° (Luft) u. 177—181° (N₂). — *o-Fluordiphenylbrommethan*, C₁₃H₁₀BrF, durch Einw. einer Al-Isopropylat-Lsg. auf o-Fluorbenzophenon u. Umsetzung des entstandenen *o-Fluorbenzhydrols* (aus heißem PAe. Würfel vom F. 41—42°) mit Acetylbromid, Fl., Kp.₁₇ 172—178°. — *1.1.1.2-Tetraphenyl-2-[o-fluorphenyl]-äthan* (X), C₃₂H₂₅F, aus vorst. Verb. u. Triphenylmethyl-Na, aus Bzl./PAe. Kristalle, F. 138—144° (Luft) u. 146—147° (N₂). — *m-Fluordiphenylbrommethan*, C₁₃H₁₀BrF, durch Zufügen von Benzaldehyd zu einer eisalten GRIGNARD-Lsg. aus m-Fluorbrombenzol in Ae., Hydrolyse mit Eis/NH₄Cl-Lsg., wobei *m-Fluorbenzhydrol* als viscose Fl. (Kp.₁₆ 178—179°, F. 26—27°) entsteht, u. Umsetzung des Carbinols mit Acetylbromid, Fl., Kp.₂₂ 192—193°. — *1.1.1.2-Tetraphenyl-2-[m-fluorphenyl]-äthan* (XI), C₃₂H₂₅F, aus vorst. Verb. mit Triphenylmethyl-Na, aus Bzl./PAe. F. 149—153° (Luft) u. 168—170° (N₂). — *p-Fluordiphenylbrommethan*, C₁₃H₁₀BrF, über das p-Fluorbenzhydrol (Kp.₁₆ 175—178°) durch Umsetzung mit Acetylbromid, Kp.₁₄ 176—178°. — *1.1.1.2-Tetraphenyl-2-[p-fluorphenyl]-äthan* (XII), C₃₂H₂₅F, analog, F. 150—155° (Luft) u. 156—157,5° (N₂). — *1.1.1.2-Tetraphenyl-2-[o-tolyl]-äthan* (XIII), C₃₃H₂₈, aus o-Tolylphenylcarbinol in Bzl. u. Acetylbromid durch 1std. Erhitzen u. Zugabe von Triphenylmethyl-Na, aus Bzl./PAe. F. 139—147° (Luft) u. 170—171° (Vakuum). — *1.1.1.2-Tetraphenyl-2-[m-tolyl]-äthan* (XIV), C₃₃H₂₈, aus m-Tolylphenylcarbinol analog, aus Bzl./PAe., F. 149—157° (Luft) u. 157—159° (Vakuum). — *1.1.1.2-Tetraphenyl-2-[o-anisyl]-äthan* (XV), C₃₃H₂₈O, aus o-Methoxybenzhydrol über das Bromid u. Umsetzung mit Triphenylmethyl-Na, Blättchen, F. 141—152° (Luft) u. 165—166° (N₂). — *1.1.1.2-Tetraphenyl-2-[m-anisyl]-äthan* (XVI), C₃₃H₂₈O, aus m-Methoxybenzhydrol, analog, Kristalle aus Bzl./PAe., F. 139—142,5° (Luft) u. 144—144,5° (Vakuum). — *1.1.1.2-Tetraphenyl-2-[m-biphenyl]-äthan* (XVII), C₃₃H₃₀, ausgehend vom m-Nitranilin über m-Nitrobiphenyl, m-Aminobiphenyl, m-Jodbiphenyl über das m-Phenylbenzhydrol (F. 78,5—79°; Literatur F. 81°) aus Bzl./PAe., F. 146—153° (Luft) u. 168—169° (Vakuum). — *1.1.1.2-Tetraphenyl-2-[o-biphenyl]-äthan* (XVIII), C₃₈H₃₀, aus o-Phenylbenzhydrol, über das Bromid (F. 83—84°),

das sofort HBr unter Verwandlung in 9-Phenylfluoren (F. 145°) verliert; daher sofortige Umsetzung des Bromids mit Triphenylmethyl-Na, aus Bzl./PAe. kleine Blättchen, F. 167—173° (Luft) u. 175—178° (Vakuum). — Der Dissoziationsgrad der Pentaaryl-äthane wurde in *o*-Dichlorbenzol bei 80° nach der Meth. von BACHMANN u. OSBORN (l. c.) bestimmt. (J. org. Chemistry 8. 320—29. Juli 1943. Ann Arbor, Mich., Michigan, Univ., Chem. Labor.) 170.2390

Erich Adler, Hans v. Euler und Gert Gle, *Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf phenolische Pinakone und Pinakoline. Synthese östrogenen Verbindungen.* Bei einer früheren Arbeit wurden von den Vff. die bereits bekannten Pinakone I u. II erhalten (vgl. V. EULER, ADLER u. CASPERSSON, C. 1943, II. 20). Es wurde jetzt die Überführung in synthet. Östrogene nach Art des *Diäthylstilböstrols* (III) (vgl. DODDS, GOLBERG, LAWSON u. ROBINSON, C. 1939. I. 1887) u. seines Hydrierungsprod., des *Hexöstrols* (IV) versucht. Die Red. wurde mit HJ + rotem Phosphor durchgeführt, nachdem die Behandlung mit Na + A. oder mit H₂ auf katalyt. Wege erfolglos war. I lieferte bei der Red. neben Phenol 3 Reaktionsprod. (A, B, C), bei denen die Zahl der C-Atome erhalten war. Bei den Verb. A u. C handelt es sich um die Meso- u. Racemform des *4,4'-Dioxy-β,γ-diphenylbutans*. Die Konst. von B mit dem F. 174—175° ist noch unbekannt. Als Zwischenstufen bei der Red. nahmen die Vff. zunächst das Pinakolin V, den Pinakolinalkohol VI u. das daraus bei Retropinakolinumlagerung entstehende „*Dimethylstilböstrol*“ (VII) an. Bei der Nachprüfung zeigte sich aber, daß nur aus dem Pinakolin V, nicht aber aus VI u. VII das Dioxydiphenylbutan unter den beschriebenen Bedingungen in nennenswerter Ausbeute erhalten werden konnte. — Das Pinakon II gab bei der Red. Phenol u. *3-p-Oxyphenylhexan-4-on* (VIII). Bei der Bldg. dieses Körpers wurde vermutlich aus dem prim. entstandenen Pinakolin auf reaktivem Wege Phenol abgespalten. Als weiteres Reaktionsprod. bei der Red. von II lief sich noch eine biol. wirksame Verb. unbestimmter Konst. mit dem F. 226—227° (Isomeres des Diäthylstilböstrols oder des Hexöstrols) isolieren. Über den Reaktionsmechanismus bei der Red. von I u. II konnte noch keine Klarheit erhalten werden. Die biol. Prüfung an der kastrierten Ratte nach ALLEN-DOISY zeigte für die erhaltenen Verb. starke Wirksamkeit, deren unterste Grenze zwischen 10—1000 γ schwankte. Die Mesoform des Dioxydiphenylbutans (A) war wesentlich aktiver als die Racemform (C) u. blieb nur 1 Zehnerpotenz unter der Wirksamkeit des Hexöstrols.

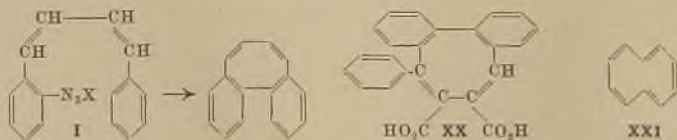


Versuche: I mit HJ (D. 1,96) u. rotem P $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt, kryst. nach Vakuumdest.; Fraktion 1. Kp.₁ 60—70°. Phenol; Fraktion 2 Kp.₁ 190—220°. Daraus durch Zusatz von Chlf. u. Umkristallisieren aus Eisessig *Meso-4,4'-dioxystilböstrol*, C₁₆H₁₈O₂ (A), in eisessighaltigen, rasch verwirternden Kristallen vom F. 231 bis 233°; schwer lösl. Na-Salz wie beim (meso)-Hexöstrol; *Diacetat*, C₂₀H₂₂O₄ aus A., Prismen, F. 138—140°. Aus der Fraktion 2 ferner die Substanz B von nicht festgestellter Konst. (C₁₆H₁₈O₂?) mit dem F. 174—175°, Kristalle aus 30% ig. Essigsäure; keine Addition von Brom; *Diacetat*, aus A., Prismen, F. 117—118°; *Dibenzoat*, Nadeln oder Prismen, F. 151—151,5°. Aus dem Rückstand der Fraktion 2 durch Reinigung über das Dibenzoat das *rac. 4,4'-Dioxy-β,γ-diphenylbutan*, C₁₆H₁₈O₂ (C), aus Chlf. mit Kristallchloroform, F. 139—139,5°; ident. mit der bei der katalyt. Hydrierung von Dimethylstilböstrol erhaltenen Verb.; *Dibenzoat*, C₃₀H₂₆O₄, aus A. Prismen, F. 144—145°. Gleiches Ergebnis bei der Red. von V mit HJ + rotem Phosphor. Ein Vers. mit VI ergab keine kryst. Reduktionsprodukte. Bei der Einw. von HJ + rotem P auf Dimethylstilböstrol entstand A nur in sehr geringer Ausbeute. F. 230°. — *2,2-Bis-[p-oxyphenyl]-butanon-3* (V), C₁₆H₁₆O₃, bei der Dehydratisierung von I, aus W. Blättchen mit Kristallwasser, nach dem Trocknen F. 130°; entsteht auch beim Erhitzen von I mit HJ allein, oder mit HJ + P in Anilin; Umwandlung in *α,α-Bis-[p-oxyphenyl]-äthan*, F. 122°, beim Erhitzen mit alkoh. KOH. — *2,2-Bis-[p-oxyphenyl]-butanol-3* (VI), C₁₆H₁₈O₃, aus V mit Na in Amylalkohol bei 140°, Umlösen aus A. + Chlf., gibt Additionsverb. mit den verschiedensten Lösungsm., F. 147—148° nach dem Trocknen im Hochvakuum; *Dibenzoat*, C₃₀H₂₆O₅,

aus Chf. + A. Prismen. F. 163—164°. — Hydrierung von VII an Pd-Schwarz in Eisessig liefert die Verb. C. — Einw. von HJ auf II wie oben ergibt 3 Fraktionen. 1. Phenol; 2. Öl vom Kp., 150—160°; 3. in der Kälte erstarrendes Öl vom Kp., 210—230°. Aus 2. durch Umlösen aus Chf. + Hexan 3-[*p*-Oxyphenyl]-*n*-hexan-4-on (VIII), C₁₂H₁₆O₂, Blättchen, F. 67—68°; Monobenzoat, C₁₉H₂₀O₂, Nadeln aus A., F. 66—67°; Oxim, C₁₂H₁₇O₂N·H₂O, aus verd. A. Prismen, F. 84—86°. Aus der Fraktion 3 mit Chf. u. nach Umkrystallisieren aus verd. Methanol Blättchen vom F. 226—227°, Kette unverkürzt, alkalilösl., keine Entfärbung von äther. Bromlsg.; Diacetat, aus A., Prismen, F. 102—104° (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A. 18. Nr. 1. 1—21. 3/3. 1944. Stockholm. Univ.)

255.2394

G. Bryant Bachman und R. I. Hoaglin, *Syntheseversuch eines Cyclooctatetraens. Cis-trans-Isomerie substituierter Di- und Triphenylbutadiene*. Vff. versuchten nach Art der Phenanthrensynth. von PSCHORR (Ber. dtsh. chem. Ges. 29. [1898] 498) ein Cyclooctatetraenderiv. zu synthetisieren, ausgehend vom Butadienderiv. I. Auch diese Synth. mißlang, ebenso wie frühere Verss. anderer Autoren. Es wurden hierbei jedoch Erfahrungen hinsichtlich der Darst. von geometr. Isomeren gewonnen, über die berichtet wird. Die Konstruktion von Modellen des 1-Phenyl-4-[*o*-aminophenyl]-1.3-butadiens zeigt, daß von den 4 möglichen Konfigurationen die cis-cis-Verb. die einzige ist, bei der eine Kondensation der beiden Phenylgruppen zum 1.2.3.4-Dibenzo-1.3.5.7-cyclooctatetraen aus ster. Gründen möglich wäre. Es ist kein Fall bekannt, wo alle 4 möglichen Isomeren irgendeines substituierten Butadiens synthetisiert worden sind. Das Syntheseproblem vor allem der cis-Formen hat sich als so schwierig erwiesen, daß sogar an der Existenzmöglichkeit solcher Isomere auch aus elektronentheoret. Gründen gezweifelt wurde. Zur Synth. der gewünschten Diene bedienten sich die Vff. der entsprechenden Diencarbonsäuren. Die verschied. *o*-Nitrostilbencarbonsäuren wurden nach PERKIN dargestellt, die erhaltenen cis-Konfigurationen konnten durch Umwandlung dieser Verbb. in Phenanthren u. dessen Derivv. bewiesen werden. Vff. benutzten zur Darst. der verschied. geometr. Isomeren mit Ausnahme der cis-cis-Reihe, deren Synth. am schwierigsten ist, auch die modifizierte PERKIN-Rk. nach KUHN-WINTERSTEIN, sowie die Synthesen nach MEERWEIN u. Mitarbeitern (C. 1939. II. 1665). In der cis-trans-Reihe wurde 2-Phenyl-5-[*o*-nitrophenyl]-2.4-pentadiensäure (IV) nach 2 Methoden dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen der cis-trans-Konfiguration dieser Säure wird theoret. u. experimentell begründet. Die rasche Isomerisierung des durch Decarboxylierung von IV erhaltenen Nitro-KW-stoffs VI zum höher schmelzenden Isomeren XI spricht auch für die angegebene Konfiguration. Die durch Red. von IV mit Ferrosulfat erhaltene Aminosäure V gibt bei der Decarboxylierung das Amin VII, das sich ebenfalls rasch zum höher schm. Isomeren XII umlagert. In der trans-trans-Reihe wurde das 1-[*o*-Nitrophenyl]-4-phenyl-1.3-butadien XI auf 3 verschied. Wegen erhalten: a) durch Isomerisierung von VI in der Hitze, b) durch Umsetzung von 5-Phenyl-2.4-pentadiensäure mit *o*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, c) durch Decarboxylierung von IX. Vor allem der Weg c) spricht für die trans-trans-Konfiguration, nachdem der stabile Nitro-KW-stoff (trans-trans) XI durch Decarboxylierung aus IX erhalten wurde. In der trans-cis-Reihe stellten Vff. durch Kondensation von *o*-Nitrobenzaldehyd mit 4-phenylbutensäure-Na die Carbonsäure XIV her. Auf die trans-cis-Konfiguration dieser Verb. wird geschlossen aus Analogie zu anderen Verbb., die durch ähnliche Synthesen gewonnen waren. Die Decarboxylierung zum Nitro-KW-stoff gelang nicht. Die durch Red. von XIV erhaltene Aminosäure verwandelte sich sofort unter Lactambldg. in X. Synthesen in der cis-cis-Reihe wurden wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten vorläufig zurückgestellt. Dafür stellen Vff. 1.1-Diphenyl-4-[*o*-nitrophenyl]-1.3-butadien-2.3-dicarbonsäure (XV) her in der Hoffnung, diese durch Red. u. Diazotierung in ein Cyclooctatetraen überführen zu können. Im Falle des Gelingens des Ringschlusses zu XX wäre es möglich zu bestimmen, ob der Cyclooctatetraen-Ring gefaltet oder eben ist. Würde eine nicht ebene Konfiguration vorliegen, so wäre ein opt.-akt. Syst. zu erwarten, da die beiden Benzolringe nicht notwendigerweise in derselben Ebene liegen müssen. Alle Ringschlußverss. verliefen jedoch erfolglos. Es wurden nur harzige Prodd. erhalten. — Die erwähnte Iso-

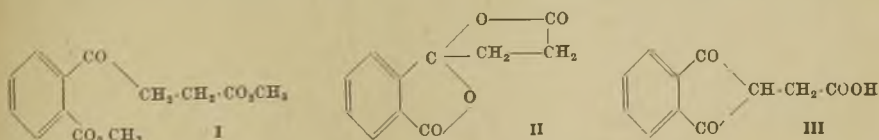


merisierung von VI u. VII zu höher schm. stabileren Isomeren wurde durch Kochen in Nitrobenzol in Ggw. einer Spur Jod bewerkstelligt. XV ging hierbei in das Anhydrid XVII

über. — Zum Schluß stellen Vff. elektronentheoret. Betrachtungen über die Instabilität u. Reaktionsfähigkeit des Cyclooctatetraens an. Der Unterschied gegenüber den Eigg. des Bzl. wird durch die verschied. Beträge an Resonanzenergie in den beiden Ringsystemen erklärt. Die geringe Resonanzenergie im Cyclooctatetraen spricht dafür, daß dessen Ring zum Teil gefaltet u. teilweise gestreckt ist, u. sie ist mitverantwortlich für die große Reaktionsfähigkeit dieses Achtringsystems. Ferner werden die eventuellen Gründe für das Mißlingen des Ringschlusses von XVI erörtert. — Vom Standpunkt der Resonanztheorie aus müßte das *Cyclodecapentaen* (XXI) wegen seiner großen Resonanzenergie eine relativ stabile Verb. sein.

Versuche: 2-Phenyl-5-[o-nitrophenyl]-2,4-pentadiensäure (IV), C₁₇H₁₃O₄N, a) nach PERKIN durch 12std. Erhitzen von o-Nitrozimtaldehyd, phenylessigsäurem Na u. Acetanhydrid auf 110°, lange, gelbe Nadeln aus A., F. 208—209°, Ausbeute 80—85%. b) nach KUHN-WINTERSTEIN durch 4std. Erhitzen von o-Nitrozimtaldehyd, Phenylessigsäure, Bleiglätte u. Acetanhydrid auf 140—145°, aus A. gelbe Nadeln, F. 208—209°, Ausbeute 25%. — 1-[o-Nitrophenyl]-4-phenyl-1,3-butadien-1-carbonsäure (IX), C₁₇H₁₃O₄N, nach PERKIN aus Zimtaldehyd u. dem Na-Salz der o-Nitrophenylessigsäure, gelbe Krystalle, F. 203—204°, Ausbeute 23,5%. — 1-[o-Nitrophenyl]-4-phenyl-1,3-butadien-2-carbonsäure (XIV), C₁₇H₁₃O₄N, aus 4-phenyl-3-butensäurem Na, o-Nitrobenzaldehyd u. Acetanhydrid nach PERKIN sowie KUHN-WINTERSTEIN (64% Ausbeute), aus A. mit Noritzusatz kleine, gelbe Krystalle, F. 187—188°, Ausbeute 17%. — 1-[o-Nitrophenyl]-4-phenyl-1,3-butadien (cis-trans) (VI), C₁₃H₉O₂N, aus IV, Chinolin u. Decarboxylierungskatalysator nach ADKINS-CONNOR unter Rühren bei 210—220°, aus Eisessig oder A. hellbraune Nadeln, F. 79—80°, Ausbeute 75%. — 1-[o-Nitrophenyl]-4-phenyl-1,3-butadien (trans-trans) (XI), C₁₆H₁₃O₂N, a) durch Decarboxylierung von IX analog wie VI, aus A. in hellbraunen Nadeln, F. 98—99°; b) durch Isomerisierung von VI in Nitrobenzol unter Zusatz eines Jodkrystall unter Erhitzen, Krystalle aus Eisessig, F. 98—99°, keine F.-Depression mit den nach a) erhaltenen Krystallen; c) durch Umsetzung des diazotierten o-Nitranilins mit 5-Phenyl-2,4-pentadiensäure in Aceton in Ggw. von CuCl₂ u. Na-Acetat. Nach wiederholter Extraktion mit Hexan (Kp. 60—70°) u. Umkrystallisieren aus A. gelbe Nadeln, F. 98—99°; Ausbeute 10%. — 1-[o-Aminophenyl]-4-phenyl-1,3-butadien-hydrochlorid (cistrans) (VII), C₁₆H₁₆NCl, durch Red. von VI in A. mit Ferrosulfat u. konz. Ammoniak, graue krystalline M., Erweichungspunkt 195°, F. 210—215° Zers.; das freie Amin ist ein Öl. — 1-[o-Aminophenyl]-4-phenyl-1,3-butadien (trans-trans) (XII), C₁₆H₁₅N, a) durch Isomerisierung von VII in verd. H₂SO₄, aus A.-W. orangegelbe Krystalle, F. 132—133°; Hydrochlorid, Flocken, F. 224—226° Zers.; b) durch Red. von XI analog VII; ergab mit dem nach a) dargestellten keine F.-Depression. — 2-Phenyl-5-[o-aminophenyl]-2,4-pentadiensäure (V), C₁₇H₁₅O₂N, durch Zugabe einer ammoniakal. Suspension von IV zu einer sd. Mischung von FeSO₄ · 7H₂O in W. u. konz. Ammoniak unter Rühren, aus A. Krystalle, F. 202—203°, Ausbeute 85—90%. — Lactam der 1-[o-Aminophenyl]-4-phenyl-1,3-butadien-2-carbonsäure (X), C₁₇H₁₃ON, durch Red. von XIV mit Ferrosulfat in Analogie zu V, aus absol. A. gelbe Platten, F. 257—258°, Lactamstruktur am wahrscheinlichsten. cis-1,1-Diphenyl-4-[o-aminophenyl]-1,3-butadien-2,3-dicarbonsäure (XVI), aus Bernstein-säureester u. Benzophenon nach STOBBE (Ber. dtsh. chem. Ges. 38, [1905.] 4083) über die 1,1-Diphenyl-1-propen-2,3-dicarbonsäure u. die Nitrosäure XV, F. 237—238° Zers., nach STOBBE, F. 223—224° Zers. mit 1 Mol A., gelbes, amorphes Material, Zersetzungspunkt des Hydrochlorids 276—278°. — Die Isomerisierung der cis-Nitrosäure (XV) durch Kochen (20 Min.) mit Nitrobenzol u. einer Spur Jod ergibt trans-Anhydrid XVII, C₂₄H₁₅O₆N, hellbraune, amorphe Substanz, F. 256—257°. (J. org. Chemistry 8, 300—14. Juli 1943. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Dep. of Chem.) 170.2402

Salli Eskola, Über die 1,3-Dioxohydrindenylessigsäure. (Unter Mitarbeit von Eeva Suomalainen geb. Sherman) (Vgl. ESKOLA, Diss. Helsinki 1937; C. 1943. II. 896.) Aus dem Propiophenon-2-ω-dicarbonsäuredimethylester (I) sowie aus dem entsprechenden Dilacton (II) wird die 1,3-Dioxohydrindenylessigsäure (III) dargestellt. Die



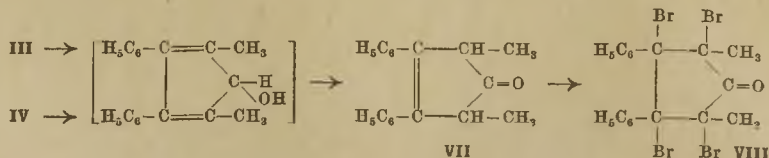
Verbb. I u. II wurden in Methanol mit CH₃-ONa zuerst auf dem Wasserbad, dann bei 120—130° bzw. 130—140° kondensiert. Aus II wird die Diketosäure III gebildet; dabei ist die Ggw. von mindestens 2 Mol Na-Methylat erforderlich. Wenn man nur 1—1,5 Mol

Na-Methylat anwendet, wird neben einer geringen Menge Diketosäure ein saurer Ester (bzw. ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren) der *Propiophenon-2.ω-dicarbonsäure* gebildet. III ist farblos, ihr Na-Salz von orangeroter Farbe. Diese rührt wohl von dem mehrfach konjugierten Syst. III her. Die Säure III titriert sich zweibas. u. bildet ein Dioxim. Eine rote Enolform erhält man nicht einmal beim Ausfällen aus kalter Natriumsalzlösung bei 0°.

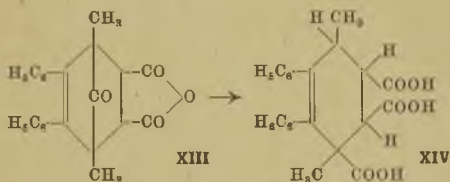
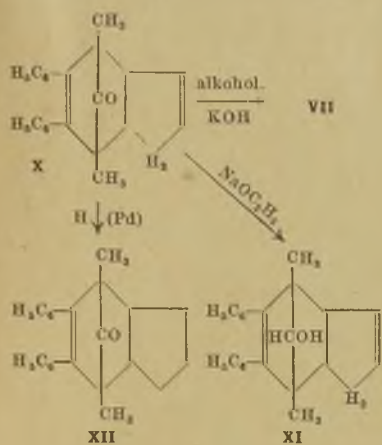
Versuche: *Dilacton der Propiophenon-2.ω-dicarbonsäure* (II), aus Phthalsäureanhydrid, Bernsteinsäure u. wasserfreiem Na-Acetat im Ölbad bei 240—250° bei vollständiger Wasserfreiheit des Na-Acetats; Nadeln aus A., F. 120—121°. Der *Dimethylester*, (I) C₁₅H₁₄O₅, aus dem II mit H₂SO₄ als Katalysator, sehr dickfl. Öl; Kp_{0,2} 152°, D₄²⁰ = 1,2107; n_D^{20,8} = 1,5197. — *1.3-Dioxohydrindenylessigsäure*, C₁₁H₈O₄ (III), aus I oder II u. CH₃ONa, Prismen aus A., F. 160—161°; gibt mit Ferrichlorid in A. eine bräunlich-grünliche Färbung, löst sich in NaOH als kräftig orangefarbenes Na-Salz. — *Dioxim*, C₁₁H₁₀O₄N₂, Krystalle aus A., F. 220—222° Zers.. — Bei einer Kondensierung von II wurden nur 1,5 Mole Na-Methylat benutzt; es entstand *Propiophenon-2.ω-dicarbonsäuremonomethylester*, C₁₂H₁₂O₅, der auch aus II mit nur 1 Mol Na-Methylat erhalten wurde. Zerfiel bei der Dest. im Vakuum von 1 mm unter Gasentw., wobei gleichzeitig bei 198 bis 200° ein Öl überdest., das hauptsächlich aus II bestand. — *Oxim des Propiophenon-2.ω-dicarbonsäuremonomethylesters*, C₁₂H₁₃O₅N, Krystalle aus Methanol, F. 98 bis 99°. — *Oxim der Propiophenon-2.ω-dicarbonsäure*, C₁₁H₁₁O₅N, Nadeln aus A., F. 191 bis 192°. (Suomen Kemistilehti 17. Ser. B 15—17. 1944. [Orig.: dtsh.]. Helsinki, Univ.) 233.2620

C. F. H. Allen, J. E. Jones und J. A. van Allan, *Die Einwirkung von alkalischen Mitteln auf Carbonylbrückenverbindungen*. II. Mitt. (I. Vgl. ALLEN u. VAN ALLAN, J. Amer. chem. Soc. 64, [1942.] 1260.) Bei der Einw. von alk. Reagenzien auf phenylierte Carbonylbrückenverb. wird die Brücke unter Entstehung einer Carboxylgruppe gespalten. Verb., in denen die an den Enden der Carbonylgruppe stehenden Phenylreste durch Methylgruppen ersetzt sind, zeigen über die Spaltung der Brücke an einem Ende hinaus noch andere Reaktionen. Das aus α,β -Dimethylankydroacetonbenzol erhältliche *bimol. Prod.* I dürfte bei den meisten Rkk. dissoziieren, so daß es in Lsg. dem *2.5-Dimethyl-3.4-diphenylcyclopentadienon* II äquivalent scheint. Eine Reihe von Additionsprodd. von II wurde mit Alkalien behandelt. Die Unters. wurde mitunter durch das Auftreten von sek. Prodd. kompliziert, die aus einer prim. Dissoziation der Substanzen in ihre Komponenten herrührten. Im allg. konnte etwas Säure, die durch Spaltung der Brücke an einem Ende entstanden war, isoliert werden.

Der Hauptunterschied zwischen den phenylierten u. methylierten Reihen besteht darin, daß bei den letzteren eine Red. der Carbonylbrücke beobachtet wird. In manchen Fällen wird ein Endocarbinoil gebildet. Bisher waren keine Reduktionsprodd. von Carbonylbrückenverb., in denen die Carbonylgruppe oder die Ringdoppelbindung red. werden sollte, bekanntgeworden. — *Keton III* wird durch Na oder Na-Äthylat in trockenem A. glatt zu *Carbinol IV* reduziert. Es bildet ein *Acetat (V)* u. mit SOCl₂ ein *Chlorid (VI)*; mit CH₃MgJ spaltet es 1 Äquivalent CH₃ ab. Mit Äthylalkohol. KOH scheint III eine Dissoziation zu erfahren; denn das Hauptprod. ist *2.5-Dimethyl-3.4-diphenyl-3-cyclopentenon (VII)* [identifiziert als *Tetrabromid (VIII)* u. *2.4-Dinitrophenylhydrazon*]. IV destilliert beim Erhitzen unter n. Druck in 2 Fraktionen, deren eine *Styrol (IX)* u. deren andere gleichfalls VII ist:

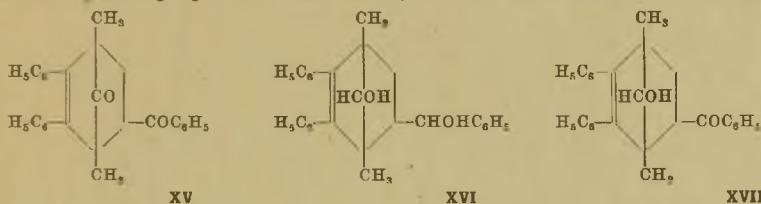


Dieser Reaktionsablauf wurde dadurch bestätigt, daß das *Indenderiv.* X mit Na-Äthylat ein *Carbinol* XI, aber mit alkohol KOH die Verb. VII bildet. Die Red. mit H₂ in Ggw. von Pd-Kohle führt zu XII. Die Verb. XI u. XII sind voneinander verschieden, aber isomer. XI hat ein akt. H-Atom, XII gibt ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Das brückenhaltige Anhydrid XIII gibt keine Anzeichen von Red., bei Behandlung mit Alkalien wird es quantitativ in die *Tricarbonsäure* XIV übergeführt:



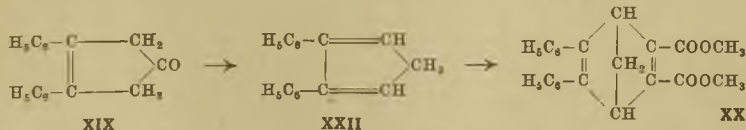
Das *Brückenketon* XV zeigt alle bisher erwähnten Rkk.; mit Na-Äthylat in A. Red. zum *Carbinol* XVI (das ein *Diacetat* bildet).

Mit methylalkohol Na-Methylat verläuft die Rk. sehr langsam. Bei längerem Erhitzen am Rückfluß entsteht ein Gemisch, aus dem man ein *Monocarbinol* (XVII) u. etwas I isolieren kann. I entsteht vermutlich durch Dimerisierung des Dienons, das sich bei der Dissoziation des Ausgangsstoffes bildet. Methylalkohol KOH liefert Gemische, aus denen



die *Säure* XVIII, ihr *Methylester* u. XVII isoliert werden können. — I kann im Vakuum dest. werden. Der verhältnismäßig niedrige Kp. u. die rote Farbe zeigen an, daß es als dissoziiertes Monomeres II destilliert. Es gibt mit alkohol. Alkali gleichfalls VII, wenn auch in geringer Ausbeute. — Bei 15std. Erhitzen des niedrigeren *Homologen* XIX mit äthylalkohol. KOH wird aus der roten Reaktionslsg. ein *KW-stoff* C₁₇H₁₄ isoliert, der sich durch seine Bereitschaft, *Acetylendicarbon säuremethylester* unter Bldg. des *Esters* XX anzulagern, als 3,4-Diphenylcyclopentadien (XXII) erwies. Mit H₂SO₄ gibt er blaue Fluoreszenz (wie 2,4-Diphenylcyclopentadien).

Versuche: I, Kp.₂ 200–204°. Dampf u. Kondensat orangegeb. — 4,7-Dimethyl-5,6-diphenyl-8-oxo-4,7-methano-3a,4,7,7a-tetrahydroinden (X), aus I u. Cyclopentadien in Bzl. bei 4std. Erhitzen, F. 139°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 204°. — 1,4-Dimethyl-2,5,6-triphenyl-7-oxo-1,4-methano-1,2,3,4-tetrahydrobenzol (IV), F. 140–141° (aus Ligroin). — V, F. 110°. — VI, F. 108°. — 4,7-Dimethyl-5,6-diphenyl-8-oxo-4,7-methano-3a,4,7,7a-tetrahydroinden (XI), F. 126°. Durch Hydrierung XII, F. 106°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 264°. — *Anhydrid* von 1,4-Dimethyl-5,6-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydrobenzol-1,2,3-tricarbonsäure (XIV), F. 207–210°. — VII, aus IV gewonnen, zeigt den bekannten F. 120 bis 121°. — VIII, F. 180°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon von VII, F. 208–211°. — *Säure* XVIII



(aus XV), F. 248–252°, neben einem *polymeren Produkt*. XVIII (Kp.₃ 270°) kann nicht durch Behandlung mit SOCl₂, dann Methanol verestert werden, aber mit Diazomethan

in Ae.; *Methylester* (XXI), F. 172°. — XVII bildet ein *Acetat*, F. 65°. Aus einem Gemisch von XV mit methylalkohol. KOH wurden nach 3 Tagen XXI, XVII u. *Vinylphenylketon* (identifiziert als *Diphenylpyrazolin*, F. 152°) isoliert. XVI, F. 173°, Kp.₃ 260—270°; *Diacetat*, F. 159°. — XXI ergibt in sd. CCl₄ ein Mol.-Gew. von 490, in Bzl. von 386. — XVII entwickelt bei Behandlung mit CH₃MgJ 1,7 Mol Gas u. addiert 0,3 Mol des Reagens, von dem insgesamt 2 Mol verbraucht werden. — Aus 3,4-Diphenylcyclopenten (XIX) entsteht XXII, F. 161°. — 5,6-Diphenyl-1,4-methano-1,4-dihydrobenzol-2,3-dicarbon säuremethylester (XX), F. 115°. (J. org. Chemistry 11. 268—76. Mai 1946. Rochester 4, N. Y., Kodak Research Labor.) 320.2635

J. Schultz, M. A. Goldberg, E. P. Ordas und G. Carsch, *Versuche zur Auffindung neuer Mittel gegen Malaria*. IX. Mitt. *Derivate des Phenanthrens*. I. Mitt. *Aminoalkohole des Typs*—CHOH·CH₂·NR₂, die sich vom 9-Bromphenanthren ableiten. Das durch Acetylierung von 9-Bromphenanthren erhaltliche 3-Acetyl-9-bromphenanthren (I) läßt sich über das Oxim in die 3-Aminoverb. umwandeln, in der die Aminogruppe durch Br ersetzt werden kann. Aus der Dibromverb. ist mittels CuCN die Dicyanverb. u. aus dieser die Phenanthren-3,9-dicarbon säure herstellbar. — Bei der Bromierung von I bildet sich 3-Bromacetyl-9-bromphenanthren. Läßt man auf das letztere ein Dialkylamin einwirken, so entsteht das betreffende 3-(2-Dialkylamino-1-oxoäthyl)-9-bromphenanthren. Die Hydrochloride dieser Aminoketone sind farblose Nadeln, die z. B. aus Methanol—Dioxan—Ae., Isopropanol oder Aceton umkryst. werden können. Durch Red. der Aminoketone mit Al-Isopropylat erhält man die entsprechenden 3-(2-Dialkylamino-1-oxyäthyl)-9-bromphenanthrene. Die Hydrochloride dieser Aminoalkohole bilden ebenfalls farblose Nadeln, die sich z. B. aus A.-Ae., Isopropanol oder Aceton umkrystallisieren lassen. — Keine der Verb. läßt gegen Malaria wirksam.

Versuche: 3-Acetyl-9-bromphenanthren (I), durch 6std. Einw. von Acetylchlorid auf 9-Bromphenanthren in Ggw. von AlCl₃ u. CS₂, Nadeln aus Aceton, F. 150—151°. — 3-Acetyl-9-cyanphenanthren, C₁₇H₁₁ON, durch Erhitzen von I mit CuCN bis auf 250°, hellgelbe Krystalle aus Aceton, F. 220—221°. — 3-Acetyl-9-bromphenanthrenoxim, C₁₆H₁₂ONBr, durch 4std. Erhitzen von I mit Hydroxylaminhydrochlorid in Ggw. von NaOH, A. u. Dioxan, Nadeln, F. 212—213,5°. — 3-Amino-9-bromphenanthren, C₁₄H₁₀NBr, durch Kochen des vorigen mit PCl₅ in Ggw. von Bzl. u. anschließende Hydrolyse mit alkoh. HCl, Nadeln aus Hexan—Bzl., F. 112,5—113° (Acetylderiv., C₁₆H₁₂ONBr, Prismen aus A., F. 220,5—221,5°). — 3,9-Dibromphenanthren, aus dem vorigen über die Diazoniumverb., Nadeln aus Bzl.—A., F. 144—145°. — 3,9-Dicyanphenanthren, C₁₆H₈N₂, durch 3std. Erhitzen des vorigen mit CuCN auf 295—300°, Nadeln aus Toluol, F. 285—286°. — Phenanthren-3,9-dicarbon säure, C₁₆H₁₀O₄, durch 10std. Verseifung des vorigen mit methylalkohol. KOH, hellgelbes Pulver aus Methanol—Aceton, F. > 330° (Dimethylester, C₁₈H₁₄O₄, Nadeln aus Methanol, F. 126,6—127,5°). — 3-Bromacetyl-9-bromphenanthren, C₁₆H₁₀OB₂, durch Bromieren von I in Ggw. von Ae. u. Chlf., Nadeln aus Dioxan—Methanol, F. 133—134°. — 3-(2-Dimethylamino-1-oxoäthyl)-9-bromphenanthrenhydrochlorid (II) C₁₅H₁₇ONClBr, aus dem vorigen u. Dimethylamin in Ggw. von Bzl. u. Ae., Nadeln aus Methanol—Dioxan—Ae., F. 226—229°. Analog: 2-Diäthylaminoverb., C₂₀H₂₁ONClBr, F. 220 bis 221°; 2-Dipropylaminoverb., C₂₂H₂₅ONClBr, F. 223—225°; 2-Dibutylaminoverb., C₂₄H₂₉ONClBr, F. 195—198°; 2-Diamylaminoverb., C₂₆H₃₃ONClBr, F. 185—187°; 2-Dihexylaminoverb., C₂₈H₃₇ONClBr, F. 153—157°; 2-Diheptylaminoverb., C₃₀H₄₁ONClBr, F. 142—144°; 2-Dioctylaminoverb., C₃₂H₄₅ONClBr, F. 129—130,5°; 2-Dinonylaminoverb., C₃₄H₄₉ONClBr, F. 128—132,5°; u. 2-Didecylaminoverb., C₃₆H₅₃ONClBr, F. 122—126°. — 3-(2-Dimethylamino-1-oxyäthyl)-9-bromphenanthrenhydrochlorid, C₁₅H₉ONClBr, durch Red. von II mit Al-Isopropylat in Ggw. von Isopropanol, Nadeln aus A., F. 227—230°. Analog: 2-Diäthylaminoverb., C₂₀H₂₅ONClBr, F. 195—195,5°; 2-Dipropylaminoverb., C₂₂H₂₇ONClBr, F. 210—211°; 2-Dibutylaminoverb., C₂₄H₃₁ONClBr, F. 198—198,5°; 2-Diamylaminoverb., C₂₆H₃₅ONClBr, F. 198—199°; 2-Dihexylaminoverb., C₂₈H₃₉ONClBr, F. 156 bis 157,5°; 2-Diheptylaminoverb., C₃₀H₄₃ONClBr, F. 131,5—133°; 2-Dioctylaminoverb., C₃₂H₄₇ONClBr, F. 131—132,5°; 2-Dinonylaminoverb., C₃₄H₅₁ONClBr, F. 127,5—128,5°; u. 2-Didecylaminoverb., C₃₆H₅₅ONClBr, F. 126,5—128°. (J. org. Chemistry 11. 307—13. Juli 1946. Chicago, Ill., Res. Labor. of Lady Esther Ltd.) 132.2751

J. Schultz, M. A. Goldberg, E. P. Ordas und G. Carsch, *Versuche zur Auffindung neuer Mittel gegen Malaria*. X. Mitt. *Derivate des Phenanthrens*. II. Mitt. *Aminoalkohole des Typs*—CHOH·CH(CH₃)·NR₂ und *Aminoketone des Typs*—CO·CH₂·CH₂·NR₂, die sich vom 9-Bromphenanthren ableiten. (IX. bzw. I. vgl. vorst. Ref.) Das durch Einw. von Propionylchlorid auf 9-Bromphenanthren erhaltliche 3-Propionyl-9-bromphenanthren läßt sich in der α-Stellung bromieren. Bei der Oxydation dieses Prod. mit NaOCl gelangt man zu der bereits bekannten 9-Bromphenanthren-3-carbonsäure. Kocht man das

3-(α -Brompropionyl)-9-bromphenanthren längere Zeit mit einem Dialkylamin, so entsteht das betreffende 3-(2-Dialkylamino-1-oxopropyl)-9-bromphenanthren. Die Hydrochloride dieser Aminoketone sind farblose Nadeln, die z. B. aus Methanol-Aceton-Ae. oder Aceton umkryst. werden können. Durch Red. der Aminoketone mit Al-Isopropylat erhält man die entsprechenden 3-(2-Dialkylamino-1-oxopropyl)-9-bromphenanthrene. Die Hydrochloride dieser Aminoalkohole bilden ebenfalls farblose Nadeln, die sich z. B. aus Methanol-Aceton-Ae. oder Aceton umkrystallisieren lassen. — Durch Umsetzung von 3-Acetyl-9-bromphenanthren mit CH₂O u. Dialkylaminen kann man die betreffenden 3-(3-Dialkylamino-1-oxopropyl)-9-bromphenanthrene herstellen, deren Hydrochloride aus z. B. A., Methanol-Ae. oder Hexan-Bzl. in farblosen Nadeln auskrystallisieren. Es gelang jedoch nicht, diese Aminoketone zu den entsprechenden Aminoalkoholen zu reduzieren. Vielmehr wurde bei diesen Verss. das Br-Atom bzw. die Dialkylaminogruppe abgespalten. — Keine der Verb. war gegen Malaria wirksam.

Versuche: 3-Propionyl-9-bromphenanthren, C₁₇H₁₃OBr, durch 6std. Einw. von Propionylchlorid auf 9-Bromphenanthren in Ggw. von AlCl₃ u. CS₂, Nadeln aus Aceton, F. 116—117° (Oxim, C₁₇H₁₄ONBr, Nadeln aus A., F. 166,5—167°). — 3-(α -Brompropionyl)-9-bromphenanthren (I), C₁₇H₁₁OBr₂, durch Bromierung des vorigen in Ggw. von Ae. u. Chlf., rosa Nadeln (unrein), F. 166—168°. — 9-Bromphenanthren-3-carbonsäure, durch 3½std. Kochen von I mit wss. NaOCl-Lsg. in Ggw. von Chlf., Nadeln aus Eisessig, F. 279—280° (Methylester, F. 154—155,5°). — 3-(2-Dimethylamino-1-oxopropyl)-9-bromphenanthrenhydrochlorid (II), C₁₉H₁₉ONClBr, durch 3½std. Kochen von I mit Dimethylamin in Ggw. von Bzl., Nadeln aus Methanol-Dioxan-Ae., F. 227—227,5°. Analog: 2-Diäthylaminoverb., C₂₁H₂₃ONClBr, F. 209—210,5°; 2-Dipropylaminoverb., C₂₃H₂₇ONClBr, F. 209—212°; 2-Dibutylaminoverb., C₂₅H₃₁ONClBr, F. 214,5—216,5°; 2-Diamylaminoverb., C₂₇H₃₅ONClBr, F. 155—156°; 2-Dihexylaminoverb., C₂₉H₃₉ONClBr, F. 164—165,5°; 2-Diheptylaminoverb., C₃₁H₄₃ONClBr, F. 149,5—151,5°; 2-Dioctylaminoverb., C₃₃H₄₇ONClBr, F. 134—137°; 2-Dinonylaminoverb., C₃₅H₅₁ONClBr, F. 125—126°; u. 2-Didecylaminoverb., C₃₇H₅₅ONClBr, F. 116—118,5°. — 3-(2-Dimethylamino-1-oxopropyl)-9-bromphenanthrenhydrochlorid, C₁₅H₂₁ONClBr, durch Red. von II mit Al-Isopropylat in Ggw. von Isopropanol, Nadeln aus Methanol, zwei Diastereoisomere, F. 261—262,5° u. 249—250°. Analog: 2-Diäthylaminoverb., C₂₁H₂₅ONClBr, F. 204—205,5°; 2-Dipropylaminoverb., C₂₃H₂₉ONClBr, F. 228—229°; 2-Dibutylaminoverb., C₂₅H₃₃ONClBr, F. 186,5—188°; 2-Diamylaminoverb., C₂₇H₃₇ONClBr, F. 189—190°; 2-Dihexylaminoverb., C₂₉H₄₁ONClBr, F. 136,5—137,5°; 2-Diheptylaminoverb., C₃₁H₄₅ONClBr, F. 147—148°; 2-Dioctylaminoverb., C₃₃H₄₉ONClBr, F. 143,5—144°; 2-Dinonylaminoverb., C₃₅H₅₃ONClBr, F. 144—145°; u. 2-Didecylaminoverb., C₃₇H₅₇ONClBr, F. 136—136,8°. — 3-(3-Dimethylamino-1-oxopropyl)-9-bromphenanthrenhydrochlorid, C₁₉H₁₉ONClBr, durch 1½std. Kochen von 3-Acetyl-9-bromphenanthren mit Dimethylaminhydrochlorid u. Paraformaldehyd in Ggw. von konz. HCl u. Bzl., Nadeln aus A., F. 197—199°. Analog: 3-Diäthylaminoverb., C₂₁H₂₃ONClBr, F. 158—159,5°; 3-Dipropylaminoverb., C₂₃H₂₇ONClBr, F. 172—175° Zers.; 3-Dibutylaminoverb., C₂₅H₃₁ONClBr, F. 156—158°; 3-Diamylaminoverb., C₂₇H₃₅ONClBr, F. 148—150°; 3-Dihexylaminoverb., C₂₉H₃₉ONClBr, F. 112—115°; 3-Diheptylaminoverb., C₃₁H₄₃ONClBr, F. 101—101,5°; 3-Dioctylaminoverb., C₃₃H₄₇ONClBr, F. 111,5—113,5°; 3-Dinonylaminoverb., C₃₅H₅₁ONClBr, F. 110—111,5°; u. 3-Didecylaminoverb., C₃₇H₅₅ONClBr, F. 110—112,5°. (J. org. Chemistry 11. 314—19. Juli 1946. Chicago, Ill., Res. Labor. of Lady Esther Ltd.) 132.2751

J. Schultz, M. A. Goldberg, E. P. Ordas und G. Carsch, *Versuche zur Auffindung neuer Mittel gegen Malaria*. XI. Mitt. *Derivate des Phenanthrens*. III. Mitt. *Aminoalkohole, die sich vom 9-Chlorphenanthren ableiten*. (X. bzw. II. vgl. vorst. Ref.) aus 9-Chlorphenanthren wurden 3-(2-Dialkylamino-1-oxoäthyl)-, -1-oxyäthyl-, -1-oxopropyl-, -1-oxopropyl- sowie 3-(3-Dialkylamino-1-oxopropyl)-9-chlorphenanthrenhydrochloride in der gleichen Weise hergestellt, wie dies für die entsprechenden 9-Bromderiv. in den beiden vorst. Ref. beschrieben ist. Keine der Verb. zeigte Wirksamkeit gegen Malaria.

Versuche: 3-Acetyl-9-chlorphenanthren (I), C₁₆H₁₁OCl, aus 9-Chlorphenanthren u. Acetylchlorid, Nadeln aus Isopropanol, F. 154—155° (Oxim, C₁₆H₁₂ONCl, Nadeln aus Methanol, F. 187—188°; Semicarbazon, C₁₇H₁₄ON₃Cl, hellgelbe Nadeln aus A., F. 251 bis 252°). — 3-Acetylphenanthren-9-10-chinon, durch Oxydation von I mit Chromsäure. — 9-Chlorphenanthren-3-carbonsäure, C₁₅H₉O₂Cl, durch Oxydation von I oder von 3-Propionyl-9-chlorphenanthren mit NaOCl, Nadeln aus Eisessig, F. 277—277,5° (Methylester, C₁₆H₁₁O₂Cl, Nadeln aus Methanol, F. 155,5—156°). — 3-Amino-9-chlorphenanthren, C₁₄H₁₀NCl, aus dem Oxim von I, Nadeln, F. 112,5—113° (Acetylderiv., Prismen aus A., F. 220,5—221,5°). — 3,9-Dichlorphenanthren, aus dem vorigen über die Diazoniumverb., Nadeln aus Dioxan-Methanol, F. 125—125,5°. — 3,9-Dicyanphenanthren, aus dem

vorigen u. CuCN oder aus 3-Chlor-9-phenanthroylchlorid über das 3-Chlor-9-phenanthramid ($C_{15}H_{10}ONCl$, Nadeln aus Dioxan-W., F. 253,5—254⁰) u. das 3-Chlor-9-cyanphenanthren ($C_{15}H_8NCl$, Krystalle aus A.-Bzl., F. 178,5—179⁰), Nadeln aus Toluol, F. 285 bis 286⁰. — *Phenanthren-3.9-dicarbonensäure*, durch Verseifung des vorigen, hellgelbes Pulver, F. > 330⁰ (Dimethylester, Nadeln aus Methanol, F. 126,5—127,5⁰). — *3-(α -Bromacetyl)-9-chlorphenanthren*, $C_{16}H_{10}OClBr$, durch Bromieren von I, grünlichgelbe Nadeln aus Hexan-Bzl., F. 135—135,5⁰. — *3-(2-Dimethylamino-1-oxoäthyl)-9-chlorphenanthrenhydrochlorid* (II), $C_{18}H_{17}ONCl_2$, aus dem vorigen u. Dimethylamin, Nadeln aus Methanol-Isopropanol, F. 232—233⁰. Analog: *2-Diäthylaminoverb.*, $C_{20}H_{23}ONCl_2$, F. 212 bis 213,5⁰; *2-Dipropylaminoverb.*, $C_{22}H_{25}ONCl_2$, F. 236—238⁰; *2-Dibutylaminoverb.*, $C_{24}H_{29}ONCl_2$, F. 192—193,5⁰; *2-Diamylaminoverb.*, $C_{26}H_{33}ONCl_2$, F. 176,5—178⁰; *2-Dihexylaminoverb.*, $C_{28}H_{37}ONCl_2$, F. 147—148⁰; *2-Diheptylaminoverb.*, $C_{30}H_{41}ONCl_2$, F. 153,5 bis 154,5⁰; *2-Dioctylaminoverb.*, $C_{32}H_{45}ONCl_2$, F. 122—123⁰; *2-Dinonylaminoverb.*, $C_{34}H_{49}ONCl_2$, F. 108—111⁰; u. *2-Didecylaminoverb.*, $C_{36}H_{53}ONCl_2$, F. 106—108⁰. — *3-(2-Dimethylamino-1-oxoäthyl)-9-chlorphenanthrenhydrochlorid*, $C_{18}H_{19}ONCl_2$, durch Red. von II mit Al-Isopropylat. Analog: *2-Diäthylaminoverb.*, $C_{20}H_{23}ONCl_2$, F. 194,5—196⁰; *2-Dipropylaminoverb.*, $C_{22}H_{27}ONCl_2$, F. 198,5—199⁰; *2-Dibutylaminoverb.*, $C_{24}H_{31}ONCl_2$, F. 198 bis 199⁰; *2-Diamylaminoverb.*, $C_{26}H_{35}ONCl_2$, F. 197—198⁰; *2-Dihexylaminoverb.*, $C_{28}H_{39}ONCl_2$, F. 131—131,5⁰; *2-Diheptylaminoverb.*, $C_{30}H_{43}ONCl_2$, F. 132—133⁰; *2-Dioctylaminoverb.*, $C_{32}H_{47}ONCl_2$, F. 132,5—134⁰; *2-Dinonylaminoverb.*, $C_{34}H_{51}ONCl_2$, F. 126,5—128⁰; u. *2-Didecylaminoverb.*, $C_{36}H_{55}ONCl_2$, F. 121—122,5⁰. — *3-Propionyl-9-chlorphenanthren*, $C_{17}H_{13}OCl$, aus 9-Chlorphenanthren u. Propionylchlorid, gelbe Krystalle aus Isopropanol, F. 111,5—112,5⁰ (Oxim, $C_{17}H_{14}ONCl$, Nadeln aus Methanol, F. 160,5—161,5⁰). — *3-(α -Brompropionyl)-9-chlorphenanthren*, $C_{17}H_{12}OClBr$, Krystalle aus Dioxan-PAe., F. 163,5 bis 164⁰. — *3-(2-Diamylamino-1-oxopropyl)-9-chlorphenanthrenhydrochlorid*, $C_{27}H_{35}ONCl_2$, aus dem vorigen u. Diamylamin, Nadeln aus Methanol-Aceton-Ae., F. 160—161⁰. — *3-(2-Diamylamino-1-oxopropyl)-9-chlorphenanthrenhydrochlorid*, $C_{27}H_{37}ONCl_2$, durch Red. des vorigen, Krystalle aus Methanol-Aceton-Ae., F. 184—185⁰. — *3-(3-Dihexylamino-1-oxopropyl)-9-chlorphenanthrenhydrochlorid*, $C_{29}H_{39}ONCl_2$, aus I, Paraformaldehyd u. Dihexylamin, F. 123,5—126⁰ Zersetzung. (J. org. Chemistry 11. 320—28. Juli 1946. Chicago, Ill., Res. Labor. of Lady Esther Ltd.) 132.2751

J. Schultz, M. A. Goldberg, E. P. Ordas und G. Carsch, *Versuche zur Auffindung neuer Mittel gegen Malaria*. XII. Mitt. *Derivate des Phenanthrens*. IV. Mitt. *1- oder 8-Acetyl-9-halogenphenanthrene*. (XI. bzw. III. vgl. vorst. Ref.) Bei der Acetylierung von 9-Brom- u. 9-Chlorphenanthren (vgl. vorst. u. drittvorst. Ref.) entsteht nicht nur das 3-Acetyl-deriv., sondern auch ein Nebenprod., bei dem der Acetylrest in die 1- oder 8-Stellung eingetreten ist. Zur Identifizierung dieser Verb. wurden ähnliche Rkk. wie bei dem 3-Acetyl-deriv. durchgeführt, z. B. Oxydation zum Chinon bzw. zur Carbonsäure, Enthalo-genierung, Red. nach CLEMMENSEN, Bromierung, Ersatz des α -Bromatoms durch eine Dialkylamino-gruppe u. Red. des Aminoketons zum Aminoalkohol. Gegen Malaria waren die Amino-verb. nicht wirksam.

Versuche: *1- oder 8-Acetyl-9-bromphenanthren* (I), $C_{16}H_{11}OBr$, Nebenprod. bei der Darst. des 3-Acetyl-deriv., Krystalle aus Chlf., F. 185,6⁰ (Oxim, $C_{16}H_{12}ONBr$, Nadeln aus Methanol, F. 183—184⁰; Semicarbazon, $C_{17}H_{14}ON_2Br$, Nadeln aus A., F. 220—221⁰). — *1-Acetylphenanthren-9.10-chinon*, $C_{16}H_{10}O_3$, durch Oxydation von I mit Chromsäure, orangefelbe Nadeln aus Eisessig, Zers. ohne Schmelzpunkt. — *9-Bromphenanthren-1- oder 8-carbonsäure*, $C_{15}H_{10}O_2Br$, durch Oxydation von I mit NaOCl, Krystalle aus Eisessig, F. 291—292⁰ (Methylester, $C_{16}H_{11}O_2Br$, Nadeln aus Methanol, F. 135,5—136⁰). — *Phenanthren-1-carbonsäure*, $C_{15}H_{10}O_2$, durch katalyt. Red. des Methylesters des vorigen oder des entsprechenden 9-Cl-Deriv. u. anschließende Verseifung, Krystalle aus Eisessig, F. 228,5—229,5⁰. — *1- oder 8-Äthyl-9-bromphenanthren*, durch Red. von I mit Zn in Ggw. von Eisessig u. konz. HCl, Krystalle aus Aceton-Methanol, F. 72,5—73,5⁰. — *1-Äthylphenanthren*, durch katalyt. Red. des vorigen, Nadeln aus A., F. 61,5—63⁰ (Pikrat, hellorange, F. 109—110⁰). — *1-Äthylphenanthren-9.10-chinon*, durch Oxydation des vorigen mit Chromsäure, orangefelbe Nadeln, F. 153—154⁰. — *1- oder 8-Acetyl-9-chlorphenanthren*, $C_{16}H_{11}OCl$, Nebenprod. bei der Darst. des 3-Acetyl-deriv., Krystalle aus Chlf., F. 159—160⁰ (Oxim, $C_{16}H_{12}ONCl$, Krystalle aus Methanol, F. 171—173⁰). — *9-Chlorphenanthren-1- oder 8-carbonsäure*, $C_{15}H_9O_2Cl$, durch Oxydation des vorigen mit NaOCl, Nadeln aus Eisessig, F. 293—294⁰ (Methylester, $C_{16}H_{11}O_2Cl$, Krystalle aus Methanol, F. 129,5—130⁰). — *1- oder 8-(α -Bromacetyl)-9-bromphenanthren*, $C_{16}H_{10}OBr_2$, durch Bromierung von I, Nadeln aus Dioxan-Methanol, F. 126—127⁰. — *1- oder 8-(2-Diamylamino-1-oxoäthyl)-9-bromphenanthrenhydrochlorid*, $C_{28}H_{33}ONCl_2$, aus dem vorigen u. Diamylamin, Nadeln aus Methanol-Aceton-Ae., F. 156—157,5⁰. — *1- oder 8-(2-Diamylamino-1-oxoäthyl)-9-brom-*

phenanthrenhydrochlorid, C₂₆H₃₅ONClBr, durch Red. des vorigen mit Al-Isopropylat. Nadeln aus Methanol-Aceton-Ae., F. 178,5—179° (J. org. Chemistry 11. 329—33, Juli 1946. Chicago, Ill., Res. Labor. of Lady Esther Inc.) 132.2751

Everette L. May, *Versuche zur Auffindung neuer Mittel gegen Malaria*. XIII. Mitt. Alkalamine, die sich von Phenanthren und Anthracen ableiten. (XII. vgl. vorst. Ref.) Wenn Phenanthren-9-aldehyd oder 1.2.3.4-Tetrahydrophenanthren-9-aldehyd 1 Stde. oder Anthracen-9-aldehyd 2—3 Stdn. mit einem aliphat. Aminoalkohol der Formel H₂N·CH₂·CHOH·R (R = Alkyl) in Ggw. von absol. A. unter Rückfluß gekocht wird, entstehen Aldimine, die bei 4—24std. Hydrierung in Ggw. von Pt-Oxyd in die entsprechenden sek. Aminoalkohole der Formel P—CH₂·NH·CH₂·CHOH·R (P = Phenanthren-, Tetrahydrophenanthren- oder Anthracenrest) übergehen. Einige von ihnen wurden durch 1—2std. Kochen mit CH₂O in Ggw. von Ameisensäure am N methyliert. Die Prodd. wurden in Form ihrer Hydrochloride abgeschieden u. auf ihr Verh. gegen Malariabakterien geprüft. Nur das 9-[N-(β-Oxyamyl)-aminomethyl]-phenanthrenhydrochlorid zeigte geringfügige Wirksamkeit.

Versuche: Hydrochloride von 9-Aminomethylphenanthren mit folgenden Substituenten in der Aminogruppe: N-(β-Oxypropyl)-, C₁₈H₂₀ONCl, Platten aus A.—Ae., F. 216 bis 217°; N-(β-Oxybutyl)-, C₁₈H₂₂ONCl, Nadeln aus A.—Ae., F. 195—198°; N-(β-Oxyamyl)-, C₂₀H₂₄ONCl, Nadeln oder Platten aus A.—Ae., F. 217—218,5°, u. N-(β-Oxyoctyl)-, C₂₈H₃₀ONCl, Nadeln aus A., F. 182—184° (Halbhydrat, F. 180—182,5°). — Hydrochloride von 9-Aminomethyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren mit folgenden Substituenten in der Aminogruppe: N-(β-Oxypropyl)-, C₁₈H₂₄ONCl, Prismen aus A.—Ae., F. 198,5—200°; N-(β-Oxybutyl)-, C₁₉H₂₆ONCl, Stäbchen aus A.—Ae. mit 1 Mol A., F. 157—159°; N-(β-Oxyamyl)-, C₂₀H₂₈ONCl, Platten aus A., F. 188,5—190,5°; N-Methyl-N-(β-oxypropyl)-, C₁₈H₂₆ONCl, Prismen aus A.—Aceton, F. 161—165°; N-Methyl-N-(β-oxybutyl)-, C₂₀H₂₈ONCl, Stäbchen aus A.—Ae., F. 188—190°, u. N-Methyl-N-(β-oxyamyl)-, C₂₁H₃₀ONCl, Platten aus A.—Aceton, F. 162,5—164,5°. — Hydrochloride von 9-Aminomethylanthracen mit folgenden Substituenten in der Aminogruppe: N-(β-Oxypropyl)-, C₁₈H₂₀ONCl, gelbe Nadeln aus A., F. 198—199° (freie Base, C₁₈H₁₈ON, Platten aus A., F. 93—94°); N-(β-Oxybutyl)-, C₁₉H₂₂ONCl, breite Nadeln aus A.—Ae., F. 211—212,5°, u. N-(β-Oxyamyl)-, C₂₀H₂₄ONCl, Stäbchen aus A.—Ae., F. 214—215°. — 9-[N-(β-Oxyamyl)-aminomethyl]-9.10-dihydroanthracenhydrochlorid, C₂₆H₂₆ONCl, Platten aus A., F. 201—202,5°. — Das oben beschriebene 9-[N-Methyl-N-(β-oxypropyl)-aminomethyl]-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren wurde zur Identifizierung außerdem durch 48std. Kochen von 9-Chlormethyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren mit dem Reaktionsprod. aus Propylenoxyd u. Methylamin dargestellt, Hydrochlorid wie oben, Pikrat, C₂₅H₂₆O₈N₄, gelbe Stäbchen aus A., F. 87—89° (J. org. Chemistry 11. 353—58, Juli 1946. Bethesda, Md., National Inst. of Health.) 132.2751

Lewis J. Sargent und Lyndon Small, *Versuche zur Auffindung neuer Mittel gegen Malaria*. XIV. Mitt. Studien in der Acridinreihe. II. Mitt. Dialkylaminoalkylamine, die sich vom 9-Chlor-1.2.3.4-tetrahydroacridin ableiten. (XIII. vgl. vorst. Ref.; I. vgl. C. 1946. I. 345) Erhitzt man 9-Chlor-1.2.3.4-tetrahydroacridin mit Dialkylaminoalkylaminen im geschlossenen Rohr 20—24 Stdn. auf 180° in Ggw. von Cu-Bronze, so werden die entsprechenden 9-(Dialkylaminoalkylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridine in 60—88% ig. Ausbeute erhalten. Nur im Falle des δ-Diäthylamino-α-methylbutylamins ist 72std. Erhitzen auf 220° erforderlich. Die Prodd. sind viscose, bernsteinfarbige Sirupe, mit Ausnahme des Morpholinderiv., das kryst. hergestellt werden konnte. Die Öle wurden in Form ihrer Salze abgeschieden. Keine der Verb. zeigte Wirksamkeit gegen Malaria.

Versuche: 9-Chlor-1.2.3.4-tetrahydroacridin, C₁₃H₁₂NCl, aus Tetrahydroacridon u. POCl₃, Krystalle aus Aceton, F. 66—68°. — 9-Brom-1.2.3.4-tetrahydroacridin, C₁₃H₁₂NBr, durch Erhitzen von Tetrahydroacridon mit PBr₃ auf 125°, Krystalle aus Methanol oder Aceton, F. 78—80°. — Folgende 9-(Dialkylaminoalkylamino)-1.2.3.4-tetrahydroacridine wurden auf die oben angegebene Weise dargestellt: 9-(γ-Dimethylaminopropylamino)-, Sirup (Dipikrat, C₃₀H₃₁O₁₄N₉, gelbe Prismen aus Aceton—Ae., F. 199—200,5°); 9-(γ-Diäthylaminopropylamino)-, Sirup (Dihydrochlorid, C₃₀H₃₁N₃Cl₂, flache Prismen aus A.—Ae., F. 194,5—196°; Diperchlorat, C₂₀H₃₁O₈N₃Cl₂, Nadeln aus A.—Ae., F. 174,5—176°); 9-(γ-Dibutylaminopropylamino)-, Sirup (Diperchlorat, C₂₄H₃₉O₈N₃Cl₂, Nadeln aus Aceton—Ae., F. 173—175°; Dipikrat, C₃₆H₄₅O₁₄N₉, gelbe Platten aus Aceton—Ae., F. 161—163°); 9-(γ-Diamylaminopropylamino)-, Sirup (Diperchlorat, C₂₆H₄₃O₈N₃Cl₂, Prismen aus A.—Ae., F. 157,5—159°; Sulfat, F. 80°); 9-(γ-Diisamylaminopropylamino)-, Sirup (Dipikrat, C₃₈H₄₇O₁₄N₉, gelbe Platten aus Aceton—Ae., F. 191—192,5°); 9-(δ-Diäthylamino-α-methylbutylamino)-, Sirup (Diperchlorat, C₂₂H₃₅O₈N₃Cl₂, Prismen aus Aceton—Ae., F. 147—148,5°; Phosphat, F. 106—108°); 9-(Methyl-γ-diäthylaminopropylamino)-, Sirup (Diperchlorat, C₂₁H₃₃O₈N₃Cl₂, gelbe Pris-

men aus Aceton-Ae., F. 166,5—168°) u. 9-Morpholino-, C₁₇H₂₀ON₂, Prismen aus wss. A., F. 145—146,5° (Hydrochlorid, C₁₇H₂₁ON₂Cl, gelbe Prismen aus A., F. 282—284° Zersetzung). (J. org. Chemistry 11. 359—62. Juli 1946. Bethesda, Md., National Inst. of Health.) 132.2751

Everette L. May und Erich Mosettig, *Versuche zur Auffindung neuer Mittel gegen Malaria*. XV. Mitt. *Aminoalkohole des Typs —CHOH·CH₂·NR₂, die sich vom 3-Chlor-6-acetylphenanthren ableiten*. (XIV. vgl. vorst. Ref.) Bei der Einw. von Acetylchlorid auf 3-Chlorphenanthren in Ggw. von AlCl₃ u. Nitrobenzol erhält man 3-Chlor-6-acetylphenanthren (I) in 60%ig. Ausbeute. Daneben bilden sich in 3 bzw. 2%ig. Ausbeute zwei Isomere, bei denen die Stellung der Acetylgruppe nicht ermittelt wurde. Doch steht fest, daß dabei die 9- oder 10-Stellung nicht besetzt worden ist. — Auch bei der Acetylierung von 3-Acetylaminophenanthren nimmt die Acetylgruppe die 6-Stellung ein. Das entstandene Prod. läßt sich zur Aminoverb. verseifen, worauf die NH₂-Gruppe über die Diazoverb. durch OH oder Cl ersetzt werden kann. — Durch Bromieren von I wird die ω-Bromacetylverb. hergestellt. Diese läßt sich durch Behandlung mit den Hydrobromiden von sek. aliph. Aminen in die entsprechenden Aminoketone überführen, die mit Al-Isopropylat u. Isopropylalkohol zu den betreffenden Aminoalkoholen red. werden. Die letzteren wurden als Hydrochloride isoliert. Sie sind gegen Plasmodium gallinaceum 4—8mal so akt. wie die chlorfreien Aminoalkohole. Gegen Gallinaceum-Malaria sind sie unwirksam.

Versuche: 3-Chlor-6-acetylphenanthren (I), C₁₆H₁₁OCl, durch Acetylieren von 3-Chlorphenanthren, weiße Stäbchen, F. 111,5—112,5°. — 3-Chlor-*x*-acetylphenanthren, C₁₆H₁₁OCl, bei der vorigen Rk., 2 Formen: Nadeln aus Methanol, F. 96—97°, u. weiße Prismen aus Methanol, F. 106—107°. — 3-Chlor-*y*-acetylphenanthren, C₁₆H₁₁OCl, bei der vorigen Rk., weiße viereckige Platten aus Methanol, F. 138—139° (Semicarbazon, C₁₇H₁₄ON₂Cl + ½ C₉H₅OH, glitzernde weiße Platten aus Dioxan, F. 244—245° Zers.). — 3-Acetylamino-6-acetylphenanthren, C₁₈H₁₅O₂N, durch Acetylieren von 3-Acetylaminophenanthren, hellgelbe Platten aus Nitrobenzol oder Dioxan, F. 238,5—239,5°. — 3-Amino-6-acetylphenanthren, C₁₆H₁₃ON, durch Verseifung des vorigen mit konz. HCl, breite gelbe Nadeln aus Methanol, F. 140,5—142°. — 3-Chlor-6-*ω*-bromacetylphenanthren, C₁₆H₁₀OClBr, durch Bromieren von I, weiße Nadeln aus Äthylacetat, F. 202—203°. Daraus auf die oben angegebene Weise die Hydrochloride von 3-Chlor-6-(β-dialkylamino-*α*-oxyäthyl)phenanthren, bei denen für Alkyl folgende Reste stehen: Methyl, C₁₈H₁₉ONCl₂, Platten aus A.—Ac., F. 197,5—199°; Äthyl, C₂₀H₂₃ONCl₂, Stäbchen aus A.—Aceton, F. 200,5—202,5°; Propyl, C₂₂H₂₇ONCl₂, große Nadeln aus A.—Aceton, F. 210—211,5°; Butyl, C₂₄H₃₁ONCl₂, feine lange Nadeln aus A.—Aceton, F. 206—208°; Amyl, C₂₆H₃₅ONCl₂, feine Nadeln aus Aceton, F. 190—192,5°; Heptyl, C₂₈H₃₉ONCl₂, schmale Nadeln aus Aceton, F. 132—134°; Heptyl, C₃₀H₄₃ONCl₂, feine Nadeln aus Ae.—Aceton, F. 154—155,5°; Octyl, C₃₂H₄₇ONCl₂, Nadeln aus Aceton, F. 137—138°, u. Nonyl, C₃₄H₅₁ONCl₂, lange dünne Nadeln aus Aceton, F. 144—145,5°. (J. org. Chemistry 11. 429—34. Sept. 1946. Bethesda, Md., National Inst. of Health.) 132.2753

Everette L. May und Erich Mosettig, *Versuche zur Auffindung neuer Mittel gegen Malaria*. XVI. Mitt. *Aminoalkohole des Typs —CHOH·CH₂·NR₂, die sich vom 3-Chlor-9-acetylphenanthren ableiten*. (XV. vgl. vorst. Ref.) Während bei der Acetylierung von 3-Chlorphenanthren in Ggw. von AlCl₃ u. Nitrobenzol die Acetylgruppe vorwiegend in die 6-Stellung eintritt, entsteht beim Ersatz von Nitrobenzol durch Tetrachloräthan zu 20% 3-Chlor-9-acetylchlorid. Das gleiche Prod. erhält man bei der Umsetzung von *o*-Nitrophenylessigsäure mit *p*-Chlorbenzaldehyd, Red. der gebildeten α-[*o*-Nitrophenyl]-*p*-chlorzimtsäure zur Aminoverb., Ringschluß unter Abspaltung von NH₃ u. Umwandlung der Carboxylgruppe in die Acetylgruppe auf dem Wege über die Diazomethanverbindung. Aus der letzteren läßt sich 3-Chlor-9-*ω*-bromacetylphenanthren gewinnen, das bei der Rk. mit sek. Aminen über die Aminoketone in die entsprechenden Aminoalkohole übergeführt werden kann. Diese zeigen keine Wrkg. gegen Malaria.

Versuche: α-[*o*-Nitrophenyl]-*p*-chlorzimtsäure, C₁₅H₁₀O₄NCl, durch 15—20std. Erhitzen des Na-Salzes der *o*-Nitrophenylessigsäure mit *p*-Chlorbenzaldehyd in Ggw. von ZnCl₂ u. Essigsäureanhydrid, hellgelbe prismat. Stäbchen aus Methanol, F. 199 bis 200,5°. — α-[*o*-Aminophenyl]-*p*-chlorzimtsäure, durch Red. der vorigen mit FeSO₄ u. NH₃, F. 138—140°. (Geht beim Umkrystallisieren unter Abspaltung von W. in *p*-Chlorbenzaloxindol, C₁₅H₁₀ONCl, gelbe Nadeln aus A., F. 188—190°, über.) — 3-Chlorphenanthren-9-carbonsäure, C₁₅H₉O₂Cl, durch Diazotieren der vorigen u. Behandeln der Diazoverb. mit Cu-Bronze, dünne Nadeln aus A., F. 250—252°. — 3-Chlor-9-phenanthrolylchlorid, C₁₆H₉OCl₂, durch 2std. Kochen der vorigen mit SOCl₂ in Ggw. von Bzl., lange Nadeln aus Bzl., F. 153—154°. — 3-Chlor-9-phenanthrolyldiazomethan (I), aus dem vorigen u.

Diazomethan, F. 150—151,5° Zers. — 3-Chlor-9- ω -bromacetylphenanthren (II), C₁₆H₁₀OClBr, durch Behandeln von I mit HBr in Ggw. von Dioxan, prismat. Stäbchen aus Äthylacetat, F. 127—128°. — 3-Chlor-9-acetylphenanthren, C₁₆H₁₁OCl, durch Behandeln von I mit HJ in Ggw. von Chlf. oder durch 10std. Einw. von Acetylchlorid auf 3-Chlorphenanthren in Ggw. von AlCl₃ u. symm. Tetrachloräthan, Krystalle aus Methanol, F. 115—116°. (Bei der Acetylierung entsteht als Nebenprod. eine Verb. vom F. 103 bis 104°, vielleicht ein Gemisch gleicher Mengen 3-Chlor-6- u. 3-Chlor-9-acetylphenanthren.) — 3-Chlor-9-[2-dihexylamino-1-oxyäthyl]-phenanthrenhydrochlorid, C₂₉H₃₉ONCl₂, aus II u. Dihexylaminhydrobromid nebst anschließender Red. des Aminoketons mit Al-Isopropylat u. Ausfällung der Base mit HCl, Stäbchen aus Aceton, F. 164—165,5°. — 3-Chlor-9-[2-diheptylamino-1-oxyäthyl]-phenanthrenhydrochlorid, C₃₀H₄₃ONCl₂, analog dem vorigen, rechteckige Platten aus Ae.—Aceton, F. 137—138,5°. (J. org. Chemistry 11. 435—40. Sept. 1946.) 132.2753

Everette L. May und Erich Mosettig, *Versuche zur Auffindung neuer Mittel gegen Malaria*. XVII. Mitt. *Aminoalkohole des Typs -CHOH·CH₂·NR₂*, die sich von 3-Chlor-10-acetylphenanthren ableiten. (XVI. vgl. vorst. Ref.) 3-Chlorphenanthren-10-carbonsäure wird in der im vorst. Ref. angegebenen Weise in 3-Chlor-10- ω -bromacetylphenanthren umgewandelt, das sich mit H₂ entbromieren bzw. mit sek. Aminen in die entsprechenden Aminoketone überführen läßt. Aus den letzteren sind durch Red. die Aminoalkohole erhältlich. Sie sind gegen Malaria unwirksam.

Versuche: 3-Chlor-10-phenanthroylchlorid, C₁₅H₈OCl₂, aus 3-Chlorphenanthren-10-carbonsäure u. SOCl₂, lange Nadeln aus Bzl., F. 154—156,5°. — 3-Chlor-10-phenanthrolyldiazomethan (I), aus dem vorigen u. Diazomethan, F. 150—152° Zersetzung. — 3-Chlor-10- ω -bromacetylphenanthren (II), C₁₆H₁₀OClBr, durch Behandeln von I mit HBr, breite Nadeln aus Bzl. oder Äthylacetat, F. 126,5—127°. — 3-Chlor-10-acetylphenanthren, C₁₆H₁₁OCl, durch Behandeln von I mit HJ oder durch katalyt. Hydrieren von II, Nadeln aus Methanol, F. 139—140°. — Durch Umsetzung von II mit Diaminieren u. anschließende Red. der entstandenen Aminoketone mit Al-Isopropylat nebst Ausfällung der Basen mit HCl gewinnt man die Hydrochloride von 3-Chlor-10-[β -dialkylamino- α -oxyäthyl]-phenanthren, bei denen für Alkyl folgende Reste stehen: *Amyl*, C₂₆H₃₅ONCl₂, Nadeln aus A.—Aceton, F. 207—209°; *Hexyl*, C₂₈H₃₉ONCl₂, Prismen aus A.—Aceton, F. 183,5—185°; *Heptyl*, C₃₀H₄₃ONCl₂, Nadeln aus A.—Aceton, F. 184—186°; *Octyl*, C₃₂H₄₇ONCl₂, Nadeln aus Aceton, F. 177—178°; *Nonyl*, C₃₄H₅₁ONCl₂, Nadeln aus A.—Aceton, F. 176—177,5°. (J. org. Chemistry 11. 441—43. Sept. 1946.) 132.2753

Everette L. May und Erich Mosettig, *Versuche zur Auffindung neuer Mittel gegen Malaria*. XVIII. Mitt. *Aminoalkohole des Typs -CHOH·CH₂·NR₂*, die aus 3-Brom-10-acetylphenanthren entstehen. (XVII. vgl. vorst. R. f.) Durch Einw. von Diazomethan auf 3-Bromphenanthren-10-carbonsäurechlorid erhält man 3-Brom-10- ω -bromacetylphenanthren. Dieses geht bei der Umsetzung mit sek. Aminen in die entsprechenden Aminoketone über, die sich zu Aminoalkoholen reduzieren lassen. — Die Verbb. sind gegen Malaria unwirksam.

Versuche: 3-Bromphenanthren-10-carbonsäurechlorid, C₁₅H₈OClBr, aus der Säure u. SOCl₂, Nadeln aus Bzl., F. 160—161°. — 3-Brom-10- ω -bromacetylphenanthren, C₁₆H₁₀OBr₂, durch Einw. von Diazomethan auf das vorige in Ggw. von Ae. u. Bzl. u. Behandeln des Diazoketons mit 40% ig. HBr in Ggw. von Dioxan, gelbliche Nadeln aus Äthylacetat, F. 129—130°. (Liefert bei der Hydrierung 3-Brom-10-acetylphenanthren, C₁₆H₁₁OBr, Nadeln aus A., F. 144,5—145,5°) — 3-Brom-10-(β -dibutylamino- α -oxyäthyl)-phenanthrenhydrochlorid, C₂₄H₃₀ONBr·HCl, durch Umsetzung des vorigen mit Dibutylamin u. Red. des Aminoketons mit Al-Isopropylat, Stäbchen aus A., F. 225—226,5°. — 3-Brom-10-(β -diamylamino- α -oxyäthyl)-phenanthrenhydrochlorid, C₂₆H₃₄ONBr·HCl, analog dem vorigen, Stäbchen aus A.—Aceton, F. 124—215°. — 3-Brom-10-(β -dihexylamino- α -oxyäthyl)-phenanthrenhydrochlorid, C₂₈H₃₈ONBr·HCl, Prismen aus A.—Aceton, F. 199 bis 200°. — 3-Brom-10-(β -diheptylamino- α -oxyäthyl)-phenanthrenhydrochlorid, C₃₀H₄₂ONBr·HCl, Nadeln aus A.—Aceton, F. 191—192°. (J. org. Chemistry 11. 627—30. Nov. 1946. Bethesda, Md., National Inst. of Health.) 132.2756

Everette L. May und Erich Mosettig, *Versuche zur Auffindung neuer Mittel gegen Malaria*. XIX. Mitt. *Aminoalkohole des Typs -CHOH·CH₂·NR₂*, die sich von Dichlorphenanthren ableiten. (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Durch Diazierungschluß von α -(3,4-Dichlorphenyl)- α -aminozimtsäure werden nebeneinander 2,3-Dichlor- u. 3,4-Dichlorphenanthren-10-carbonsäure im Verhältnis 1:2,5 erhalten. In diesen läßt sich in der im vorst. Ref. beschriebenen Weise die Carboxylgruppe durch eine sek. Aminoäthanolgruppe ersetzen. — Die Verbb. sind unwirksam gegen Malaria.

Versuche: 3,4-Dichlorphenylessigsäure, C₈H₆O₂Cl₂, aus 3,4-Dichlorbenzylchlorid u. NaCN nebst anschließender Verseifung des Nitrils mit KOH, Nadeln aus Ligroin-Bzl., F. 82—82,5°. — α -(3,4-Dichlorphenyl)-o-nitrozimtsäure, C₁₅H₉O₄NCl₂, aus dem K-Salz der vorigen u. o-Nitrobenzaldehyd in Ggw. von Essigsäureanhydrid, gelbe Platten, aus Essigsäure, F. 185—186,5°. — α -(3,4-Dichlorphenyl)-o-aminozimtsäure, C₁₅H₁₁O₂NCl₂, durch Red. der vorigen mit FeSO₄ in Ggw. von NH₃, Platten aus A., F. 208—209,5°. — 2,3-Dichlorphenanthren-10-carbonsäure (I), C₁₅H₈O₂Cl₂, durch Umsetzung der vorigen mit Isoamylnitrit in Ggw. von HCl u. Behandlung der Diazoverb. mit Na-Hypophosphit, Cu-Bronze u. H₂SO₄, Nadeln aus Dioxan, F. 307—310°. — 2,3-Dichlorphenanthren-10-carbonsäurechlorid, C₁₅H₇OCl₂, aus I u. SOCl₂, Nadeln aus Bzl., F. 180—181°. — 2,3-Dichlor-10- ω -bromacetylphenanthren, C₁₆H₉OCl₂Br, durch Umsetzung des vorigen mit Diazomethan u. Behandlung des Diazoketons mit HBr, Nadeln aus Bzl., F. 184—185°. (Liefert bei der Hydrierung 2,3-Dichlor-10-acetylphenanthren, C₁₆H₁₀OCl₂, Nadeln aus A., F. 174,5 bis 176,5°.) — 2,3-Dichlor-10-(β -diamylamino- α -oxyäthyl)-phenanthrenhydrochlorid, C₂₆H₃₃ONCl₂·HCl, aus dem vorigen u. Diamylamin nebst anschließender Red. mit Al-Isopropylat, Nadeln aus A.-Aceton, F. 225—227°. — 2,3-Dichlor-10-(β -diheptylamino- α -oxyäthyl)-phenanthrenhydrochlorid, C₃₀H₄₁ONCl₂·HCl, analog dem vorigen, Nadeln aus A.-Aceton, F. 208—209,5°. — 3,4-Dichlorphenanthren-10-carbonsäure, C₁₅H₈O₂Cl₂, Hauptprod. bei der Darst. von I, Nadeln aus A. u. Essigsäure, F. 253—255°. — 3,4-Dichlorphenanthren-10-carbonsäurechlorid, C₁₅H₇OCl₂, Nadeln aus Bzl., F. 155,5—157°. — 3,4-Dichlor-10- ω -bromacetylphenanthren, C₁₆H₉OCl₂Br, Nadeln oder Prismen aus Äthylacetat, F. 137—138°. — 3,4-Dichlor-10-acetylphenanthren, C₁₆H₁₀OCl₂, Kristalle aus A., F. 150—151°. — 3,4-Dichlor-10-(β -dihexylamino- α -oxyäthyl)-phenanthrenhydrochlorid, C₂₈H₃₇ONCl₂·HCl, Prismen aus A.-Aceton, F. 180—182°. (J. org. Chemistry 11. 631—35. Nov. 1946. Bethesda, Md., National Inst. of Health.) 132.2756

Everette L. May und Erich Mosettig, Versuche zur Auffindung neuer Mittel gegen Malaria. XX. Mitt. Aminoalkohole des Typs -CH₂-CHOH·CH₂-NR₂, die sich von Phenanthren und Tetrahydrophenanthren ableiten. (XIX. vgl. vorst. Ref.) In Phenanthren-9-essigsäure bzw. 1.2.3.4-Tetrahydrophenanthren-9-essigsäure wird die Carboxylgruppe in der in den beiden vorst. Reff. beschriebenen Weise gegen eine Dialkylaminoäthanolgruppe ausgetauscht. — Die Verb. sind unwirksam gegen Malaria.

Versuche: Phenanthren-9-acetylchlorid, C₁₆H₁₁OCl, aus Phenanthren-9-essigsäure u. SOCl₂, Nadeln aus Ligroin, F. 92—93°. — 9-(γ -Brom- β -oxopropyl)-phenanthren (I), C₁₇H₁₃OBr, durch Umsetzen des vorigen mit Diazomethan u. Behandeln des Diazoketons mit HBr, Nadeln aus Bzl., F. 128,5—129,5°. — 9-(β -Oxopropyl)-phenanthren, C₁₇H₁₄O, durch Hydrierung von I, Nadeln aus Methanol, F. 98,5—99°. — 9-(γ -Dibutylamino- β -oxypropyl)-phenanthrenhydrochlorid, C₂₅H₃₃ON·HCl, aus I u. Dibutylamin nebst anschließender Red. des Aminoketons mit Al-Isopropylat, Prismen aus A.-Ae., F. 173—174°. — 9-(γ -Diamylamino- β -oxopropyl)-phenanthrenhydrochlorid, C₂₇H₃₅ON·HCl, aus I u. Diamylamin, Prismen aus A.-Ae., F. 172—173°. — 9-(γ -Diamylamino- β -oxypropyl)-phenanthrenhydrochlorid, C₂₇H₃₇ON·HCl, durch katalyt. Red. des vorigen, Prismen aus Aceton, F. 113—115° u. Kristalle aus A., F. 85—90° (Pikrat des letzteren, C₃₃H₄₀O₈N₄, gelbe Nadeln aus A., F. 115—117°) — 1.2.3.4-Tetrahydrophenanthren-9-acetylchlorid, C₁₆H₁₆OCl, aus der Säure u. SOCl₂, Prismen aus Lg., F. 66,5—67,5°. — 9-(γ -Brom- β -oxopropyl)-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, C₁₇H₁₇OBr, Nadeln aus Äthylacetat-Ae., F. 107 bis 108°. — 9-(β -Oxopropyl)-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, C₁₇H₁₈O, Prismen aus Methanol, F. 63—64°. — 9-(γ -Dihäthylamino- β -oxypropyl)-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, C₂₁H₂₉ON·HCl (katalyt. Red. des Aminoketons), Nadeln aus Aceton, F. 129—131° (Pikrat, C₂₇H₃₂O₈N₄, gelbe Nadeln aus A., F. 125—126,5°). — 9-(γ -Dihexylamino- β -oxypropyl)-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenhydrochlorid, C₃₁H₄₉ON·HCl (Red. des Aminoketons mit Al-Isopropylat), Nadeln aus Aceton, F. 136,5—137,5°. (J. org. Chemistry 11. 636—40. Nov. 1946. Bethesda, Md., National Inst. of Health.) 132.2756

H. Paillard und R. Szasz, Untersuchungen über einige Derivate des Furfurols. Bestimmung einiger ihrer physikochemischen Konstanten. Die folgenden Äther des Tetrahydrofurfylcarbinols (I) wurden durch Einw. der Halogenalkyle auf die Na-Verb. von I dargestellt: Isobutyläther von I, C₉H₁₆O₂, Kp.₈ 65—67°, D.₂₀⁴ = 0,9822, n_D²³ = 1,4369, Mol.-Refr. = 42,2 (berechnet 44,8), Oberflächenspannung σ ²³ = 28,68, Parachor P = 372 (berechnet 399,5), Dielektrizitätskonstante ϵ = 10,6. — n-Amyläther von I, C₁₁H₂₀O₂, Kp.₁₂ 89—91°, D.₄²³ = 0,8976, n_D²³ = 1,4293, Mol.-Refr. = 49,4 (berechnet 49,4), σ ²³ = 25,91, P = 432 (berechnet 438,5), ϵ = 4,3. — n-Heptyläther von I, C₁₂H₂₄O₂, Kp.₁₂ 122 bis 124°, D.₄²³ = 0,8995, n_D²³ = 1,4386, Mol.-Refr. = 58,3 (berechnet 58,6), σ ²³ = 27,64, P = 510 (berechnet 518,5), ϵ = 4,3. — n-Octyläther von I, C₁₃H₂₆O₂, Kp.₁₂ 139—142°, D.₄²³ = 0,8882, n_D²³ = 1,4401, Mol.-Refr. = 63,4 (berechnet 63,3), σ ²³ = 28,21, P = 554

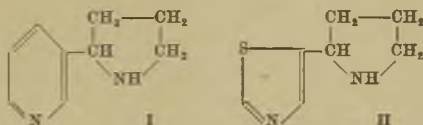
(berechnet 555,5); $\epsilon = 3,9$. — *Phenylpropyläther* von I, C₁₄H₂₀O₂, Kp₁₁ 108–110°, D₄²³ = 1,0073, n_D²³ = 1,5043, Mol.-Refr. = 64,6 (berechnet 64,6); $\sigma^{23} = 35,04$, P = 532 (berechnet 533,4); $\epsilon = 4,5$. — *Cinnamyläther* von I, C₁₄H₁₈O₂, Kp₁₃ 182–183°, D₄²³ = 1,0342, n_D²³ = 1,5328, Mol.-Refr. = 65,4 (berechnet 63,9); $\sigma^{23} = 35,03$, P = 485 (berechnet 522,4); $\epsilon = 4,8$. (Helv. chim. Acta 26. 1856–61. 15/10. 1943. Genf, Univ.)

167.2856

W. J. Chute und George F. Wright, *Verbesserte Herstellung von Chlorfurfurol*. Während die bisherige Darst. von 5-Chlor-2-furfurol durch Behandlung von Furfurolidiacetat mit SO₂Cl₂ nur eine 15%ig. Ausbeute (bezogen auf Furfurol) ergibt, kann die Ausbeute auf 33% gesteigert werden, wenn Furfurol in Ggw. von S u. Benzoylperoxyd chloriert wird. Man verfährt in der Weise, daß in eine sd. Lsg. von 1 Mol Furfurol in 800 ccm CS₂, die 0,020 Grammatome S u. 0,004 Mol Benzoylperoxyd enthält, 2 Mol Cl₂ innerhalb von 1 Stde. eingeleitet werden, worauf noch 3 Stdn. gekocht wird. Nach dem Aufarbeiten schmilzt das 5-Chlor-2-furfurol, das keine blasenziehenden Eigg. besitzt, bei 31,5–33°. (J. org. Chemistry 10. 541–43. Nov. 1945. Toronto, On., Univ. of Toronto.)

132.2859

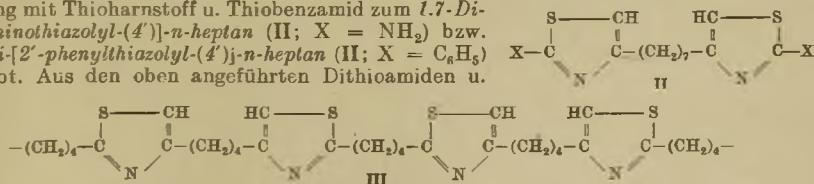
H. Erlenmeyer und R. Marbet, *Zur Kenntnis des α -[Thiazolyl-(5)]-pyrrolidins*. α -[Thiazolyl-(5)]-pyrrolidin (II), die dem Nornicotin (I) in der Thiazolreihe entsprechende Verb., wurde ausgehend von der Thiazol-5-carbonsäure synthetisiert. Bei der biol. Prüfung von II konnte eine I qualitativ u. quantitativ entsprechende Wirksamkeit festgestellt werden.



Versuche: *Thiazol-5-carbonsäure-äthylester*, aus Thioformamid u. Formylchloroessigester in Äther. — *Thiazol-5-carbonsäureamid*, aus dem Ester mit konz. wss. NH₃-Lösung. — *Thiazol-5-carbonsäurenitril*, C₄H₅N₂S, aus dem Amid durch Dest. mit P₂O₅ bei 220°/15 mm; aus Ae.-PAe., F. 53°, Kp₁₅ 90–93°. — *5-Benzoylthiazol*, C₁₀H₉ONS, aus dem Nitril mit C₆H₅MgBr in Ae., aus Ligroin, F. 89–90°. — *Methyl- γ -brompropyläther*, aus 2 Mol Trimethylenbromid u. 1 Mol NaOCH₃ in sd. Methanol. — *Thiazolyl-(5)- γ -methoxypropylketon*, aus der Mg-Verb. des vorst. Methyläthers u. Thiazol-5-carbonsäurenitril in Ae., Kp₁₄ 154–159°; *Chloroplatinat*, F. 208°; *Oxim*, C₈H₁₂O₂N₂S, aus 50%ig. A. oder Ligroin, F. 82–83°. — *1-[Thiazolyl-(5)]-1-amino-4-methoxybutan*, aus dem Oxim durch Red. mit Zn-Staub u. Fe in einem Gemisch aus A. u. Eisessig, Kp₁₄ 163–167°. — α -[Thiazolyl-(5)]-pyrrolidin (II), C₇H₁₀N₂S, aus der vorigen Verb. durch 5std. Kochen mit 66%ig. HBr, Kp₁₄ 135–137°; *Dipikrat*, F. 151–152°. (Helv. chim. Acta 29. 1946–49. 2/12. 1946. Basel, Univ.)

180.3134

H. Erlenmeyer und W. Büchler, *Zur Kenntnis von linear-polymeren Thiazolderivaten*. Vff. berichten über Verss. zur Synth. linear polymerer Thiazolderiv. aus den Dithioamiden der Adipinsäure, Azelainsäure u. Oxalsäure durch Kondensation mit 1,4-Dibromdiacetyl, 1,8-Dichloroctandion-(2,7) u. dem zu diesem Zweck neu hergestellten 1,11-Dichlorundecandion-(2,10). Die Reaktionsfähigkeit der letzteren Verb. wurde durch Umsetzung mit Thioharnstoff u. Thiobenzamid zum 1,7-Di-[2'-aminothiazolyl-(4')]-(n)-heptan (II; X = NH₂) bzw. 1,7-Di-[2'-phenylthiazolyl-(4')]-(n)-heptan (II; X = C₆H₅) erprobt. Aus den oben angeführten Dithioamiden u.



Dihalogendiketonen entstanden Prodd. vom Typus III — aus Adipinsäuredithioamid u. 1,8-Dichloroctandion-(2,7) —, aus deren Schmelze sich lange elast. Fäden ziehen lassen u. die aus benzol. Lsg. durch Verdunsten dichte zusammenhängende Filme zu bilden vermögen.

Versuche: *Azelainsäuredichlorid*, aus der Säure mit SOCl₂ bei 75°, Kp₁₃ 153°, Ausbeute 55%. — *1,11-Bisdiazoundecandion-(2,10)*, C₁₁H₁₆O₂N₄, aus dem Dichlorid mit Diazomethan in Ae., aus Bzl. gelbe Plättchen, F. 83°. — *1,11-Dichlorundecandion-(2,10)*, C₁₁H₁₈O₂Cl₂, aus dem Diazoketon in Ae.-Chlf. mit HCl, aus Methanol Nadeln, F. 56–57°; *Disemicarbazon*, C₁₃H₂₄O₂N₆Cl₂, aus Methanol, F. 155° Zersetzung. — *1,7-Di-[2'-aminothiazolyl-(4')]-(n)-heptan* (II; X = NH₂), C₁₃H₂₀N₄S₂, aus dem Dichlordiketon mit 2 Mol Thioharnstoff in 96%ig. A., Ausbeute 90%, aus 50%ig. A. blättrige Krystalle, F. 111°; *Dihydrochlorid*, aus wss. A., F. 254°. — *1,7-Di-[2'-phenylthiazolyl-(4')]-(n)-heptan* (II;

X = C₆H₅, C₃₅H₂₉N₂S₂, aus dem Dichlordiketon u. Thiobenzamid in A., Ausbeute 72,5%, aus Methanol schwach gelbliche, längliche Plättchen, F. 84°. — *Kondensationsprod. aus Adipinsäuredithioamid u. 1.8-Dichlorooctandion-(2.7)*, (C₇H₉NS)₂, aus den Komponenten durch 4std. Kochen in Eisessig, F. 135—145°. — *Kondensationsprod. aus Azelainsäuredithioamid u. 1.11-Dichlorundecandion-(2.10)*, in sd. A. hergestellt, F. unscharf 60°. — *Prod. aus Adipinsäuredithioamid u. 1.11-Dichlorundecandion-(2.10)*, erhalten durch 8std. Kochen in A., F. 64°. — *Prod. aus Azelainsäuredithioamid u. 1.8-Dichlorooctandion-(2.7)*, aus den Komponenten durch 5std. Kochen in A., F. unscharf 70—73°. — *Prod. aus Rubeanwasserstoff u. 1.8-Dichlorooctandion-(2.7)*, hergestellt durch 8std. Kochen in A., F. oberhalb 360°. — *Prod. aus Rubcanwasserstoff u. 1.11-Dichlorundecandion-(2.10)*, erhalten durch 5std. Kochen in A., Pulver, F. 150—155°. — *Prod. aus Azelainsäuredithioamid u. Dibromdiacetyl*, aus den Komponenten in A., F. 142—144°. (Helv. chim. Acta 29. 1924—29. 2/12. 1946. Basel, Univ.) 180.3136

Dukhaharan Chakravarti und Bankim Chandra Bera, Bildung von Cumarinen aus o-Oxyphenylbenzylketonen. V. Mitt. über Synthesen von Cumarinen aus o-Oxyarylalkylketonen. (III. vgl. C. 1940. II. 2612.) Die Methoxyderivv. der Ketone wurden entsprechend der REFORMATSKYSchen Rk. mit Bromessigsäureäthylester u. α-Brompropionsäureäthylester kondensiert. Die hierbei entstandenen Oxyester wurden durch Einw. von SOCl₂ u. Pyridin in ungesätt. Ester übergeführt, welche durch Rk. mit HJ quantitativ Cumarine lieferten.

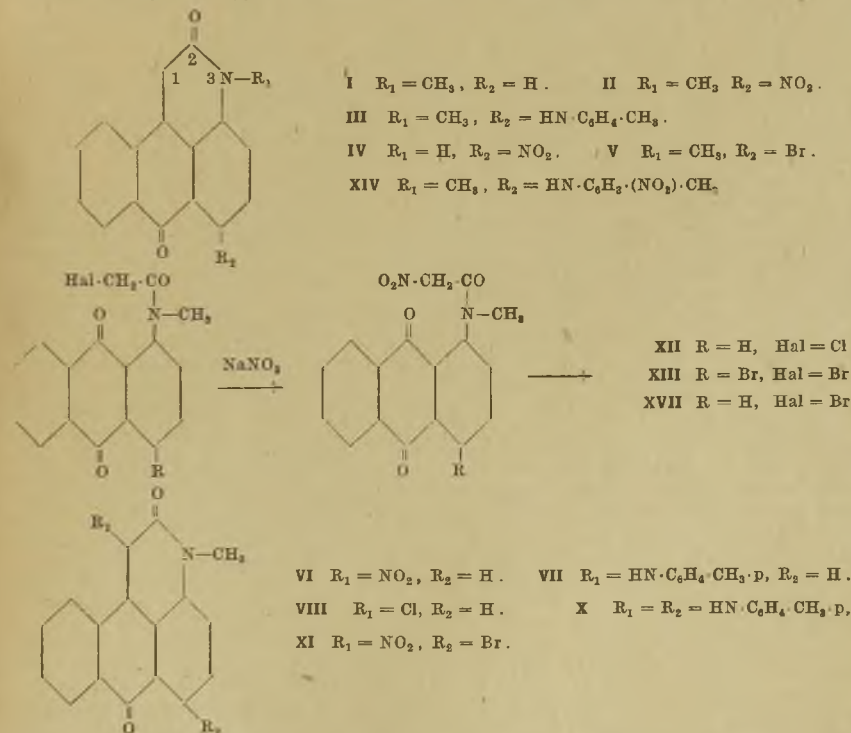
Versuche: a) *4-Benzyl-6-methylcumarin* (I). — *5-Methyl-2-oxyphenylbenzylketon* (II), aus dem Phenylacetat des p-Kresols u. AlCl₃ durch Erhitzen auf 130°, Krystalle, F. 63°, Kp.₆ 195—199°. — *5-Methyl-2-methoxyphenylbenzylketon* (III), aus II mit Methyljodid in alkoh. Na-Äthylat-Lsg.; dickes Öl, Kp.₂ 193°. — *Äthyl-5-methyl-2-methoxy-β-benzylcinnamat*, C₂₀H₂₂O₃ (IV) aus III u. Bromessigsäureäthylester durch Zn-Wolle in trockenem Bzl. u. nachfolgende Dehydrierung mit SOCl₂ u. Pyridin; dickes braunes Öl, Kp.₃ 200—205°, wird bei mehrtägigem Stehen fest, der Oxyester ist ein leicht braunes Öl, Kp.₃ 215—220°. — I, aus V durch Entmethylierung mit HJ, Krystalle, F. 148°. — *2-Äthoxy-5-methylphenylbenzylketon*, C₁₇H₁₈O₂ (IIIa), analog III aus II u. Äthyljodid, gelbes Öl, Kp.₅ 200—201°. — *Äthyl-[2-äthoxy-5-methyl-β-benzyl]-cinnamat*, aus IIIa, tiefbraunes Öl, Kp.₅ 210—215°. — Die Darst. der folgenden Verb. ist die gleiche wie die der entsprechenden Verb. unter a). — b) *3.6-Dimethyl-4-benzylcumarin*, C₁₈H₁₆O₂ (V). — *Äthyl-[2-methoxy-α-5-dimethyl-β-benzyl]-cinnamat*, C₂₁H₂₄O₃, aus III u. α-Brompropionsäureäthylester u. Dehydrierung, braune, viscose Fl., Kp.₂₅ 203°. — V, Nadeln, F. 136° (aus verd. A.). — c) *4-Benzyl-6-chlorcumarin*, C₁₆H₁₁O₂Cl (VII). — *2-Oxy-5-chlorphenylbenzylketon* (VI), aus 4-Chlorphenylmethyläther u. Phenylacetylchlorid nach WITTIG (Liebigs Ann. Chem. 446. [1925. 169]. — *Äthyl-[2-methoxy-5-chlor-β-benzyl]-cinnamat*, C₁₉H₁₉O₃Cl, schwachbraunes, dickes Öl, Kp.₄ 208°. — VII, Krystalle aus A., F. 101°. — d) *3-Methyl-4-benzyl-5-chlorcumarin* (VIII). — *Äthyl-[2-methoxy-5-chlor-α-methyl-β-benzyl]-cinnamat*, C₂₀H₂₁O₃Cl, Kp.₂ 212°, aus VI. — VIII, Nadeln aus A., F. 162°. — e) *4-Benzyl-6-methyl-8-chlorcumarin*, C₁₇H₁₃O₂Cl (IX). — *3-Chlor-5-methyl-2-oxyphenylbenzylketon*, C₁₅H₁₃O₂Cl, durch Kondensation von 2-Chlor-4-methylphenol mit äquimol. Mengen von Phenylacetylchlorid zu 2-Chlor-4-methylphenolphenylacetat u. Behandlung dieser Verb. nach FRIES [vgl. a)], schwach gelbe Nadeln, F. 110°. — *3-Chlor-5-methyl-2-methoxyphenylbenzylketon*, C₁₈H₁₅O₂Cl, schwach gelbes Öl, Kp._{3,5} 195—200°. — *Äthyl-[2-methoxy-3-chlor-5-methyl-β-benzyl]-cinnamat*, C₂₂H₂₁O₃Cl, sehr dickes, braunes Öl, Kp._{4,5} 210—215°. — IX, Nadeln, F. 161°. — f) *3.6-Dimethyl-4-benzyl-8-chlorcumarin*, C₁₈H₁₅O₂Cl (X). — *Äthyl-[2-methoxy-3-chlor-α-5-dimethyl-β-benzyl]-cinnamat*, C₂₁H₂₃O₃Cl, schwach gelbe Fl., Kp.₂ 210°. — X, Nadeln, F. 173°. (J. Indian. Chem. Soc. 21. 44—46. Febr. 1944. Calcutta, Univ.) 218.3254

Alfred Burger und Marie S. Bailey, Jodierte Dialkylaminoalkylpyridyläther. Die Annahme, daß der Ersatz des Benzolringes in halogenierten Dialkylaminoalkylphenyläthern durch Pyridin eine Steigerung der baktericiden Eig. gegen Tuberkelbacillen zur Folge haben würde, hat sich nicht bestätigt. Die nachst. aufgeführten Pyridinäther sowie ein analoger bas. Aether des 5.7-Dijod-8-oxychinolins u. *2.5-Dijod-6-oxynicotinsäure* zeigten in vitro keine abtöndende Wrkg. auf Tuberkelbacillen. — *Dijod-3-methoxyppridin*, C₈H₅ONJ₂, aus Dijod-3-oxypyridin u. Diazomethan in Ae. + Methanol, Krystalle, F. 100,5—101°. — *Trijod-3-methoxyppridin*, C₈H₄ONJ₃, Nadeln aus verd. Methanol, F. 113°. — *2.5-Dijod-6-oxynicotinsäure*, C₆H₃O₃NJ₂, durch tropfenweise Zugabe einer wss. Jodkaliumjodidlsg. zu einer heißen Lsg. von 6-Oxynicotinsäure in 20%ig. NH₄OH; gelbe Nadeln aus Dioxan + A., F. 242—249° (Zers.). — *Dijod-3-[2-diäthylaminoäthoxy]-pyridindihydrochlorid*, C₁₁H₁₆ON₂J₂ + 2 HCl, beim Kochen von Dijod-3-oxypyridin mit Diäthylaminoäthylchlorid in NaO·CH₃-Lsg. u. Überführung der erhaltenen Base in das Dihydrochlorid in

Aceton, Krystalle aus Methanol, F. 204—205°. — *Dijod-3-[(2-methylpiperidino)-3-propyloxy]-pyridindihydrochlorid*, C₁₄H₂₀ON₂J₂ + 2 HCl, Krystalle aus Methanol, F. 129 bis 129,5°. — *5.7-Dijod-8-[3-(2-methylpiperidino)-propyloxy]-chinolindihydrochlorid*, C₁₈H₂₂·ON₂J₂ + 2 HCl, aus 5.7-Dijod-8-oxychinolin u. 3-[2-Methylpiperidino]-propylechlorid in sd. NaO·CH₃-Lsg. + Dioxan u. nachfolgender Überführung in das Dihydrochlorid, Krystalle aus Bzl., F. 127—128,5°. (J. Amer. chem. Soc. 68, 520. März 1946. Charlottesville, Univ. of Virginia.) 117.3328

Ronald F. Brown und Stanley J. Miller, *Wirksame Mittel gegen Malaria in der 4-Dialkylaminomethyl-2-methyl-3-pyridolreihe*. Durch Sulfonierung von 2-Picolin mit rauchender H₂SO₄ u. anschließende Alkalischmelze wird *2-Picolin-3-ol* hergestellt. Dieses läßt sich nach MANNICH mit Dialkylaminen u. wss. Formaldehyd bzw. Trioxymethylen zu folgenden Verbb. umsetzen: *4-Diäthylaminomethyl-2-methyl-3-pyridol*, C₁₁H₁₈ON₂, hellgelbes Öl, Kp.₃ 100—100,5° (Dihydrochlorid, F. 210—211,5°, korr.); *4-Dibutylaminomethyl-2-methyl-3-pyridol*, C₁₅H₂₆ON₂, hellgelbes Öl, Kp.₃ 134—136°; *4-Piperidinomethyl-2-methyl-3-pyridol*, C₁₂H₁₈ON₂, hellgelbes Öl, Kp.₇ 145—147° (Dihydrochlorid, F. 250 bis 252° Zers. korr.). Alle drei Verbb. sind wirksam gegen Malaria. (J. org. Chemistry 11, 388—89. Juli 1946. Los Angeles, Calif., Univ. of Southern California, Chem. Labor.) 132.3328

C. F. H. Allen und C. V. Wilson, *Nitroanthrapyridone*. 3-Methylanthyrapyridon (I) gibt mit rauchender HNO₃ *3-Methyl-6-nitroanthrapyridon* (II). Die Nitrogruppe kann leicht durch einen Toluidinrest ersetzt werden unter Bldg. des bekannten *3-Methyl-6-p-toluidinoanthrapyridons* (III), das sich ident. erwies mit einem aus 3-Methyl-6-bromanthrapyridon (V) hergestellten Präparat. V dagegen läßt sich mit rauchender HNO₃ nicht nitrieren, eine direkte Nitrierung im heterocycl. Ring ist nicht möglich. Durch Ringschluß des N-Bromacetyl-1-methylaminoanthrachinons mit NaNO₂ gelingt jedoch die Darst. des *1-Nitro-3-methylanthyrapyridons* (VI). Auch diese Nitrogruppe kann leicht durch einen



Toluidinrest ersetzt werden unter Bldg. des *1-p-Toluidino-3-methylanthyrapyridons* (VII), das tief gelb gefärbt ist im Gegensatz zur 6-Verbindung. Beweisend für die 1-Stellung der Nitrogruppe ist die Überführung des bekannten *1-Chlor-3-methylanthyrapyridons* (VIII) in das gleiche 1-p-Toluidinoderiv., die Darst. des bekannten *1-Oxyanthrapyridons* durch

Hydrolyse der 1-Nitroverb. u. die Bldg. des gleichen 1,6-Ditoluidino-3-methylantrapyridons (X) aus dem 1-Chlor- bzw. dem 1-Nitro-3-methyl-6-bromanthrapyridon XI. VIII wird dargestellt durch Einwirken von Sulfurylchlorid auf 3-Methylantrapyridon in heißem Nitrobenzol. Dabei entsteht in geringer Ausbeute auch das 1,6-Dichlorprod., das durch die Umwandlung in das rote 1,6-Di-p-toluidinoprod. X nachgewiesen wurde. Im Gegensatz zur Nitrierung, bei der die 6-Stellung bevorzugt wird, wird bei der Chlorierung die 1-Stellung substituiert. Durch Ringschluß von N-Bromacetyl-1-methylamino-4-bromanthrachinon mit NaNO₂ entsteht XI, während mit 1-Chloracetaminoanthrachinon keine entsprechende Rk. möglich ist. Da VIII sich nicht mit NaNO₂ zur entsprechenden Nitroverb. umsetzen läßt, geht wahrscheinlich dem Ringschluß ein Austausch des Halogens in der Halogenacetylgruppe durch die Nitrogruppe voraus. Das in der Literatur ohne genaue Stellungsangabe der Nitrogruppe erwähnte Mononitroanthrapyridon von SEKA (Monatsh. 53—54. [1929.] 471) muß nach obigen Resultaten ein 6-Nitroanthrapyridon (IV) sein. Ein weiteres Nitroanthrapyridon entsteht, wenn eine Lsg. des Farbstoffs Alizarinrubinol R in Essigsäure mit Salpetersäure versetzt wird, wobei eine Sulfogruppe des Farbstoffs durch eine Nitrogruppe ersetzt wird. Durch Umsetzen von V mit 3-Nitro-4-aminotoluol entsteht das Nitroanthrapyridon XIV, das ident. ist mit dem aus Alizarinrubinol R durch Behandeln mit verd. HNO₃ hergestellten. Wird die Farbstoffbase III mit konz. HNO₃ behandelt, so entsteht ein Tetranitroderivat.

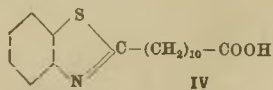
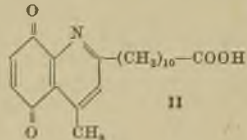
Versuche: 1-Laurylaminoanthrachinon, C₂₆H₃₃O₂N (XV), aus α-Chloranthrachinon u. techn. Laurylamin in sd. Pyridin (18 Stdn.), aus Ae. glänzend rote Krystalle, F. 86 bis 87°. — 1-Laurylamino-4-bromanthrachinon, C₂₆H₃₂BrO₂N (XVI), aus XV u. Brom in Pyridin, Krystalle aus Methanol-Ae. F. 67—68°. — N-Chloracetyl-1-methylaminoanthrachinon, C₁₇H₁₂O₃NCl (XII), aus 1-Methylaminoanthrachinon u. Chloracetylchlorid in sd. Bzl., F. 170—171,5°. — N-Bromacetyl-1-methylaminoanthrachinon, C₁₇H₁₂O₃NBr (XVII), F. 162°. — N-Chloracetyl-1-methylamino-4-bromanthrachinon (XVIII), F. 239°, u. N-Bromacetyl-1-methylamino-4-bromanthrachinon (XIII), statt Bzl. Xylol. Aus Äthylenglykolmonoäthyläther F. 233°. — 1-Carboxyanthrapyridon, C₁₇H₉O₄N, aus 1-Carbäthoxyanthrapyridon mit sd. wss.-alkohol. KOH. 1-Carbäthoxy-3-methylantrapyridon läßt sich nicht verseifen; es tritt Decarboxylierung ein unter Bldg. von 3-Methylantrapyridon. — Anthrapyridon, durch Erhitzen von 1-Carboxyanthrapyridon auf 285—295° (2 Stdn.) bei Ggw. einer Spur Kupferbronze, F. 406—407°. Ausbeute 65%. — 3-Methylantrapyridon (I), aus N-Acetyl-1-methylaminoanthrachinon in Äthylenglykolmonoäthyläther bei 110—120° in Ggw. von wenig KOH in W., F. 268—269°. Ausbeute 93%; 6-Bromderiv., F. 282°. — 1-Nitro-3-methylantrapyridon, C₁₇H₁₀O₄N₂ (VI), aus N-Bromacetyl-1-methylaminoanthrachinon in warmem Äthylenglykolmonoäthyläther u. konz. wss. NaNO₂, Krystalle, F. 335 bis 336°. Bei der N-Chloracetylverb. beträgt die Ausbeute 32%. Als Nebenprod. entsteht N-Glykoly-1-methylaminoanthrachinon, C₁₇H₁₃O₄N, F. 247°. — 1-Nitro-3-methyl-6-bromanthrapyridon, C₁₇H₉O₄N₂Br (XI), aus Nitrobenzol F. 332—334°. — 3-Methyl-6-nitroanthrapyridon, C₁₇H₁₀O₄N₂ (II), aus 3-Methylantrapyridon mit HNO₃ (D. 1,59), aus Nitrobenzol F. 385°. — Tetranitro-3-methyl-6-p-toluidinoanthrapyridon, C₂₄H₁₄O₁₀N₆, aus III mit HNO₃ (D. 1,41), aus Chlorbenzol tiefrote Krystalle ohne F. — 3-Methyl-6-(2-nitro-4-methylamino)-anthrapyridon, C₂₄H₁₇O₄N₃, aus 3-Methyl-6-p-toluidinoanthrapyridon in Eisessig mit HNO₃, aus Nitrobenzol u. Trichlorbenzol F. 350—355°. Die gleiche Substanz wird aus Alizarinrubinol R mit verd. HNO₃ gewonnen oder wenn 3-Methyl-6-bromanthrapyridon mit 3-Nitro-4-aminotoluol in Trichlorbenzol bei Ggw. von Na-Acetat u. einer Spur Kupferacetat auf 180° erhitzt wird. — Brillantalarizarinlichtrot R in W. gelöst u. mit HNO₃ behandelt, gibt ein rotes Nitroderiv. C₂₆H₁₈O₄N₂Cl, aus Trichlorbenzol u. Pyridin ohne F. — 1-p-Toluidino-3-methylantrapyridon, C₂₄H₁₈O₂N₂ (VII), aus 1-Nitro-3-methylantrapyridon, Na-Acetat u. p-Toluidin bei 175° (4 Stdn.), aus Bzl.-Methanol tiefgelb, F. 239°. — 3-Methyl-6-p-toluidinoanthrapyridon, C₂₄H₁₈O₂N₂, aus Bzl. F. 270—271°. — 1,6-Di-p-toluidino-3-methylantrapyridon, C₃₁H₂₅O₂N₃ (X), aus Bzl. F. 246°. — 1-Oxy-3-methylantrapyridon, aus VI bzw. VIII u. alkohol. KOH, aus Eisessig F. 301—302°. (J. org. Chemistry 10. 594—602. Nov. 1945. Rochester 4, N. Y., Kodak-Laborr.) 282.3338

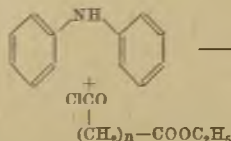
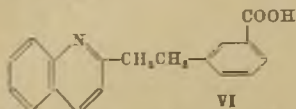
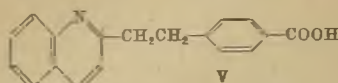
F.W. Bergstrom, Heterocyclische Nitroverbindungen II. Mitt. Hexacyclische Verbindungen. Pyridin, Chinolin und Isochinolin. (I. vgl. Chem. Reviews 16. [1935.] 305.) Übersicht mit 840 Zitaten. (Chem. Reviews 35. 77—278. Okt. 1944. Stanford, Calif., Univ.) 101.3378

Philip H. Dirstine und F. W. Bergstrom, Einige durch Kaliumamid aktivierte Phenylierungen in flüssigem Ammoniak. 2-Picolin, Chinaldin, Lepidin (II) u. o-Tolunitril wurden durch Zugeben von KNH₂ zu einer Lsg. ihrer K-Salze u. von Chlorbenzol in fl. NH₃ phenyliert. Hierbei wurden in durchschnittlich guter Ausbeute folgende Verb. hergestellt: 2-Benzylpyridin, 2-Benzhydrylpyridin, 2-Triphenylmethylpyridin, 2-Benzylchinolin, 2-Benzhydrylchinolin (I), 2-Triphenylmethylchinolin, 4-Benzylchinolin (III).

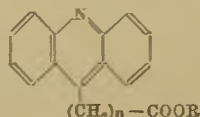
4-Benzhydrylchinolin (IV), o-Benzylbenzotrifl., o-Benzhydrylbenzotrifl. (o-Cyantri-phenylmethan). — Die Struktur des von WRIGHT u. BERGSTROM (C. 1938. I. 2696) hergestellten I wurde durch Oxydation zu *Diphenyl-2-chinolyldiphenylcarbinol* (VIII) erwiesen, das aus *Chinaldinsäureäthylester* u. C_6H_5MgBr synthetisiert wurde. — *2-n-Propylchinolin (VI), 2,4-Dimethylchinolin (V), 2,4-Dimethylpyridin* u. *9-Methylphenanthridin (VII)* konnten nach diesem Verf. nicht in befriedigender Weise phenyliert werden. Vers., I durch Red. von VIII zu erhalten, schlugen fehl; ebenso die FRIEDLÄNDER- oder PFITZINGER-Synth. aus *1,1-Diphenylacetone*. Schließlich erwies es sich als unmöglich, *Diphenyl-2-chinolyldibrommethan* (aus *Tribromchinaldin*, Bzl. u. $AlCl_3$) u. *2-Triphenylmethylchinolin* herzustellen. ω,ω -*Tribromchinaldin* wurde zu ω,ω -*Dibromchinaldin* durch Erhitzen mit konz. H_2SO_4 u. etwas A. red.: $C_9H_6NCBr_3 + C_2H_5OH = CH_3CHO + HBr + C_9H_6NCHBr_2$. — Aus II können III u. IV, jedoch nicht *4-Triphenylmethylchinolin* erhalten werden. IV läßt sich leicht zu *4-Chinolyldiphenylcarbinol* oxydieren. — Da V zwei reaktionsfähige Methylgruppen besitzt, ist sein K-Salz zweifellos ein Gemisch. Die Phenylierung führte zu einem Gemisch mehrerer Prodd., von denen keines definiert werden konnte (zwei kristallin. Fraktionen vom F. 163–165° bzw. 200–222° wurden isoliert, von denen die eine nach der Dest. ein Pikrat von der Zus. eines *Methylbenzylchinolinpikrats* lieferte). — VI ist der Phenylierung nicht zugänglich; VII bildet ein in NH_3 bei –33° nicht sehr lösl. Salz. Dieser Umstand dürfte die Phenylierung dieser Verb. verhindern. (J. org. Chemistry 11. 55–59. Jan. 1946. Stanford Univ., Calif., Chem. Laborr.) 320.3385

Edith Graef, James M. Frederickson und Alfred Burger, Studien über Tuberkelbekämpfung. Heterocyclische Fettsäuren. Es wurden langkettige Säuren, die heterocycl., bas. Ringe enthalten, synthetisiert. Ihre Wrkg. auf säurefeste Organismen sollte untersucht werden. Dabei wurden bes. mehrkernige Heterocyclen berücksichtigt, weil sie den Einbau von chinoiden Gruppierungen in die Fettsäuremoll. ermöglichen u. eine Wechselwrkg. dieser Gruppen mit den bakteriellen Oxydoredd. auftreten könnte. — Die Kondensation von langkettigen Carboxyaldehyden mit akt. α - oder γ -ständigen Methylgruppen der N-Heterocyclen schien ein gangbarer Weg zu den heterocycl. substituierten Fettsäuren zu sein. Aliph. Aldehyde setzten sich in einer Anzahl von Fällen glatt mit Chinaldin um, wenn in A. u. in Ggw. einer Spur von $ZnCl_2$ gearbeitet wurde. Die entstehenden Alkenylchinolinverb. konnten leicht hydriert werden. Wurde die gleiche Rk. aber mit verschiedenartigen Aldehydestern versucht, so wurden keine befriedigenden Resultate erhalten. — Nun wurde die Kondensation von *Chinaldylithium (XI)* mit ω -*Bromcarbonsäureestern* ausgewählt. Wenngleich auf diesem Wege *12-(2'-Chinolyldodecansäure (XIII))* aus *Chinaldin* u. *11-Bromundecansäureäthylester (XII)* tatsächlich entstand, empfahl die geringe Ausbeute von 7,5% das Verf. nicht für eine allg. Anwendung. Auch *4-Methyl-5,8-dimethoxychinaldylithium (I)* u. *5-Bromvaleriansäureäthylester (XIV)* lieferten *6-[4'-Methyl-5',8'-dimethoxychinolyldiphenyl-2'']-capronsäure (XV)* nur in unzureichender Menge. — Die Metallisierung von *2,4-Dimethyl-5,8-dimethoxychinolin* mit Phenylithium könnte zu einem Li-Deriv. des Chinaldyl- oder des Lepidyltypus führen. Ein eindeutiger Beweis seiner Konst. wurde nicht erhalten, doch sprechen manche Tatsachen für die Chinaldylverbindung. — Wurden die Ester von ω -Halogen-carbonsäuren durch Ester von Monochloriden von Dicarbonsäuren ersetzt, stiegen die Ausbeuten in manchen Fällen beträchtlich. Die Synth. lief über 2 Stufen, da die zunächst auftretenden *Ketosäuren* zu den *Fettsäuren* reduziert werden müssen. So ergaben I u. *Sebacinsäurechloridäthylester (III)* *10-Keto-11-[4'-methyl-5',8'-dimethoxychinolyldiphenyl-2'']-undecansäure (XVII)* u. dann *11-[4'-Methyl-5',8'-dimethoxychinolyldiphenyl-2'']-undecansäure (XVIII)*. Wurden die beiden Methoxygruppen gespalten u. die *p-Dioxyverb. (XIX)* oxydiert, so entstand die farblose *chinoide Säure II*. Als beste Hydrierungsmeth. erwies sich die Red. nach ROSENMUND 1. KARG mit $Pd-BaSO_4$ Katalysator in Eisessig oder in Propionsäure, die eine kleine Menge einer aktivierenden Säure enthalten. Die Ketogruppen wurden in guten Ausbeuten zu den Methylgruppen red., ohne daß die heterocycl. Ringe (Chinolin, Pyridin, Benzothiazol) angegriffen wurden. $HClO_4$ bewährte sich als Katalysator bes.; in Abwesenheit von $HClO_4$ nahm *2-Acetonyl-6-methylpyridin (XXVI)* nur 1 Mol. H_2 auf; waren dagegen geringe Mengen dieser Säure vorhanden, so entstand *2-n-Propyl-6-methylpyridin (XXVII)*. *Nicotinoylessigsäureäthylester (XXIV)* wurde zu β -*(3-Pyridyl)-propionsäureäthylester (XXV)* ohne Weiterhydrierung zum Piperinderiv. reduziert. — Die Rk. von *2-Methylbenzothiazollithium (XX)* mit III lieferte eine *Ketosäure*, die glatt zu IV red. werden konnte. — Da die Rolle der aliph. Seitenkette in mycobakteriostat. Verb. rein physikal. u. vielleicht parallel zu den oberflächenspannungserniedrigenden Eig. dieser Gruppe sein kann, wurden zum Vgl. mit





den aliph. Verbb. 2 Säuren V u. VI synthetisiert: 2-*p*- oder *m*-Nitrostyrylchinolin wurden mit SnCl₂ oder katalyt. zur Aminoerob. red., die Styrylgruppe hydriert, das Prod. diazotiert, in das Nitril übergeführt u. dieses verseift. — Zwei Fettsäuren der Acridinreihe, nämlich 5-(9'-Acridyl)-valeriansäure (VII) u. 9-(9'-Acridyl)-pelargonsäure VIII) wurden durch Umsetzung von Diphenylamin (XXVIII) mit Adipinsäurechloridäthylester (XV) bzw. III u.



VII: n = 4, B = H

VIII: n = 8, B = H

Hydrolyse ihrer zunächst entstehenden Ester (R = Äthyl) gewonnen: Verss., die aliph. Kette in den isocyl. Ring des Chinolins einzubauen u. eine entsprechende *p*-chinoide Carbonsäure herzustellen, schlugen fehl, da die Kondensation von 5,8-Dioxychinolin-6-(oder 7)-carbonsäureäthylester mit Bernsteinsäurediäthylester (vgl. HOMBYER u. WALLINGFORD, J. Amer. chem. Soc. 64, [1942.] 798: C. 1943. I. 1468) nicht gelang. — Einige der Verbb. wurden einer vorläufigen *in vitro*-Prüfung ihrer tuberkulostat. Eigg. unterworfen.

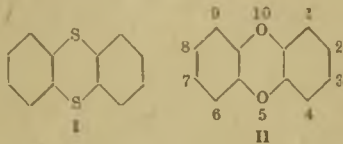
Versuche: 2-(3'-Äthyl-1'-heptenyl)-chinolin, Hydrochlorid (X) aus 25 g Chinoldinhydrochlorid (IX) u. 58 g 2-Äthylhexaldehyd in A. bei Ggw. von 0,1 g wasserfreiem ZnCl₂ 8 Stdn. am Rückfluß erhitzt u. dann 3 Tage bei 25° gehalten, F. 242—244°. — Aus IX u. Heptaldehyd-2 (1'-Octenyl)-chinolin, Hydrochlorid, F. 248—252°. — Katalyt. Hydrierung von X mit ADAMS-Katalysator gibt 2-(3'-Äthylheptyl)-chinolin, Hydrochlorid, F. 247,5 bis 249°. — Aus XI u. XII durch Erhitzen in Ae. am Rückfluß XIII, F. 84—84,5°, Hydrochlorid, F. 134—135°. — 4-Methyl-5,8-dimethoxychinaldin, aus 2,5-Dimethoxyanilin u. Acetylacetone, F. 95—96°, Hydrochlorid, F. 235—235,5°. — Aus I u. XIV die Säure XV, Äthylester, Methyl ester, F. 79—80°. — Aus I u. XV 6-Keto-7-[4'-methyl-5'-8'-dimethoxychinolyl-(2')]-heptansäure (XVI), F. 136—137°; Äthylester, Methyl ester. Durch Hydrierung von XVI mit Pd-BaSO₄ u. HClO₄ in Eisessig 7-[4'-Methyl-5'-8'-dimethoxychinolyl-(2')]-heptansäure; Methyl ester, F. 65—66°. — Aus I u. III die Säure XVII, F. 134—135°; Methyl ester, F. 59—60°. Aus XVII durch Red. XVIII, F. 126—127°. — XVIII gibt beim Erhitzen mit HBr 11-[4'-Methyl-5'-8'-dioxychinolyl-(2')]-undecansäure (XIX), F. 233—234° Zers. — XIX wird mit FeCl₃ in Ggw. von HCl zu 11-(4'-Methyl-5'-8'-dioxychinolyl-(2')]-undecansäure (II) oxydiert, F. 128—128,5°. — Aus XX u. III 10-Keto-11-[benzothiazolyl-(2')]-undecansäure, F. 128,5—129,5°, u. dann durch Hydrierung 11-[Benzothiazolyl-(2')]-undecansäure, IV, F. 119,5—120°. — Aus Chinaldin u. *m*-Nitrobenzaldehyd 2-(*m*-Nitrostyryl)-chinolin (XXI), F. 153—154°; Jodmethylat, F. 253—254° Zers.; durch Red. von XXI mit SnCl₂ u. HCl 2-(*m*-Aminostyryl)-chinolin (XXII), F. 167—168°; Hydrochlorid; Acetyl deriv., F. 152 bis 154°; Dipikrat, F. 225—227°. — XXII gibt bei der Hydrierung 2-(3'-Aminophenyläthyl)-chinolin (XXIII), F. 165—166°; Dipikrat, F. 226—228°; Acetyl deriv., F. 222—225°. — Aus XXIII nach SANDMEYER 2-(3'-Cyanphenyläthyl)-chinolin, F. 198—199°, u. durch Verseifung 3-[β-Chinolyl-(2')-äthyl]-benzoesäure (VI), F. 214—216° Zers. — Aus 2-(*p*-Nitrostyryl)-chinolin 2-(*p*-Aminophenyläthyl)-chinolin, F. 107—108°, dann 2-(*p*-Cyanphenyläthyl)-chinolin u. durch Verseifung 4-[β-Chinolyl-(2')-äthyl]-benzoesäure (V), F. 185 bis 187°. — XXIV, Kp.₂ 148—150°, (Pikrat, F. 133—134°, aus dem Hydrochlorid bereitet), wird zu XXV, Kp.₃ 138—140°, n_D²¹ = 1,5138, hydriert. Pikrat, F. 103—104°. β-[3-Pyridyl]-propionsäureamid, aus XXV u. NH₄OH, F. 136,5—137°. β-(3-Pyridyl)-propionsäure, durch Verseifung von XXV; Pikrat, F. 112—113°. — XXVII (Pikrat, F. 134—134,5°) aus XXVI. — Aus XV u. XXVIII die Säure VII, F. 265—269° Zers.; Hydrochlorid. Wird XV durch Adipinsäuremonoäthylester ersetzt, fällt die Ausbeute von 12 auf 5%. — Aus III u. XXVIII die Säure VIII, F. 207—208° Zers.; Hydrochlorid, F. 178,5—179,5°. (J. org. Chemistry 11. 257—67. Mai 1946. Charlottesville, Va., Univ. of Virginia, Cobb Chem. Labor.)

320.3425

Henry Gilman und C. G. Stuckwisch, Die Metallierung von Thianthren und Dibenzop-dioxin. 51. Mitt. über relative Reaktionsfähigkeit metallorganischer Verbindungen. (50. vgl. C. 1944. II. 310.) Unters. über die direkte Einführung von Li in die genannten Verbindungen. Der Eintritt des Metalls erfolgt in der o-Stellung, wie sich durch Überführung in die Carboxyl- oder Aminogruppe u. Vgl. mit den aus den o-Halogenverbb.

gleichfalls mit Hilfe von Li erhältlichen Carbonsäuren bzw. Aminen feststellen läßt. Zur Einführung des Li diente bei dem *Thianthren* (I) *n*-Butyllithium. Bei dem *Dibenzo-p-dioxin* (II) kam dagegen das milder wirkende Methylolithium zur Anwendung, da Butyllithium die Bldg. von Dimetallverb. bedingt. Die Überführung dieser Körper in die Dicarbonsäuren gelingt, jedoch bleibt der Sitz der Carboxylgruppen noch aufzuklären. Ein erster Vers. zur synthet. Gewinnung der neben der 1.4- u. 1.9- noch in Frage kommenden *Dibenzo-p-diozin-1.6-dicarbonsäure* war erfolglos.

Versuche: *n*-Butyllithium. Durch Zutropfen von *n*-Butylbromid zu Li in Ae.—Metallierung von Thianthren: 1 Mol von I mit 2 Mol Butyllithium in Ae. 24 Stdn. am Rückfluß erwärmt. — *1-Thianthrencarbonsäure*, $C_{13}H_8O_2S_2$ (III), durch Aufgießen der im vorigen Vers. erhaltenen metallorgan. Verb. auf zerkleinertes festes CO_2 , Krystalle aus A., F. 217—218°. Bei Decarboxylierung Rückbldg. von I. — *1-Bromthianthren*, $C_{12}H_7BrS_2$. Erst Darst. von *o*-Bromdiphenylsulfid aus *o*-Bromthiophenol (in Form des Na-Salzes) mit Jodbenzol in sd. Xylol unter Zusatz von Cu-Bronze, Kp. 203°. Ringschluß zum Bromthianthren nach FRIEDEL-CRAFTS F. 145°. Daraus Li-Verb. u. III in der angegebenen Weise. — *1-Aminothianthren*, $C_{12}H_9NS_2$, aus der Li-Verb. mit α -Methylhydroxylamin; *Hydrochlorid*, F. 231° Zers.; *freie Base*. Krystalle aus verd. A., F. 139°. — *1-N⁴.Acetylsulfanilamidothianthren*, $C_{20}H_{16}O_3N_2S_3$, durch Umsetzung des Amins mit *p*-Acetaminobenzolsulfonsäurechlorid in Aceton unter Zusatz von etwas Pyridin, Krystalle aus verd. A., F. 154°. *1-Sulfanilamidothianthren*, $C_{18}H_{14}O_2N_2S_3$, Zers. bei 120°. — *2-Aminothianthren*. Darst. nach KRISHNA (vgl. J. chem. Soc. [London] 123. [1923.] 156). — *2-N⁴.Acetylsulfanilamidothianthren*, $C_{20}H_{16}O_3N_2S_3$, Krystalle aus verd. A., F. 163°. — *2-Sulfanilamidothianthren*, $C_{18}H_{14}O_2N_2S_3$, Zers. bei 125°. — *4-N⁴.Acetylsulfanilamidophenoxyathiin*, $C_{27}H_{16}O_4N_2S_2$, aus 4-Aminophenoxyathiin, F. 192°. — *4-Sulfanilamidophenoxyathiin*, $C_{18}H_{14}O_3N_2S_2$, Krystalle aus verd. A., F. 168°. — Während reines I mit Butyllithium keine Schwefelverb. liefert, entstehen aus der von der Darst. noch verunreinigten Verb. als Nebenprodd. *n*-Butylmercaptan. Di-*n*-butylsulfid u. Di-*n*-butyltetrasulfid. Gleiches Ergebnis mit *n*-Butylmercaptan u. S_2Cl_2 . Reinigung von I zur Entfernung der Schwefelverb. durch konz. NaOH u. Umkrystallisation aus Eisessig. — *Dibenzo-p-diozin* (II), aus Brenzcatechin mit *o*-Dibrombenzol oder durch Kondensation von Kalium-*o*-bromphenolat bei Ggw. von Cu-Acetat bei 200°, noch einfacher durch trockene Dest. von Natrium-*o*-bromphenolat bei einer Badtemp. von 250° u. einem Druck von 4 mm, Krystalle aus Methanol, F. 119°. — **Dimetallierung** von II. Mit Butyllithium am Rückfluß. Überführung in die Carbonsäure u. Veresterung mit $CH_3OH + HCl$ -Gas. Ester extrahiert mit Aether. Dabei eine ätherlöst. Fraktion vom F. 142—143°, die nach Verseifung eine *Dicarbonsäure* $C_{14}H_8O_6$ mit dem F. 297—298° ergibt. Aus der ätherunlöst. Fraktion ein Ester vom F. 202—204°. Unlöst. auch in Alkohol. Zugehörige Carbonsäure hat den F. 335°. Aus beiden Dicarbonsäuren bei der Decarboxylierung Bldg. von II. — **Monometallierung** von II. Mit Methylolithium in Ae. am Rückfluß. Bei Umsetzung mit CO_2 *Carbonsäure* $C_{13}H_8O_4$ mit dem F. 210°. Decarboxylierung zu II. *Methylester*, $C_{14}H_{10}O_4$, mit Diazomethan, F. 86°. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1461—64. Aug. 1943. Ames, Iowa, Iowa State Coll.) 255.3464



Nelson J. Leonard, *Die Chemie von Cinnolinen*. Übersicht mit 56 Literaturzitaten. (Chem. Reviews 37. 269—87. Okt. 1945. Urbana, Ill., Univ. of Illinois.) 101.3492

Nelson J. Leonard und **Samuel N. Boyd jr.**, *Cinnoline. I. Herstellung von Aminoacetophenonen und Aminopropiophenonen*. Für die Herst. von substituierten Cinnolinen (vgl. nachst. Ref.) wurden zunächst Substitutionsprodd. des *o*-Aminoacet- bzw. *o*-Aminopropiophenons bereitet. — Die Nitrierung von Acetophenon führt zum *o*- u. *m*-Nitroacetophenon. Beide Prodd. lassen sich zu *o*- u. *m*-Aminoacetophenon reduzieren. Nach Acetylierung der Aminogruppe kann man eine Nitrogruppe einführen, diese wiederum zur Aminogruppe reduzieren u. letztere acetylieren. — Halogenaminoacetophenone lassen sich aus Aminoacetophenon durch Diazotieren, Ersatz der Diazogruppe durch Halogen, Nitrieren u. Red. gewinnen. — Zur Herst. von 2-Amino-4-chloracetophenon kann man zwei Wege einschlagen. Entweder führt man in 2,4-Dichloracetophenon eine Acetylgruppe ein u. unterwirft das Reaktionsprod. der Aminolyse (schlechte Ausbeute) oder man setzt 4-Chlor-2-nitrobenzoylchlorid mit Acetessigester um, spaltet durch Erhitzen mit H_2SO_4 u. red. die Nitrogruppe. Das isomere 3-Amino-4-chloracetophenon ist durch Red. des Nitroderiv. von *p*-Chloracetophenon erhältlich. Es wurde verschiedenen Umwandlungen unterzogen. — Die Nitrierung von Propiophenon führt zum *o*- u. *m*-Nitropropiophenon. Das erstere wurde in das Acetaminoderiv. umgewandelt u. dieses

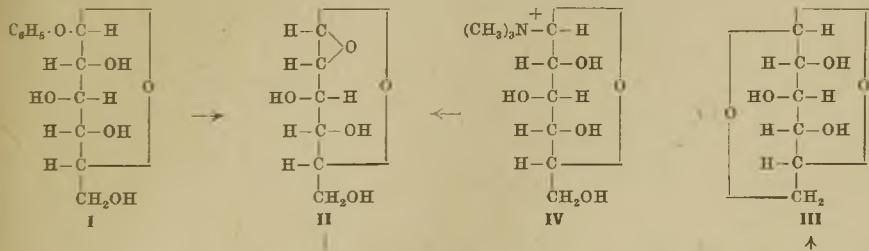
bromiert bzw. nitriert. — Die Redd. der Nitrogruppen erfolgten entweder mit Sn u. HCl (o-Verbb.) oder mit Fe u. Essigsäure (m-Verbb.) oder katalyt. mit Pt-Oxyd bzw. RANEY-Ni.

Versuche (Alle FF. sind korr.): Aus o-Acetaminophenon (F. 74—75°) erhält man durch Nitrierung (Verseifung), Red. der Nitrogruppe u. Acetylierung der Amino-Gruppe folgende Prodd.: 2-Acetamino-5-nitroacetophenon, C₁₀H₁₀O₄N₂, F. 152—153°; (2-Amino-5-nitroacetophenon, C₈H₈O₃N₂, F. 152—153°); 2-Acetamino-5-aminoacetophenon, C₁₀H₁₂O₂N₂, F. 165—166°, u. 2.5-Diacetaminooacetophenon, C₁₂H₁₄O₃N₂, F. 195—196°. — Aus m-Acetaminophenon (F. 127—128°) entstehen in analoger Weise folgende 2 Reihen von Isomeren: 3-Acetamino-2-nitroacetophenon, C₁₀H₁₀O₄N₂, F. 168—169°; (3-Amino-2-nitroacetophenon, C₈H₈O₃N₂, goldgelb, F. 93—93,5°); 3-Acetamino-2-aminoacetophenon, C₁₀H₁₂O₂N₂, Nadeln, F. 169—170° u. 2.3-Diacetaminooacetophenon, C₁₂H₁₄O₃N₂, F. 210 bis 211°, sowie 5-Acetamino-2-nitroacetophenon, F. 149—150°; (5-Amino-2-nitroacetophenon, hellgelbe Nadeln, F. 152—153°); 5-Acetamino-2-aminoacetophenon, F. 175°; u. 2.5-Diacetaminooacetophenon, F. 195—196° (vgl. oben). — Aus p-Acetaminooacetophenon (F. 174 bis 175°) werden auf analoge Weise folgende Prodd. hergestellt: 4-Acetamino-3-nitroacetophenon, C₁₀H₁₀O₄N₂, gelb, F. 139°; 4-Acetamino-3-aminoacetophenon, C₁₀H₁₂O₂N₂, weiße Fäden, F. 179—180°, u. 3.4-Diacetaminooacetophenon, C₁₂H₁₄O₃N₂, weiße Fäden, F. 228 bis 229°. — In m-Aminoacetophenon läßt sich die Aminogruppe über die Diazoverb. durch Cl bzw. J ersetzen. Durch Nitrierung der Halogenverb. u. anschließende Red. sind folgende Prodd. erhältlich: m-Chloracetophenon, Kp.₂₅ 80°, n_D²⁰ = 1,5494; 5-Chlor-2-nitroacetophenon, C₈H₆O₃NCl, weiße Nadeln, F. 62—62,5°; u. 5-Chlor-2-aminoacetophenon, C₈H₈O₂NCl, F. 65—66°; sowie m-Jodacetophenon, Kp.₄ 117°, n_D²⁰ = 1,6220; 5-Jod-2-nitroacetophenon, C₈H₆O₃NJ, grünliche Nadeln, F. 140—141°; u. 5-Jod-2-aminoacetophenon, C₈H₈O₂NJ, F. 98,5—99° (Acetylderiv., C₁₀H₁₀O₂NJ, F. 176—176,5°). — 2.4-Dichloracetophenon, aus m-Dichlorbenzol u. Acetylchlorid in Ggw. von AlCl₃, Kp.₅ 104—105°, n_D²⁰ = 1,5640. — 2.4-Diaminoacetophenon, C₈H₁₀ON₂, durch 48std. Erhitzen des vorigen mit NH₃ in Ggw. von Cu-Bronze auf 120°, weiße Nadeln, F. 136—137°. — 2-Amino-4-chloracetophenon, C₈H₈ONCl, Nebenprod. bei der vorigen Rk., F. 90°. — 4-Chlor-2-nitrobenzoesäure, durch Oxydation von 4-Chlor-2-nitrotoluol mit KMnO₄, F. 138—140°. — 4-Chlor-2-nitrobenzoylchlorid, aus dem vorigen u. PCl₅. — Na-4-Chlor-2-nitrobenzoylacetessigsäureäthylester, aus dem vorigen u. Acetessigester in Ggw. von Na-Äthylat. (Liefert bei der Verseifung mit HCl 4-Chlor-2-nitrobenzoylacetone, C₁₀H₈O₄NCl, Platten, F. 79°). — 4-Chlor-2-nitroacetophenon, C₈H₆O₃NCl, durch 12std. Kochen des vorigen mit H₂SO₄, F. 44°. — 2-Amino-4-chloracetophenon, C₈H₈ONCl, durch Red. des vorigen, F. 90—91° (Acetylderiv., C₁₀H₁₀O₂NCl, F. 152—153°). — 4-Chlor-3-nitroacetophenon, durch Nitrieren von p-Chloracetophenon, weiße Nadeln, F. 99—100°. — 3-Amino-4-chloracetophenon (I), C₈H₈ONCl, durch Red. des vorigen, weiße Nadeln, F. 109°. — Verb. der Formel C₁₆H₁₂O₃N₂Cl₂, Nebenprod. bei der vorigen Rk., fleischfarbige Fäden, F. 175—176°. — 3-Acetamino-4-chloracetophenon, C₁₀H₁₀O₄NCl, aus I, F. 123—124°. — 3-Acetamino-4-chlor-2(?)-nitroacetophenon, C₁₀H₈O₄N₂Cl, durch Nitrieren des vorigen, hellgelbe Fäden, F. 176—177°. — 3.4-Dichloracetophenon, aus diazotiertem I u. CuCl, orange, F. 72—75°. — o-Aminopropiophenon, durch Red. von o-Nitropropiophenon, Kp._{0,8} 93°. Daraus o-Acetaminopropiophenon (II), F. 70—71°. — 2-Acetamino-5-brompropiophenon, C₁₁H₁₂O₂NBr, durch Bromieren von II, weiße Krystalle, F. 188—189°. — 2-Amino-5-brompropiophenon, durch Verseifen des vorigen, hellgelbe Prismen, F. 79—80°. 2-Acetamino-5-nitropropiophenon, C₁₁H₁₂O₄N₂, durch Nitrieren von II, weiße Nadeln, F. 144—145°. — 2-Amino-1-acetonaphthon, aus Acet-2-naphthalid (F. 132—133°) u. Acetylchlorid, gelbe Platten aus Bzl., F. 108—109°. (J. org. Chemistry 11. 405—18. Juli 1946. Urbana, Ill., Noyes Chemical Labor., Univ. of Illinois.) 132.3492

Nelson J. Leonard und Samuel N. Boyd jr., *Cinnoline*. II. *Herstellung von 4-Oxycinnolin*. (I. vgl. vorst. Ref.) Nach dem Verf. von BOESCHE u. HERBERT (C. 1941. I. 2933) läßt sich bei dem im vorst. Ref. beschriebenen o-Aminoacetophenon u. seinen Substitutionsprodd. durch Diazotieren u. vieltägiges Stehenlassen der Diazoverbb. bei Zimmertemp. der Ringschluß zu den entsprechend substituierten 4-Oxycinnolinderiv. vollziehen. Die Ausbeuten betragen dabei im allg. 63—89%. — Einige Halogenderiv. des Cinnolins wurden aus den entsprechenden Oxyderiv. durch Erhitzen mit POCl₃ dargestellt. — Bei der Rk. der Chlorcinnoline mit prim. Aminen erfolgt Ersatz des Cl durch den betreffenden Aminorest. Die untersuchten Halogen-4-(3-diäthylaminopropylamino)-cinnoline sind wirksam gegen Malaria. — Der Ringschluß der Diazoverbb. tritt auch dann ein, wenn von o-Aminopropiophenon oder dessen Substitutionsprodd. ausgegangen wird. Dagegen mißlingt er beim diazotierten 2-Amino-1-acetonaphthon. In diesem Falle entsteht ein Oxycetonaphthon, dessen genaue Konst. noch nicht ermittelt wurde.

Versuche (Alle FF. sind, wenn nicht anders angegeben, korrigiert.): *4-Oxycinnolin*, C₈H₈ON₂, aus diazotiertem o-Aminoacetophenon, weiße Nadeln aus A., F. 236°. — *4-Chlorcinnolin*, durch Erhitzen des vorigen (40 Min.) mit PCl₅ u. POCl₃ auf 140°, gelbe Nadeln aus PAe., F. 75—76°. — *6-Chlor-4-oxycinnolin*, C₈H₅ON₂Cl, aus diazotiertem 2-Amino-5-chloracetophenon, weiße Nadeln aus A., F. 289,5—290° (unkorr.). — *6-Jod-4-oxycinnolin*, C₈H₅ON₂J, analog, bräunliche Platten aus A., F. 300—301° (inkorr.). — *6-Brom-4-oxycinnolin*, C₈H₅ON₂Br, analog, graue Nadeln aus A., F. 286—287°. — *6-Brom-4-chlorcinnolin* (I), C₈H₄N₂ClBr, aus dem vorigen u. POCl₃, 2 Modifikationen, F. 127—128° u. F. 136—137°. — *4-Oxy-6-nitrocinnolin*, aus diazotiertem 2-Amino-5-nitroacetophenon, Krystalle aus Nitrobenzol, F. 338—340°. — *6-Amino-4-oxycinnolin*, C₈H₇ON₃, durch Red. des vorigen mit Fe u. Eisessig, gelbe Nadeln aus A., F. 275—276° (Acetylderiv., goldgelbe Platten, F. ca. 264°). — *6,8-Dibrom-4-oxycinnolin*, C₈H₄ON₂Br₂, aus diazotiertem 2-Amino-3,5-dibromacetophenon, weiße Nadeln aus A., F. 247—247,5°. — *7-Chlor-4-oxycinnolin*, C₈H₅ON₂Cl, aus diazotiertem 2-Amino-4-chloracetophenon, weiße Nadeln aus A., F. 288°. — *4,7-Dichlorcinnolin*, C₈H₄ON₂Cl₂, aus dem vorigen u. POCl₃, Krystalle aus PAe., F. 143 bis 143,5°. — *7-Chlor-4-(3-diäthylaminopropylamino)-cinnolin*, C₁₅H₂₁N₄Cl, aus dem vorigen u. 3-Diäthylaminopropylamin, weiße Platten aus Bzl.—PAe., F. 164—165° (Dipikrat, C₂₇H₂₇O₁₁N₁₀Cl, F. 197—198°). — *6-Brom-4-(3-diäthylaminopropylamino)-cinnolin*, C₁₅H₂₁N₄Br, analog aus I, Krystalle aus Bzl.—PAe., F. 149—150° (Dipikrat, C₂₇H₂₇O₁₄N₁₀Br, F. 194—195°). — *6-Brom-4-(m-chloranilino)-cinnolin*, C₁₄H₉N₃ClBr, aus I u. m-Chloranilin, gelbe Platten aus Äthylacetat, F. 246—247°. — *4-Oxy-3-methylcinnolin*, C₉H₉ON₂, aus diazotiertem o-Aminopropiophenon, gelbe Nadeln aus A., F. 248—249°. — *6-Brom-4-oxy-3-methylcinnolin*, C₉H₈ON₂Br, aus diazotiertem 2-Amino-5-brompropiophenon, weiße Nadeln aus A., F. 326—327° (unkorr.). — *4-Oxy-3-methyl-6-nitrocinnolin*, C₉H₇O₃N₃, aus diazotiertem 2-Amino-5-nitropropiophenon, hellgelbe Nadeln aus A., F. über 350°. — *Oxy-acetonaphthon*, C₁₂H₁₀O₂, aus diazotiertem 2-Amino-1-acetonaphthon, hellgelbe Nadeln aus Bzl.—PAe., F. 150—151°. (J. org. Chemistry 11. 419—28. Juli 1946. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Noyes Chemical Labor.) 132.3492

Chester M. McCloskey und George H. Coleman, *Ein Vorschlag für den Inversionsmechanismus der Bildung von Lävoglucosan aus Phenyl-β-d-glucosid und Trimethylglucosylammoniumverbindungen*. Für die von MONTGOMERY, RICHTMYER u. HUDSON (C. 1945. II. 364) entdeckte Bldg. von *1,6-Anhydrohexosen* aus Phenyl-β-d-glykosiden bei der Einw. von Alkalien schlagen Vff. folgenden Reaktionsmechanismus vor: Aus Phenyl-β-d-glucosid (I) entsteht zunächst unter Abspaltung von Natriumphenolat u. WALDENscher Umkehrung am C-Atom 1 d-Glucose-1,2-anhydrid (II), das nicht isolierbar ist u. sofort — abermals unter WALDENscher Umkehrung am C-Atom 1 — in Lävoglucosan (III) übergeht. Diese 2. Phase der Rk. entspricht der Addition eines Alkohols an ein Äthylenoxydsyst. (vgl. OHLE u. TESSMAR, C. 1938. II. 3088). — Analog wird die Bldg. von III aus *Trimethyl-d-glucosylammoniumsalzen* (IV) (KARRER u. SMIRNOFF, C. 1922. I. 403. 1332) erklärt. Die Hypothese stützt sich auf folgende Tat-



sachen: Bldg. von 1,2-Diphenyläthylenoxyd aus 1,2-Diphenyl-2-oxyäthyltrimethylammoniumhydroxyden (RABE u. HALLERSLEBEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 43. [1910.] 2622; READ u. CAMPBELL, C. 1931. I. 1608; vgl. ferner WILSON u. LUCAS, C. 1938. I. 570), Addition von W., Essigsäure u. Alkoholen an Äthylenoxyde unter WALDENscher Umkehrung (WILSON u. LUCAS, l. c.; WINSTEIN u. LUCAS, C. 1939. II. 3037; HICKINBOTTOM, C. 1929. I. 1922). Blockierung der 6-ständigen OH-Gruppe verhindert die Bldg. von III, aber nicht die Rk. über II: Umwandlung von 6-Tritylglucosyl-trimethylammoniumchlorid in 6-Trityl-β-d-methylglucosid durch NaOCH₃, die sich also gleichfalls unter doppelter WALDENscher Umkehrung am C-Atom 1 vollzieht (MICHEEL u. MICHEEL, C. 1932. I. 1890). Substituenten in 4-Stellung stören die Bldg. von 1,6-Anhydriden nicht (HUDSON u. Mitarbeiter, l. c.; KARRER u. Mitarbeiter, C. 1932. II. 1006; 1933. II.

3686). Dazu werden noch folgende neue Argumente beigebracht: 3-Methyl- β -phenyl-d-glucosid reagiert leicht unter quantitativer Abspaltung von Phenol u. Bldg. einer noch nicht beschriebenen Verb., dagegen nicht 2,3-Dimethyl- β -phenyl-d-glucosid u. 2,3,4,6-Tetra-methyl- β -phenyl-d-glucosid. Die Hypothese erfordert ferner, daß die 1,6-Glykosanbildung aus Phenolglykosiden nur dann stattfindet, wenn die Phenoxygruppe u. die OH-Gruppe 2 trans-Stellung einnehmen. Diese Forderung ist indessen nicht erfüllt. Ausnahmen sind α -Phenyl-d-galaktosid u. β -Phenyl-d-mannosid. In diesen Fällen ist aber eine sehr lange Reaktionsdauer erforderlich. Es wird daher angenommen, daß der Rk. in solchen Fällen ein anderer Reaktionsmechanismus zugrunde liegt.

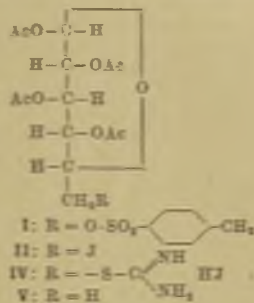
Versuche: 4,6-Benzyliden- β -phenyl-d-glucosid, C₁₉H₂₀O₆, aus β -Phenyl-d-glucosid u. Benzaldehyd mit ZnCl₂; Ausbeute 82–87%; aus A., F. 194,5–195⁰, $[\alpha]_D^{25} = -56,5^0$ (Aceton; $c = 2$). — 2,3-Dimethyl-4,6-benzyliden- β -phenyl-d-glucosid (V), C₂₁H₂₄O₆, aus vorst. Verb. in Aceton mit Dimethylsulfat u. NaOH; Ausbeute 98%; aus einer Mischung von Diäthylcellosolve u. A. Krystalle, F. 179,2–179,9⁰, $[\alpha]_D^{25} = -55,8^0$ (Chlf.; $c = 2$); gibt bei der Hydrolyse mit sd. verd. H₂SO₄ 2,3-Dimethyl-d-glucose, F. 110 bis 111⁰, $[\alpha]_D^{25} = +64,3^0$ (W.; $c = 2$; Gleichgewichtswert); Ausbeute 82%. — 2,3-Dimethyl- β -phenyl-d-glucosid, C₁₃H₁₈O₆, aus V in Aceton mit verd. HCl (4 Stdn. kochen), aus W. Krystalle, F. 97–98⁰, $[\alpha]_D^{25} = -72,8^0$ (Chlf.; $c = -72,8^0$); Ausbeute 92%. — Tetramethyl- β -phenyl-d-glucosid, aus Tetraacetyl-1-phenylglucosid mit Dimethylsulfat u. NaOH, F. 78,6–79⁰, $[\alpha]_D^{25} = -47,9^0$ (Chlf.; $c = 2$). — 3-Methyltribenzoyl- β -phenyl-d-glucosid, aus 3-Methylglucose nach HELFERICH u. LANG (C. 1933. II. 2279), F. 165,5 bis 166⁰, $[\alpha]_D^{25} = +2,5^0$ (Chlf.; $c = 2$). — 3-Methyl- β -phenyl-d-glucosid, aus vorst. Verb. durch Verseifung, kurze Nadeln, F. 150–150,2⁰, $[\alpha]_D^{25} = -65,6^0$ (W.; $c = 2$). (J. org. Chemistry 10. 184–93. Mai 1945. Iowa City, Ia., Univ.) 167.910

Edna M. Montgomery, Nelson K. Richtmyer und C. S. Hudson, *Neue Beobachtungen über die Wirkung von Alkali auf Phenylglykoside*. Im Anschluß an die Hypothese von MC CLOSKEY u. COLEMAN (vgl. vorst. Ref.) teilen Vff. folgende neuen Befunde mit. Während *Salicin* (o-Oxymethylphenyl- β -d-glucosid) u. *Picein* (p-Acetylphenyl- β -d-glucosid) durch sd. wss. Alkali in wenigen Stdn. u. letzteres von 1,4n KOH bei 20⁰ in 50 Tagen quantitativ in *Lävoglucosan* übergeführt werden, sind die 2,3,4-Trimethylderiv. dieser Glykoside gegen sd. KOH völlig beständig, im Einklang mit jener Hypothese. Dagegen wird *Phenyl- β -d-glucosid* durch NaOCH₃ in CH₂OH durch 5std. Kochen nicht verändert. — Ferner reagieren im Sinne der Hypothese *Phenyl- β -d-glucosid* (Thiophenol- β -d-glucosid), *p*-Dimethylaminophenyl- β -d-glucosid u. 8-Chinolyl- β -d-glucosid mit sd. wss. KOH. — *d*-Galaktosan-(1.5) β (1.3) ist gegen sd. 2,6n KOH (4 Wochen) beständig, kann also als Zwischenprod. bei der Bldg. von *d*-Galaktosan-(1.5)-(1.6) aus Phenyl- α -d-galaktose nicht in Betracht kommen.

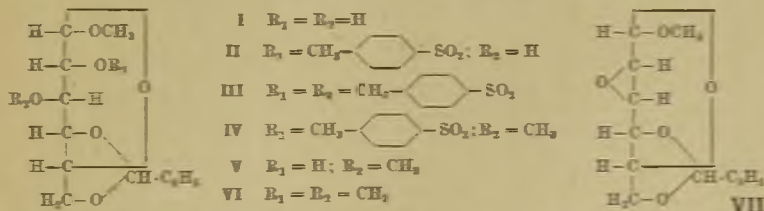
Versuche: 6-Benzoyl-*p*-acetylphenyl- β -d-glucosid (6-Benzoylpicein), C₂₁H₂₂O₈, aus absol. A. kleine Platten, F. 183⁰, $[\alpha]_D^{20} = -60,0^0$ (Pyridin; $c = 1,5$). — 2,3,4-Trimethyl-6-benzoyl-*p*-acetylphenyl- β -d-glucosid, C₂₄H₂₈O₈, aus vorst. Verb. mit CH₃J u. Ag₂O, aus Aceton + Isopentan, kleine, zugespitzte Prismen, F. 128⁰, $[\alpha]_D^{20} = -77,1^0$ (Chlf.; $c = 2$). — 2,3,4-Trimethyl-*p*-acetylphenyl- β -d-glucosid (2,3,4-Trimethylpicein), C₁₇H₂₂O₈, aus Aceton + Isopentan Nadelchen, F. 172⁰, $[\alpha]_D^{20} = -71,7^0$ (Chlf.; $c = 2$). — Tetraacetyl-(8-chinolyl)- β -d-glucosid, C₂₃H₂₅O₁₀N, aus Acetobromglucose u. 8-Oxychinolin mit NaOH; aus Aceton + Isopentan längliche Platten, F. 162–163⁰, $[\alpha]_D^{20} = -57,1^0$ (Chlf.; $c = 1,5$). — 8-Chinolyl- β -d-glucosid, C₁₅H₁₇O₆N · H₂O, aus A. Nadeln, F. 184–185⁰ (wasserfrei); für das Hydrat: $[\alpha]_D^{20} = -108^0$ (W.; $c = 0,5$), $= -8,5^0$ (Pyridin; $c = 3$). (J. org. Chemistry 10. 194–198. Mai 1945. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health.) 167.910

E. Hardegger und R. M. Montavon, *Über die Herstellung von α - und β -Chinovose-tetraacetat aus Glucose*. d-Glucose wurde mit ca. 1 Mol *p*-Toluolsulfoclorid in Pyridin zu 6-Tosyl-d-glucose umgesetzt, die sofort, ohne isoliert zu werden, acetyliert wird. Die dabei vorzugsweise entstandene β -1,2,3,4-Tetraacetyl-6-tosyl-d-glucose (I) wurde mit NaJ in Acetanhydrid in β -1,2,3,4-Tetraacetyl-d-glucose-6-jodhydrin (II) übergeführt. Aus den Mutterlaugen von I ließen sich mit derselben Rk. beträchtliche Mengen der anomeren Verb. III gewinnen. Die Red. von II u. III zu den entsprechenden Chinovose-deriv. mit naszierendem H gab nur schlechte Ausbeuten (höchstens 50% der Theorie), desgleichen die katalyt. Enthalgeneierung. Dagegen gelang der Austausch von Jod gegen H auf dem Wege über die Thiuroniumsalze (IV bzw. IVA), wengleich sich II u. III auch in diesem Falle nur träge umsetzten. Die Entschwefelung dieser Thiuroniumjodide erfolgte glatt mit RANEY-Ni, ohne daß eine vorherige Isolierung von IV bzw. IVA notwendig war.

Versuche: β -1.2.3.4-Tetraacetyl-6-tosyl-d-glucose (I), $C_{27}H_{36}O_{11}S$, aus A. Kristalle, F. 194°, $[\alpha]_D^{20} = +23^\circ$ (Chlf.; $c = 0,7$); Ausbeute 40%; bei großen Ansätzen wird die Ausbeute schlechter ($\sim 20\%$). — α -1.2.3.4-Tetraacetyl- β -glucose-6-jodhydrin (III), $C_{14}H_{18}O_{10}J$, aus A. Kristalle, F. 186°, $[\alpha]_D^{20} = +102^\circ$ (Chlf.; $c = 0,6$). — β -1.2.3.4-Tetraacetyl-d-glucose-6-jodhydrin (II), $C_{14}H_{18}O_{10}J$, aus A. F. 148°, $[\alpha]_D^{20} = +9,5^\circ$ (Chlf.; $c = 1,15$). Ausbeute 95%. — Thiarosiumjodid (IV), $C_{11}H_{20}O_4N_2S$, aus III mit Thioharnstoff in sd. Amylalkohol (10 Min.) oder n-Butanol (30 Min.), aus Aceton mit PAe. feine Nadeln, F. 225° Zers., $[\alpha]_D^{20} = +20^\circ$ (A.; $c = 0,7$), $n = +11,3^\circ$ (W.; $c = 0,34$); leicht lösl. in Methanol. W., weniger in Aceton, wenig in Bzl. oder Essigester. Perchlorat $C_{22}H_{20}O_{11}N_2ClS \cdot H_2O$, aus W. Nadeln, F. 292° Zers. — Pikrat, $C_{21}H_{25}O_{10}N_3S$, aus Butanol, F. 214° Zers., $[\alpha]_D^{20} = +18^\circ$ (A.; $c = 0,2$), leicht lösl. in Essigester, Aceton, weniger in W. oder Alkohol. — β -1.2.3.4-Tetraacetylchinoxose (V), $C_{11}H_{20}O_8$, aus II u. Thioharnstoff durch Kochen mit Amylalkohol (10 Min.). Schütteln der noch warmen Lsg. mit RANEY-Ni (30 Min.). Aus Butanol, F. 151°, $[\alpha]_D^{20} = +22^\circ$ (Chlf.; $c = 0,9$), Ausbeute 70%. Die direkte katalyt. Red. von II mit RANEY-Ni in Methanol in Ggw. von Diäthylamin bei 20° gab nur eine Ausbeute von 52% V. — Das Thiarosiumjodid IVa aus III war amorph. Pikrat, $C_{21}H_{25}O_{10}N_3S$, aus Butanol, F. 180–182°, $[\alpha]_D^{20} = +80^\circ$ (A.; $c = 0,2$). — α -1.2.3.4-Tetraacetylchinoxose, $C_{11}H_{20}O_8$, aus III über IVa; F. 117°, $[\alpha]_D^{20} = -122^\circ$ (Chlf.; $c = 1,3$). (Helv. chim. Acta 29, 1199–1203, 1/8. 1946. Zürich, TH.)



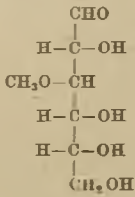
H. R. Bolliger und D. A. Prins, 2-Tosyl-4,6-benzyliden- α -methyl-d-glucosid-(1.5) und 4,6-Benzyliden- α -methyl-d-glucosid-(1.5)-3-methyläther. (Vgl. ROBERTSON u. GRIFFITH, C. 1936, I. 771.) Durch Einw. von 1,3 Mol p-Tosylehlorid auf 1 Mol 4,6-Benzyliden- α -methyl-d-glucosid (I) in Pyridin erhielten VfL. neben der Ditosylverbindung (III) nach chromatograph. Reinigung in guter Ausbeute das 2-Tosylderiv. II, dessen Konst. durch Methylierung zu IV u. Hydrolyse zu Glucose-3-methyläther bewiesen wurde. Der aus IV durch reduktive Spaltung mit Na-Amalgam erhaltene 4,6-Benzyliden- α -methylglucosid-(1.5)-3-methyläther (V) war verschieden von den von FREUDENBERG u. Mitarbeitern (C. 1928, II, 2123) aus 3-Methylglucose dargestellten Benzal-3-methylmethylglucosiden, die also eine andere Struktur besitzen müssen als V. V lieferte bei der Methylierung den bekannten 4,6-Benzal- α -methylglucosid-2,3-dimethyläther VI. — II läßt sich leicht u. fast quantitativ in 4,6-Benzyliden-2,3-anhydro- α -methyl-d-mannosid-(1.5) (VII) umwandeln.



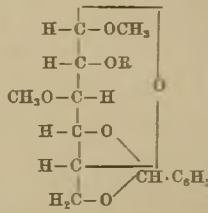
Versuche: 2-Tosyl-4,6-benzyliden- α -methyl-d-glucosid (II), $C_{21}H_{29}O_8S$, aus Methanol Prismen, F. 154–156°, $[\alpha]_D^{15} = +61 \pm 2^\circ$ (Chlf.; $c = 2,75$). — 2,3-Anhydro-4,6-benzyliden- α -methyl-d-mannosid (VII) (im Original versehentlich als -glucosid bezeichnet; der Referent, aus den Rohkristallisaten von II $[\alpha]_D^{20} = +55^\circ$ bis $+60^\circ$) durch 4std. Kochen mit 2 NaOCH₃-Lsg., aus Methanol schlanke Prismen, F. 143–145°. Ausbeute 60% der Theorie, bezogen auf I. — 2-Tosyl-4,6-benzyliden- α -methyl-d-glucosid-(1.5)-3-methyläther (IV), $C_{22}H_{29}O_8S$, aus II mit CH₃J u. Ag₂O; aus Ae. + Pentan Prismen, F. 156 bis 157°, $[\alpha]_D^{15} = +56,3 \pm 2^\circ$ (Chlf.; $c = 1,35$). — 4,6-Benzyliden- α -methyl-d-glucosid-(1.5)-3-methyläther (V), $C_{15}H_{21}O_6$, aus IV in Methanol mit 2,5% Na-Amalgam in 3,5 Stdn. Aus Chlf. + Ae. Nadeln, F. 150–151°, $[\alpha]_D^{14} = +119,5 \pm 2^\circ$ ($C_2H_5C_2$; $c = 1,61$). — Glucose-3-methyläther, aus V mit 4,9% H₂SO₄ in CO₂-Atmosphäre bei 160° 4 Stdn., dann noch 2 Stdn. gekocht, F. 152 bis 155°, $[\alpha]_D^{14} = +95 \pm 2^\circ \rightarrow +56 \pm 2^\circ$ (H₂O; $c = 1,58$). Endwert nach 19 Stdn. — Osazon, F. 184–186° Zers. (Helv. chim. Acta 28, 465–70, 2/5. 1945. Basel, Univ.)

H. R. Bolliger und D. A. Prins, 4,6-Benzyliden- α - und - β -methyl-d-glucosid-(1.5)-3-methyläther. (Vgl. vorst. Ref.) Das von FREUDENBERG u. Mitarbeitern (C. 1928, II. 2123) beschriebene „Benzal-3-methyl- α -methylglucosid“ wurde als ein Gemisch von ca. 60%

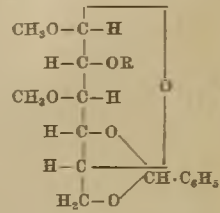
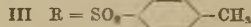
α - u. 50% β -Glucosidderiv. erkannt. Die chromatograph. Trennung lieferte nur ca. 5% reines α -Glucosid II. Günstiger verlief die chromatograph. Trennung nach Tosylierung des Gemisches, wonach das 2-Tosylderiv. III von der nicht tosylierten β -Form V abgetrennt werden konnte. V wurde aus d-Glucose-3-methyläther (I) über die Acetobromverb. in 2.4.6-Triacetyl-3-methyl-d-glucosid-(1.5)-3-methyläther übergeführt, dieser verseift u. mit Benzaldehyd umgesetzt.



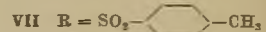
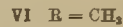
I



II R = H

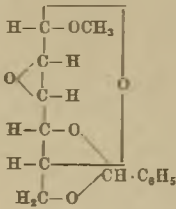


V R = H

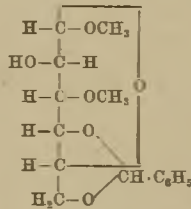


Versuche: 4.6-Benzyliden- β -methylglucosid-(1.5)-3-methyläther (V), C₁₅H₂₀O₆, aus Ae. + Pae. Nadeln, F. 174°, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -50,0 \pm 2^\circ$ (Chlf.; $c = 1,034$). — 2-Tosyl-4.6-benzyliden- β -methyl-d-glucosid-(1.5)-3-methyläther (VII), C₂₂H₂₆O₈S, aus V. Prismen, F. 125 bis 126°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -34,1 \pm 3^\circ$ (Chlf.; $c = 0,762$). — Zur weiteren Identifizierung wurde V in den bekannten 2.3-Dimethyläther VI, C₁₆H₂₂O₆, übergeführt; aus Pentan kleine Nadeln, F. 132–133°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +59,0 \pm 2^\circ$ (Chlf.; $c = 0,899$). (Helv. chim. Acta 29. 1116–20. 1/8. 1946.) 167.914

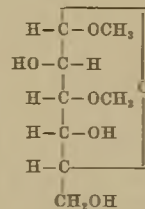
C. A. Grob und D. A. Prins, Desoxyzucker. 6. Mitt. d-Altromethyllose-3-methyläther. (5. vgl. VISCHER u. REICHSTEIN, C. 1945. I. 1132.) Der für die Synth. der Cymarose als Zwischenprod. wichtige d-Altromethyllose-3-methyläther wurde auf folgendem Wege bereitet: 2.3-Anhydro-4.6-benzyliden- α -methyl-d-mannosid (I) (vgl. BOLLIGER u. PRINS, zweitvorst. Ref.) wurde mit NaOCH₃ in 3-Methyl-4.6-benzyliden- α -methyl-d-altrosid-(1.5) (II) umgewandelt u. dieses durch Druckhydrierung mit RANEY-Ni zum sirupösen α -Methyl-d-altrosid-(1.5)-3-methyläther (III) aufgespalten. Um die 6ständige OH-Gruppe von III durch H zu ersetzen, wurde zunächst die partielle Tosylierung versucht, um das 6-Tosylat nach seiner Acetylierung in das 6-Jodhydrin überzuführen u. dieses zum Altromethylsidderv. zu reduzieren. Alle Zwischenprod. waren amorph, die Ausbeuten unbefriedigend. Folgender Weg führte dagegen zum Ziel: Das Tritosylat von III wurde mit NaJ in Aceton in das 2.4-Ditosyl-6-jodhydrin (IV) umgewandelt, dieses katalyt. entjodet. Der 2.4-Ditosyl- α -methyl-d-altrosid-(1.5)-methyläther-(3) (V) ließ sich reduktiv zu α -Methyl-d-altromethylsidderv-(1.5)-methyläther-(3) (VI) hydrolysieren. Ausbeute 60%, bezogen auf III. Der daraus durch saure Hydrolyse gewonnene α -Altromethyllose-3-methyl-



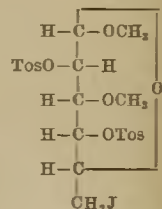
I



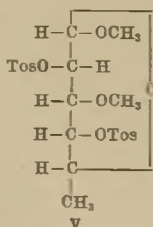
II



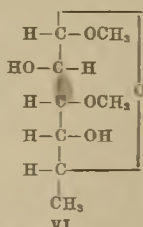
III



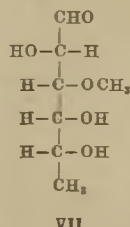
IV



V



VI



VII

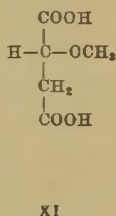
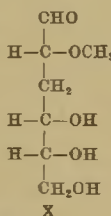
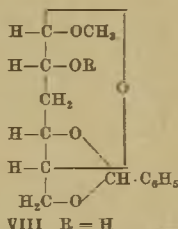
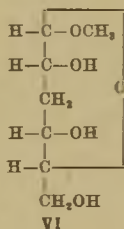
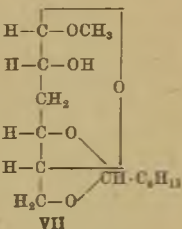
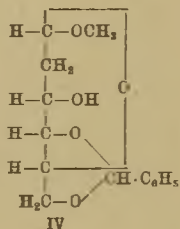
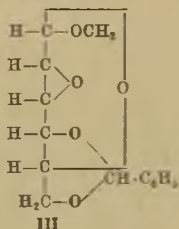
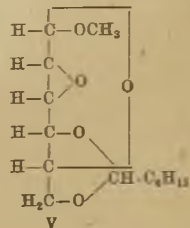
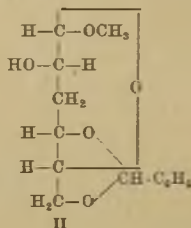
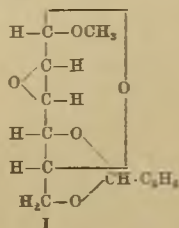
äther (VII) zeigte ansteigende Mutarotation, lag also offenbar in der β -Modifikation vor u. gab 2 kryst. Triacetate, die sich jedoch durch Behandlung mit Acetanhydrid-ZnCl₂ nicht ineinander umwandeln ließen, also vermutlich nicht stereomer sind. Vers., von VI aus mit Hilfe der Glucal-meth. zur Cymarose zu gelangen, sind bisher gescheitert.

Versuche: 4.6-Benzyliden- α -methyl-d-altrosid-(1.5)-methyläther-(3) (II), aus I mit NaOCH₃ in Methanol bei 100°. F. 132–133°, $[\alpha]_D^{18} = +103 \pm 2^\circ$, Ausbeute 80–85% — 2-Acetylderiv. von II, C₁₇H₂₂O₇, aus Ae.-PAe. lange, verfilzte Nadeln, F. 149°. — 2-Mesylat von II, C₁₆H₂₀O₆S, aus Methanol oder aus Chlf. — PAe. feine Nadeln. 1. F. 125–127°, 2. F. 140–142°. — 4.6-Hexahydrobenzyliden- α -methyl-d-altrosid-(1.5)-methyläther-(3), C₈H₁₀O₆, entstand bei der Spaltung von II mit RANEY-Ni bei 120 at H₂-Druck u. 60–70° (Dauer 18 Stdn.) als wasserunlös. Nebenprod. Nach chromatograph. Reinigung aus Ae.—Pentan Plättchen vom F. 132–133° oder Nadeln vom F. 120–121°, $[\alpha]_D^{18} = +102,9 \pm 2^\circ$ (Chlf.; c = 1,595). — Acetylderiv., aus Ae.—Pentan Nadeln, F. 146–147°. — Tosylat, C₂₂H₃₂O₈S, aus Ae.—Pentan Nadeln vom F. 128°. — Aus der wss. Lsg. der Druckhydrierung von II α -Methyl-d-altrosid-(1.5)-methyläther-(3) (III), Sirup, $[\alpha]_D^{18} = +139,5 \pm 2^\circ$ (W.; c = 3,01); wird von NaJO₄ nicht oxydiert. — 2.4-Ditosyl- α -methyl-d-altromethylsido-(1.5)-methyläther-(3) (V), C₂₂H₂₆O₉S₂, aus Ae.—Pentan Nadeln, F. 99–100°, $[\alpha]_D^{13} = +82,9 \pm 3^\circ$ (Chlf.; c = 1,34). — α -Methyl-d-altromethylsido-(1.5)-methyläther-(3) (VI), C₈H₁₆O₆, aus V in Methanol mit 2,5% ig. Na-Amalgam 7 Stdn. bei ~20°, Sirup, Kp._{0,015} 87–88°, $[\alpha]_D^{20} = +133 \pm 2^\circ$ (Methanol; c = 3,07). Liefert bei der Tosylierung wieder V. — Das Diacetat von VI, C₁₂H₂₀O₇, wurde aus dem acetylierten 6-Tosylat von III durch Umsetzung mit NaJ u. Aceton erhalten. Sirup, Kp._{0,01} 97–98°, $n_D^{17} = 1,4520$, $[\alpha]_D^{18} = +112 \pm 3^\circ$ (Chlf.; c = 1,80). Gab bei der Verseifung mit Ba(OH)₂ VI. — d-Altromethylsido-3-methyläther (VII), C₇H₁₄O₆, 1/2 H₂O, aus Aceton — Ae. Prismen, F. 108–110° oder 111–113°, $[\alpha]_D^{18} = +8,6 \pm 3^\circ \rightarrow +22,3 \pm 3^\circ$ (W.; c = 0,584; Endwert nach 6 Stdn.), wasserfrei, F. 124–125°. — Phenylsazon von VII, C₁₉H₂₄O₃N₄, aus Ae. hellgelbe Nadeln, F. 144–146°. Aus der Schmelze kryst. Nadeln, die bei 168° schm., $[\alpha]_D^{10} = +31 \pm 3^\circ \rightarrow -20 \pm 3^\circ$ (Methanol; c = 0,76; Endwert nach 48 Stdn.). — Triacetyl-deriv. von VII, C₁₃H₂₀O₈, aus VII mit Acetanhydrid-Pyridin bei ~20°. Trennung durch Chromatographie an neutralisiertem Al₂O₃. Mit Bzl.—PAe.-Gemisch 1:4 bis 1:1 wurde das Triacetat erhalten; aus Ae. + Pentan rechteckige Plättchen oder beidseitig zugespitzte Prismen. 1. F. 112–113°, 2. F. 121–122°, $[\alpha]_D^{15} = +14,8 \pm 2^\circ$ (Chlf.; c = 1,96); bleibt bei der Einw. von Acetanhydrid + ZnCl₂ größtenteils unverändert. Durch Elution mit Bzl.—Ae.-Gemischen wurde das Triacetat erhalten, aus Ae.—Pentan lange Prismen von F. 79°, $[\alpha]_D^{15} = -96,5 \pm 2^\circ$ (Chlf.; c = 1,594). — d-Altromethylsido-3-methylätherphenylhydrazid, C₁₃H₂₀O₆N₂, aus VII durch Oxydation mit Bromwasser u. Umsetzung des öligen Reaktionsprod. mit Phenylhydrazin in Ae. Nadeln, F. 144–145°, $[\alpha]_D^{13} = -7,1 \pm 2^\circ$ (Methanol; c = 0,99). (Helv. chim. Acta 28, 840–850. 1/3. 1945. Basel, Univ.) 167.914

D. A. Prins, Desoxyzucker. 7. Mitt. Derivate der 3-Desoxy-d-glucose. (6. vgl. vorst. Ref.) Wenn die Hydrierung von Epoxyden der Zuckergruppe nach demselben Prinzip erfolgen würde wie die Addition von NaOCH₃, so sollte man aus 2.3-Anhydro-4.6-benzyliden- α -methyl-d-mannosid-(1.5) (I) das Deriv. II eines 3-Desoxyzuckers u. aus 2.3-Anhydro-4.6-benzyliden- α -methyl-d-altrosid (III) das Deriv. IV eines 2-Desoxyzuckers erhalten. Das Äthylenoxydsyst. von III blieb jedoch bei der Hydrierung mit Pt in Eisessig bei 80° unangegriffen. Es entstand lediglich ein Gemisch der kryst. Hexahydrobenzylidenverb. V u. des sirupösen 2.3-Anhydro- α -methyl-d-allosids-(1.5). Dagegen geht das Äthylenoxydsyst. bei der Druckhydrierung mit RANEY-Ni bei 100° auf, jedoch nicht unter Bldg. von Deriv. der 2-Desoxyallose. Sie werden daher mit Vorbehalt als Deriv. der 3-Desoxyglucose formuliert: VI u. VII. VII entsteht auch aus V unter den gleichen Bedingungen u. gibt ein kryst. Tosylat. VI gibt ein kryst. Benzylidenderiv. VIII, dessen Tosylderiv. IX gegen NaJ u. Aceton bei 140° beständig ist, was gegen die 6-Stellung der Tosylgruppe spricht. VI gibt keine KELLER-KILLIANI-Rk. u. wird bei der sauren Hydrolyse viel langsamer gespalten als 2-Desoxyglykoside. Der aus VIII erhaltliche kryst. Methyläther lieferte bei der sauren Hydrolyse den freien Desoxyzucker X, der bei der Oxydation mit KMnO₄ d-Methoxybernsteinsäure XI lieferte.

Versuche: 3-Desoxy- α -methyl-d-glucosid-(1.5) (VI), aus III in Methanol mit RANEY-Ni bei 100–120°/110–120 at H₂-Druck (16 Stdn.), Sirup. — Triacetylderiv., C₁₃H₂₀O₈, Sirup, Kp._{0,015} 110–112°, $n_D^{16} = 1,4569$, $[\alpha]_D^{14} = +123,4 \pm 4^\circ$ (Chlf.; c = 1,556). — 2.3-Anhydro-4.6-hexahydrobenzyliden- α -methyl-d-allosid-(1.5) (V), C₁₄H₂₂O₅, aus III in einem Gemisch von Dioxan, Methanol u. Eisessig durch Hydrierung mit PtO₂ als Katalysator bei ~20°. Aus Methanol Nadeln, F. 168°, $[\alpha]_D^{18} = +116,5 \pm 3^\circ$ (Chlf.; c = 1,58). — 3-Desoxy-4.6-hexahydrobenzyliden- α -methyl-d-glucosid-(1.5) (VII), C₁₄H₂₄O₅, aus V in Methanol mit RANEY-Ni bei 100–180°/120 at H₂-Druck; aus Pentan Prismen, F. 95°, $[\alpha]_D^{13} = +129 \pm 2^\circ$ (Chlf.; c = 1,49). Bei der chromatograph. Reinigung des Rohprod. wurden noch 2 unbekannte Verb. mit den FF. 128° u. 115° isoliert. — 3-Desoxy-2-tosyl-4.6-hexahydrobenzyliden- α -methyl-d-glucosid-(1.5), C₂₁H₃₀O₇S, aus Ae. + Pentan Na-

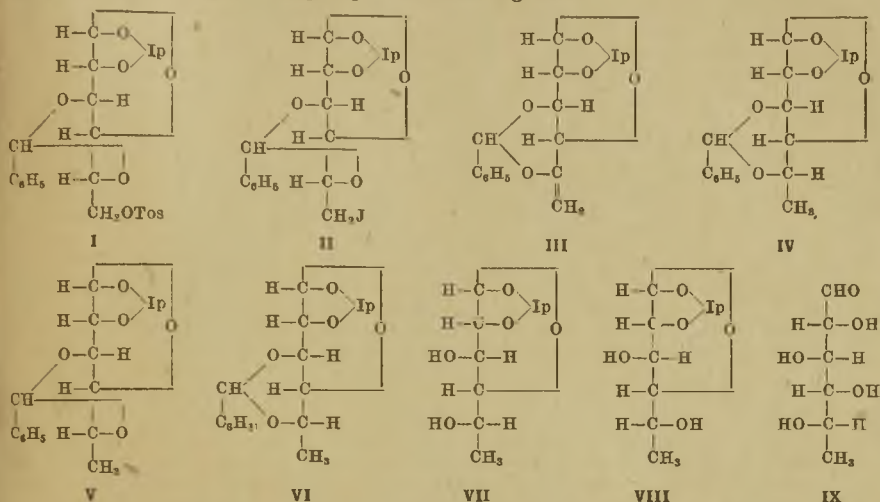
deln, F. 126—128° Zers.; 2. Modifikation, F. 150—152°, $[\alpha]_D^{18} = +100 \pm 3^\circ$ (Chlf.; $c = 1,14$). Wird beim Kochen mit Pyridin oder Kollidin nicht verändert. — *3-Desoxy-4.6-benzyliden- α -methyl-d-glucosid-(1.5)* (VIII), C₁₅H₁₈O₅, aus VI mit Benzaldehyd u. ZnCl₂, 18 Std. bei 20° geschüttelt; aus Chlf. + PAc. Nadeln, F. 190—192°, $[\alpha]_D^{14} = +115,8 \pm 3^\circ$ (Chlf.; $c = 1,21$). — *3-Desoxy-2-tosyl-4.6-benzyliden- α -methyl-d-glucosid-(1.5)*



(IX), C₂₁H₂₄O₇S, aus Ae. + Pentan Nadeln, F. 122°, $[\alpha]_D^{18} = +57,1 \pm 3^\circ$ (Chlf.; $c = 1,26$). Wird beim Kochen mit 4% ig. methanol. KOH zu VIII verseift. — *3-Desoxy-4.6-benzyliden- α -methyl-d-glucosid-(1.5)-2-methylaether*, C₁₅H₂₀O₅, aus VIII mit CH₃J u. Ag₂O; aus Ae. + Pentan Prismen, F. 79—80°, $[\alpha]_D^{14} = +82,5 \pm 3^\circ$ (Chlf.; $c = 1,47$). — *3-Desoxy- α -glucose-2-methylaether* (X) wurde nicht isoliert, Sirup. Die Oxydation mit KMnO₄ (6-Atome O) gab *d-Methoxybernsteinsäure* (XI), isoliert als *Diamid*, C₆H₁₀O₂N₂, aus Methanol kleine Prismen, F. 183—184°, $[\alpha]_D^{15} = +54,7 \pm 4^\circ$ (Methanol; $c = 0,548$). (Helv. chim. Acta 29. 1—8. 1/2. 1946.) 167.914

A. S. Meyer und T. Reichstein, *Desoxyzucker*. 8. Mitt. *l-Idomethylose*. (7. vgl. vorst. Ref.) Die *l*-Form der letzten, noch nicht bekannten Methylpentose, der *l-Idomethylose*, haben Vff. auf folgendem Wege dargestellt: Monoacetonglucose wurde über ihr 6-Tosylderiv. in *6-Tosyl-1.2-isopropyliden-3.5-benzal-d-glucose-(1.4)* (I) übergeführt u. in das entsprechende Jodhydrin (II) umgewandelt. Dieses spaltete mit fl. NH₃ bei 18° HJ ab, das bei der Hydrierung mit Pd—CaCO₃ in fast quantitativer Ausbeute *1.2-Isopropyliden-3.5-benzal-l-idomethylose-(1.4)* (IV) lieferte. IV ist verschieden von der *1.2-Isopropyliden-3.5-benzal-d-chinovose-(1.4)* (V), die zum Vgl. sowohl durch Benzalierung von *1.2-Monoaceton-d-chinovose-(1.4)* als auch durch katalyt. Entjodung von II bereitet wurde. Bei der Hydrierung von III entstand neben *1.2-Isopropyliden-3.5-hexahydrobenzal-l-idomethylose-(1.4)* (VI) die *1.2-Isopropyliden-l-idomethylose-(1.4)* (VII), die den gleichen F. hat wie das gleichgebaute Chinovosederiv. VIII. Dagegen unterscheiden sich die beiden Diacetylderiv. von VII u. VIII sowie die beiden Diisopropylidenderiv. deutlich voneinander. IV, VI u. VII geben bei der Hydrolyse die kryst. *l-Idomethylose* IX, vermutlich die β -Form.

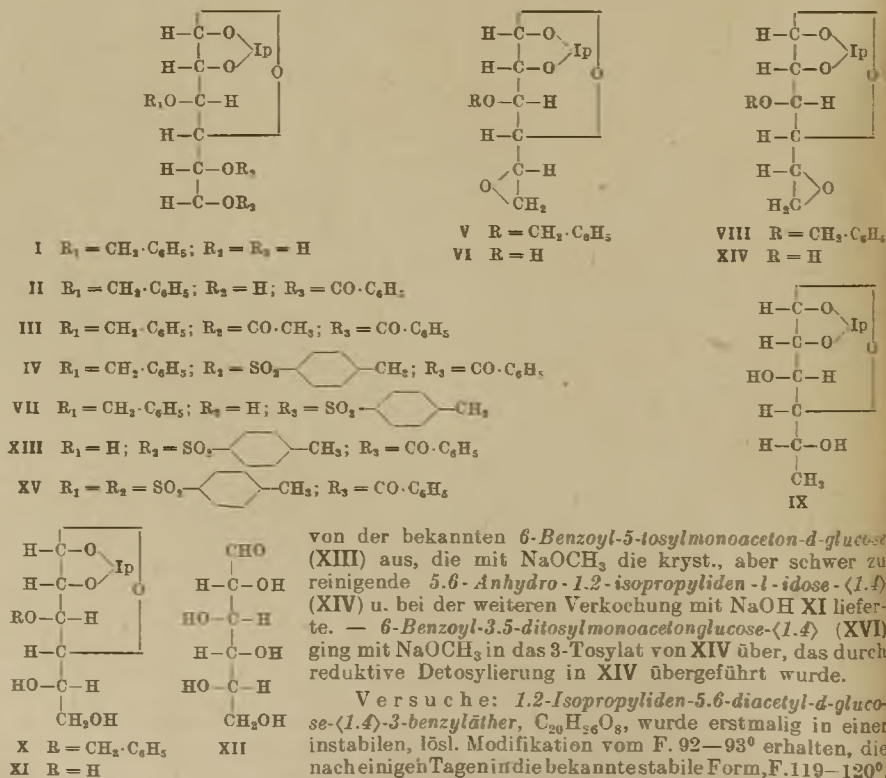
da sie absteigende Mutarotation zeigte. Ihr Osazon war mit dem der *l*-Glucumethylose identisch. Bei der Hydrierung mit RANEY-Ni lieferte IX sirupösen *l*-Idomethylit, dessen Pentaacetat jedoch kristallisierte. Oxydation von IX mit Bromwasser führte zu der bekannten *l*-Idomethylsäure. Verss. zur Umwandlung von IX in 2-Desoxy-*l*-idomethyllose haben noch nicht zu endgültigen Resultaten geführt.



Versuche: Vff. geben etwas modifizierte Vorschriften für die Darst. der folgenden, bereits bekannten Verbb.: *1,2*-Isopropyliden-*d*-glucose-(1,4), aus Diacetonglucose, *6*-Tosyl-*1,2*-isopropyliden-*d*-glucose-(1,4), I, II, III, F. 128,5—129°, $[\alpha]_D^{17} = +72,7 \pm 1^\circ$ (Chlf.; $c = 3,054$); III konnte aus I durch Dest. mit Natronkalk im Gegensatz zum *1,2*-*3,5*-Diisopropyliden-*d*-glucumethyloseen-(5)-(1,4) nicht erhalten werden. — *1,2*-Isopropyliden-*3,6*-benzal-*d*-chinovose (V), C₁₆H₂₀O₅, aus II in Methanol durch Hydrierung mit RANEY-Ni in Ggw. von 1,5 Äquivalenten NaOH bei ca. 20°; nach Sublimation bei 130°/0,1 mm aus 80%ig. Methanol lange Nadeln, F. 135—136°, $[\alpha]_D^{15} = +16,6 \pm 2^\circ$ (Chlf.; $c = 1,082$), oder aus *1,2*-Isopropyliden-*d*-chinovose-(1,4) mit Benzaldehyd u. ZnCl₂ bei 20° in 4 Stdn. — *6*-Tosyl-*1,2*-*3,5*-diisopropyliden-*d*-glucose-(1,4), C₁₉H₂₆O₆S (OHLE u. VARGHA, C. 1928. II. 644), wurde in einer neuen, instabilen Modifikation erhalten; aus verd. A. Nadeln, F. 73—75°, $[\alpha]_D^{14} = +26,4 \pm 1^\circ$ (Chlf.; $c = 2,159$), die nach einigen Wochen in die stabile Form, F. 87°, übergang. — *1,2*-*3,5*-Diisopropyliden-*d*-glucose-(1,4)-jodhydrin-(6) (nach FREUDENBERG, TOEFFLER u. ANDERSON, C. 1928. II. 2123); aus absol. A., F. 63—63,5°, $[\alpha]_D^{15} = +32,5 \pm 1^\circ$ (absol. A.; $c = 2,215$). — *1,2*-*3,5*-Diisopropyliden-*d*-chinovose-(1,4), C₁₂H₂₀O₅, aus vorst. Verb. durch katalyt. Entjodung mit RANEY-Ni oder aus *1,2*-Isopropyliden-*d*-chinovose-(1,4) mit Aceton, konz. H₂SO₄ u. CuSO₄ bei 18°, Öl, Kp._{0,07} 53°, $[\alpha]_D^{19} = +38,9 \pm 1^\circ$ (Chlf.; $c = 1,955$). — *1,2*-Isopropyliden-*l*-idomethyllose (VII), C₉H₁₆O₅, aus III in Methanol durch Druckhydrierung mit RANEY-Ni bei 96 → 115°/130 at; Trennung von VI durch Verteilung zwischen W. u. Ae. Aus der wss. Schicht durch Eindampfen, Sublimation u. Umkristallisieren aus Ae. Nadeln, F. 90—91°, $[\alpha]_D^{21} = -12,9 \pm 0,6^\circ$ (Chlf.; $c = 3,650$) bei 90—100°/0,06 mm. — *1,2*-Isopropyliden-*3,5*-hexahydrobenzal-*l*-idomethyllose (VI), C₁₆H₂₆O₅, aus 80%ig. Methanol lange Nadeln, F. 110—111°, $[\alpha]_D^{19} = +11,2 \pm 2^\circ$ (Chlf.; $c = 1,072$); bei 100°/0,06 mm sublimierbar. — *1,2*-Isopropyliden-*3,5*-benzal-*l*-idomethyllose-(1,4) (IV), C₁₆H₂₀O₅, aus III in A. mit 2%ig. Pd—CaCO₂ bei 75°/100 at H₂-Druck in 8 Stdn.; aus Methanol 6-kantige Prismen, F. 126—127°, $[\alpha]_D^{14} = +9,0 \pm 0,5^\circ$ (Chlf.; $c = 4,322$). Gibt mit III eine Molekülverb. von F. 131,5—133°. Oder aus VII mit Benzaldehyd u. ZnCl₂. — *Diacetylderiv.* von VII, C₁₃H₂₀O₇, aus 60%ig. Methanol Nadeln, F. 123—123,5°, $[\alpha]_D^{20} = -22,2 \pm 1^\circ$ (Chlf.; $c = 2,613$). — *1,2*-*3,5*-Diisopropyliden-*l*-idomethyllose-(1,4), C₁₂H₂₀O₅, aus VII durch Acetonierung mit H₂SO₄ u. CuSO₄ als Katalysator, Öl, Kp._{0,108} 66—67°, $[\alpha]_D^{14} = +10,5 \pm 1^\circ$ (Chlf.; $c = 2,751$). — *l*-Idomethyllose (IX), C₆H₁₂O₆, aus wenig Aceton hygroskop. Blättchen, F. 97,5—100°, $[\alpha]_D^{15} = +2,2^\circ$ — $-26,0 \pm 0,5^\circ$ (W.; $c = 4,462$; Endwert nach 2,5 Stdn.). — *Osazon*, C₁₃H₂₂O₃N₄, aus Methanol—Toluol + Ae. feine gelbe Nadeln, F. 184—185°, $[\alpha]_D^{21} = -33,5 \pm 2^\circ$ (Pyridin + A. (2:3); $c = 1,88^\circ$). — *l*-Idomethylsäure, aus IX mit Bromwasser; *Brucinsalz*, F. 164—167°. *Cd—CdBr₂-Doppelsalz*,

F. 174 bis 176°. — *l*-Idomethylit, C₆H₁₄O₅, aus IX in W. durch Druckhydrierung mit RANEY-Ni bei 85°/100 at. Sirup, $[\alpha]_D^{17} = -2,6 \pm 0,5^\circ$ (W.; $c = 5,423$). — *Pentaacetat*, C₁₆H₂₃O₁₀, aus Ae. + PAe. Blättchen, F. 102–103°, $[\alpha]_D^{19} = -13,1 \pm 1^\circ$ (Chlf.; $c = 2,67$). — *1.2-Bisdesoxy-3.4-diacetyl-l-idomethyloseen-(1)-(1.5)* (?), C₁₀H₁₄O₅, aus dem Pentaacetat von IX über die Acetobromverb. u. Red. derselben mit Zn-Cu ohne Isolierung der Zwischenprod.; aus Ae. + PAe. Nadeln, F. 79–80°, $[\alpha]_D^{15} = -291,5 \pm 3^\circ$ (Aceton, $c = 2,641$). — *1.2-Bisdesoxy-l-idomethyloseen-(1)-(1.5)* (?), C₆H₁₀O₃, aus vorst. Verb. (sirupöser Anteil) durch Verseifung mit Ba(OH)₂·8H₂O in Methanol bei 18°, Sirup, $[\alpha]_D^{13} = -133,6 \pm 0,6^\circ$ (W.; $c = 5,503$). Das Prod. gab bei der Einw. von nH₂SO₄ bei 0° in 15 Stdn. einen Sirup, Kp._{0,01} 100° (Bad), $[\alpha]_D^{14} = +4,4 \pm 1^\circ$ (Aceton; $c = 2,265$). = $-5,9 \pm 2^\circ$ (W.; $c = 1,532$), der eine positive KELLER-KILIANI-Rk. gab, also *2-Desoxy-l-idomethylose* enthielt. (Helv. chim. Acta 29. 139–52. 1/2. 1946.) 167.914

A. S. Meyer und T. Reichstein, *l*-Idose aus *d*-Glucose, sowie ein neuer Weg zur *l*-Idomethylose. (Vgl. vorst. Ref.). Vff. beschreiben 2 neue Wege, die von der *d*-Glucose zur *l*-Idose führen. Der 1. Weg geht aus von dem bekannten Monoacetonglucose-(1.4)-3-benzyläther (I), der zwar amorph ist, sich aber über das kryst. Diacetylderiv. leicht reinigen läßt. Partielle Benzoylierung von I führte zum amorphen 6-Benzoylderiv. II, das ein kryst. Acetat (III) u. ein kryst. Tosylat IV lieferte. IV gab mit 2,3 Mol NaOCH₃ bei 0° *1.2-Isopropyliden-5.6-anhydro-l-idose-(1.4)-3-benzyläther* (V), dessen Konst. sich durch Druckhydrierung mit RANEY-Ni zu *1.2-Isopropyliden-l-idomethylose-(1.4)* (VI) ergab. Zum Vgl. wurde die *1.2-Isopropyliden-3-benzyl-5.6-anhydroglucose* (VIII) durch partielle Tosylierung von I zu VII u. Spaltung mit NaOCH₃ dargestellt. Die Druckhydrierung von VIII führte entsprechend zur bekannten *1.2-Isopropylidenchinovose-(1.4)* (IX), während beim Kochen mit NaOH in verd. Dioxan I zurückgebildet wurde. Analog ließ sich V zum *1.2-Isopropyliden-l-idose-(1.4)-3-benzyläther* (X) hydrolysieren, dessen Druckhydrierung mit RANEY-Ni zur kryst. *1.2-Isopropyliden-l-idose-(1.4)* (XI) führte. Durch milde, saure Hydrolyse konnte daraus das Aceton abgespalten werden, ohne daß Anhydrierung der *l*-Idose (XII) erfolgte. Sie wurde durch Druckhydrierung zu *l*-Idit als dessen *Hexaacetat* durch Vgl. mit einem aus *l*-Sorbitose bereiteten Präp. identifiziert. — Der 2. Weg ging



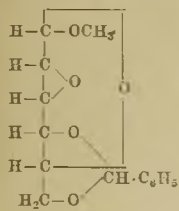
von der bekannten *6-Benzoyl-5-tosylmonoaceton-d-glucose* (XIII) aus, die mit NaOCH₃ die kryst., aber schwer zu reinigende *5.6-Anhydro-1.2-isopropyliden-l-idose-(1.4)* (XIV) u. bei der weiteren Verkoehung mit NaOH XI lieferte. — *6-Benzoyl-3.5-ditosylmonoacetonlucose-(1.4)* (XVI) ging mit NaOCH₃ in das 3-Tosylat von XIV über, das durch reduktive Detosylierung in XIV übergeführt wurde.

Versuche: *1.2-Isopropyliden-5.6-diacetyl-d-glucose-(1.4)-3-benzyläther*, C₂₀H₂₆O₈, wurde erstmalig in einer instabilen, lösl. Modifikation vom F. 92–93° erhalten, die nach einigeh Tagen in die bekanntestabile Form, F. 119–120°,

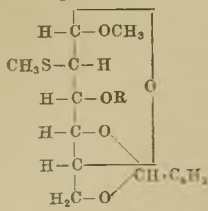
übergang, $[\alpha]_D^{18} = -46,4 \pm 0,6$ (Chlf.; $c = 4,982$). — 6-Tosyl-2-1-isopropyliden-d-glucose-(1.4)-3-benzyläther (VII), amorph. — 5.6-Ditosyl-1.2-isopropyliden-d-glucose-(1.4)-3-benzyläther, $C_{30}H_{34}O_{10}S_2$, amorph., $[\alpha]_D^{19} = -6,0 \pm 3^0$ (Chlf.; $c = 7,031$). — 6-Benzoyl-1.2-isopropyliden-d-glucose-(1.4)-3-benzyläther (II), amorph. — 6-Benzoyl-5-acetyl-1.2-isopropyliden-d-glucose-(1.4)-3-benzyläther (III), $C_{25}H_{28}O_8$, aus Methanol Nadeln, F. 95–96°, $[\alpha]_D^{18} = -67,1 \pm 2^0$ (Chlf.; $c = 1,222$). — 6-Benzoyl-5-tosyl-1.2-isopropyliden-d-glucose-(1.4)-3-benzyläther (IV), $C_{30}H_{32}O_9S$, aus Methanol, dann aus A. + PAe. verfilzte Nadeln, F. 68–70°, $[\alpha]_D^{19} = -2,2 \pm 0,8^0$ (Chlf.; $c = 3,122$). — 5.6-Anhydro-1.2-isopropyliden-d-glucose-(1.4)-3-benzyläther (VIII) $C_{16}H_{20}O_5$, aus VII in Chlf. mit $NaOCH_3$ in Methanol bei -10^0 in 10 Min., Kp. $_{0,07}^{132-133^0}$, $[\alpha]_D^{19} = -51,2 \pm 0,5^0$ (Chlf.; $c = 4,770$). — 5.6-Anhydro-1.2-isopropyliden-l-idose-(1.4)-3-benzyläther (V), $C_{16}H_{20}O_5$, aus IV in Chlf. mit $NaOCH_3$ in Methanol bei -15^0 (10 Min.), danach 16 Stdn. bei 0^0 , Sirup, Kp. $_{0,05}^{137-139^0}$, $[\alpha]_D^{20} = -78,7 \pm 0,5^0$ (Chlf.; $c = 6,453$) — 5.6-Anhydro-1.2-isopropyliden-l-idose-(1.4) (VI), $C_9H_{14}O_5$, aus XIII in Chlf. mit 2,3 Mol $NaOCH_3$ in Methanol bei -15^0 , Kp. $_{0,04}^{65-70^0}$, feine Nadeln, F. 73–75°, $[\alpha]_D^{12} = -25,9^0 \pm 1^0$ (Chlf.; $c = 2,304$). — 1.2-Isopropyliden-l-idose-(1.4)-3-benzyläther (X), aus V 28 Stdn. mit Dioxan u. 13% ig. NaOH gekocht, Sirup, Kp. $_{0,05}^{120-130^0}$ (Bad), $[\alpha]_D^{18} = -64,5 \pm 1^0$ (Chlf.; $c = 2,311$). — 1.2-Isopropyliden-l-idose-(1.4) (XI), $C_9H_{16}O_6$, aus X durch Druckhydrierung mit RANEY-Ni in Methanol 6 Stdn. bei $90^0/130$ at, oder aus VI mit 0,5n NaOH 15 Min. bei 100^0 . Aus sehr wenig Aceton mit Ae. hygroskop. Blättchen, F. 112–114°, $[\alpha]_D^{14} = -28,7 \pm 2^0$ (W.; $c = 1,361$). — Hexaacetyl-l-idit, aus Ae. + PAe. Blättchen, F. 119,5–120,5°, $[\alpha]_D^{19} = -26,1 \pm 2^0$ (Chlf.; $c = 0,919$). (Helv. chim. Acta 29. 152–62. 1/2. 1946.)

187.914

R. Jeanloz, D. A. Prins und T. Reichstein, Desoxyzucker. 9. Mitt. Derivate der 2-Desoxy-d-allose. (8. vgl. vorvorst. Ref.) Zur Darst. von 2-Desoxyzuckern führen Vff. die Meth. von BOUGAULT u. Mitarbeitern (C. 1940. II. 1703) ein, die darauf beruht, daß sich S-Atome in organ. Verbb. beim Behandeln mit RANEY-Ni vielfach durch H-Atome ersetzen lassen. Diese Meth. ist jedoch nicht allg. zur Darst. von 2-Methylzuckern anwendbar, ebensowenig wie die Glykalmeth., dürfte diese aber mitunter ersetzen. — 2.3-Anhydro-4.6-benzyliden- α -methyl-d-allosid-(1.5) (I) addiert $NaSCH_3$ in Methanol zu dem 2-Methylthioaltrose-Deriv. II, das durch das kryst. Tosylat III charakterisiert wurde und bei der Methylierung mit CH_3J u. Ag_2O den kryst. Methyläther VI lieferte, dessen Konst. auf folgendem Wege bewiesen wurde: VI gibt beim Kochen mit RANEY-Ni in 80% ig. A. den sirupösen 2-Desoxy- α -methyl-d-allosid-(1.5)-3-methyläther (VII), der bei der KELLER-KILIANI-Rk. eine smaragdgrüne Färbung zeigt. Sein Mono-3.5-dinitrobenzoat (VIII) sowie sein Benzalderiv. (IX), sind kristallisiert. Dieser gibt bei der KELLER-KILIANI-Rk. keine Färbung. Die durch Hydrolyse von VII erhaltene 3-Methyl-2-desoxyallose wurde durch $KMnO_4$ zur l(-)-Methoxybernsteinsäure (XII), charakterisiert als

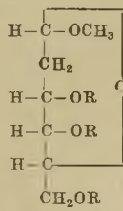


I

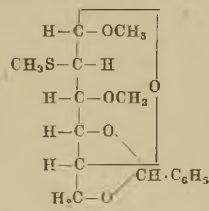


II R = H

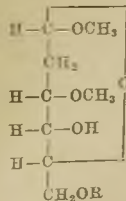
III R = Tos



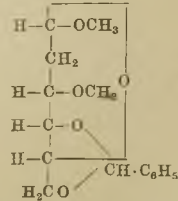
IV R = H

V R = CH₃

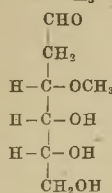
VI



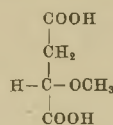
VII R = H



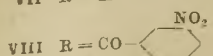
IX



XI



XII



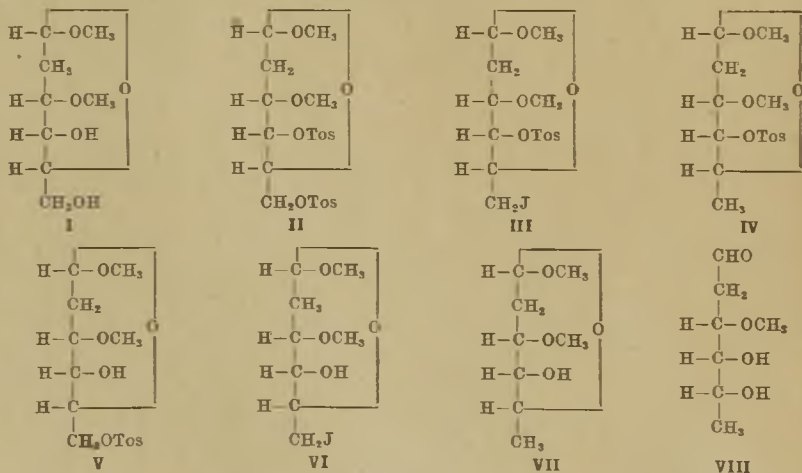
Diamid, oxydiert. Aus II ließ sich mit RANEY-Ni das amorphe 2-Desoxy- α -methyl-d-allosid-(1.5) (IV) bereiten, das bei der KELLER-KILIANI-Rk. eine bräunlichgrüne Färbung zeigte.

Versuche: 4.6-Benzyliden- α -methyl-2-methylthio-d-altrosid-(1.5) (II), $C_{15}H_{20}O_5S$ aus I mit $NaSCH_3$ in Methanol (2 Stdn. kochen), Sirup, $[\alpha]_D^{18} = +85,5 \pm 2^0$ (Chlf.

$c = 0,9354$). — 3-Tosyl-4.6-benzyliden- α -methyl-2-methylthio-d-altrosid-(1.5) (III), $C_{22}H_{26}O_7S_2$, aus Ae. + Pentan Prismen, F. 117—118° Zers. — 4.6-Benzyliden- α -methyl-2-methylthio-d-altrosid-(1.5)-3-methyläther (VI), $C_{16}H_{22}O_5S$, aus Ae. + Pentan Nadeln, F. 67—68°, $[\alpha]_D^{13} = +78,7 \pm 2^\circ$ (Chlf.; $c = 0,978$), ist im Hochvakuum unzersetzt destillierbar. — 2-Desoxy- α -methyl-d-altrosid (IV), $C_7H_{14}O_5$, aus II mit RANEY-Ni in 80% ig. A. (2 Stdn. Kochen), Sirup, der sich an der Luft bald verfärbt, $[\alpha]_D^{13} = +143,1 \pm 2^\circ$ (Chlf.; $c = 0,978$). — 2-Desoxy- α -methyl-d-altrosid-(1.5)-3-methyläther (VII), $C_8H_{16}O_5$, aus VI mit RANEY-Ni in 80% ig. A. (2 Stdn. Kochen), Sirup, $[\alpha]_D^{23} = +196,5 \pm 4^\circ$ (Chlf.; $c = 0,438$). — 2-Desoxy- α -methyl-d-altrosid-(1.5)-3.4.6-trimethyläther (V), $C_{10}H_{20}O_5$, Sirup, Kp._{0,2} 60—65°. — 2-Desoxy-6-[3.5-dinitrobenzoyl]- α -methyl-d-altrosid-(1.5)-3-methyläther (VIII), $C_{15}H_{18}O_{10}N_2$, aus Aceton + Ae. feine, blaßgelbe Nadeln, F. 164—165°, $[\alpha]_D^{20} = +110,6 \pm 4^\circ$ (Chlf.; $c = 0,479$). — 2-Desoxy-4.6-benzyliden- α -methyl-d-altrosid-(1.5)-3-methyläther (IX), $C_{15}H_{20}O_5$, aus Pentan schlanke Prismen, F. 99—100°, $[\alpha]_D^{16} = +126,8 \pm 3^\circ$ (Chlf.; $c = 0,707$). — 2-Desoxy-d-altrose-3-methyläther (XI), $C_7H_{14}O_5$, aus VII mit 0,05n H_2SO_4 bei 80° (30 Min.), Sirup, verliert beim Trocknen über P_2O_5 1 Mol H_2O unter Bldg. eines Anhydrids. — l-Methoxybernsteinsäure (XII); Amid, $C_5H_{10}O_3N_2$, aus Methanol + Ae., F. 184°, $[\alpha]_D^{21} = -55,8 \pm 2^\circ$ (Methanol; $c = 0,986$). Die lufttrockene Verb. enthielt 1 Mol. Krystallwasser. (Helv. chim. Acta 29. 371—78. 15/3. 1946.) 167.914

D. A. Prins, Desoxyzucker. 10 Mitt. Synthese von d-Cymarose. (9. vgl. vorst. Ref.) Nachdem früher die Synth. dieses Zuckers aus d-Altrose-3-methyläther nach der Glykalmeth. mißglückt war, gelang sie nunmehr, ausgehend von dem in der vorst. Mitt. beschriebenen 2-Desoxy- α -methyl-d-altrosid-3-methyläther (I). Bei der Umsetzung mit Tosylchlorid lieferte I ein Gemisch des 6-Monotosylats (V) u. Ditosylats (II). II gab bei der Umsetzung mit NaJ in Aceton das Jodhydrin III, V das krystallisierende Jodhydrin VI. Dieses ging bei der katalyt. Entjodung in kryst. α -Methyl-d-cymarosid-(1.5) (VII) über, das auch aus III durch katalyt. Entjodung zu IV u. reduktive Entfernung der Tosylgruppe mit Na-Amalgam entstand. Hydrolyse von VII führte zur freien d-Cymarose (VIII), ident. mit dem aus Cymarin gewonnenen Zucker.

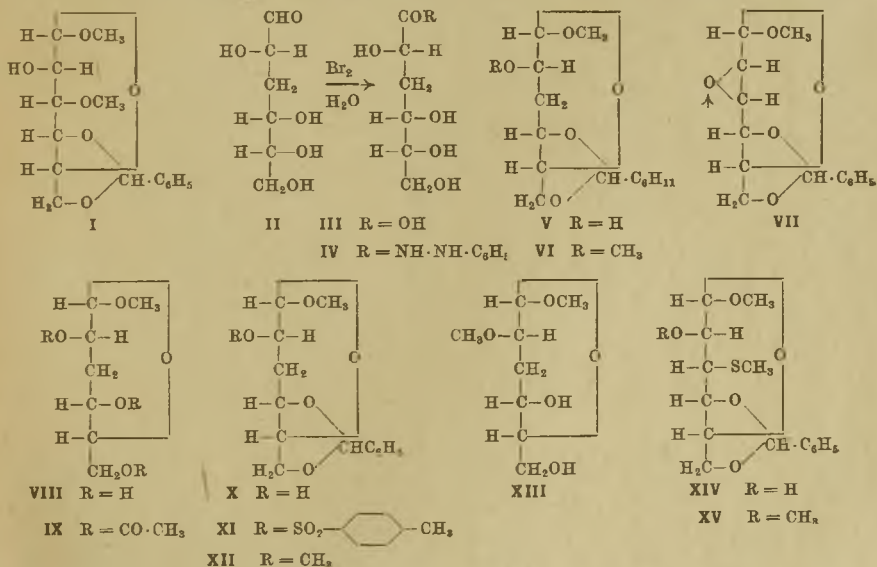
Versuche: Das Gemisch von II u. V war amorph u. wurde nicht getrennt, sondern direkt in das Gemisch der Jodhydrine III u. VI übergeführt. Aus Ae. + Pentan kryst. das 3-Methyl-2-desoxy- α -methyl-d-altrosid-6-jodhydrin (VI), $C_8H_{15}O_4J$, derbe Nadeln vom F. 102—103°, $[\alpha]_D^{16} = +147,8 \pm 2^\circ$ (Chlf.; $c = 1,24$). — α -Methyl-d-cymarosid (VII),

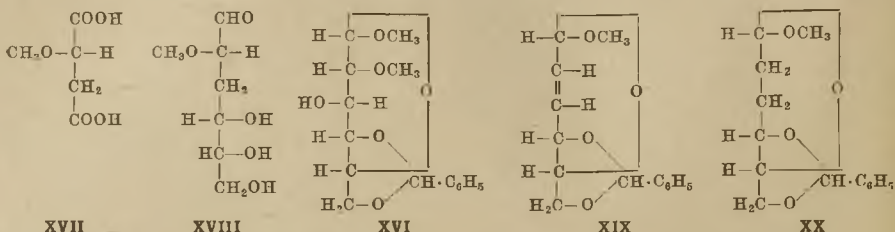


$C_8H_{16}O_4$, aus VI in Methanol mit RANEY-Ni in Ggw. von NaOH; nach Dest. bei 0,3 mm/50—70° (Bad), Krystalle vom F. 34—36°, $[\alpha]_D^{14} = +210 \pm 2^\circ$ (Methanol; $c = 1,263$). — d-Cymarose (VIII), $C_7H_{14}O_4$, aus VII mit 0,1n H_2SO_4 , 25 Min. bei 65°. Nach Dest. bei 0,001 mm/50—70° kryst. der Sirup; aus Ae. + Pentan Prismen, F. 85—95°, Rk. von KELLER-KILIANI korblumenblau \rightarrow grün, $[\alpha]_D^{14} = +84,9 \pm 3^\circ$ (W.; $c = 0,583$). — d-Cymaronsäurephenylhydrazid, $C_{13}H_{20}O_4N_2$, aus VIII durch Oxydation mit Bromwasser u. Umsetzung mit Phenylhydrazin, aus Methanol + Ae. Nadeln, F. 155 bis 156°, $[\alpha]_D^{16} = +1,4 \pm 3^\circ$ (Methanol; $c = 0,70$). (Helv. chim. Acta 29. 378—82. 15/3. 1946.) 167.914

H. R. Bolliger und D. A. Prins, *Desoxyzucker*. 11. Mitt. *3-Desoxy-d-mannose*. (10. vgl. vorst. Ref.) Bei der Druckhydrierung von *2.3-Anhydro-4.6-benzal- α -methyl-d-mannosid-(1.5)* (VII) über RANEY-Ni entstehen — wie schon früher vermutet u. nunmehr bewiesen wurde — hauptsächlich Deriv. der *3-Desoxy-d-mannose* (II). Der Oxydring von VII wird also sowohl von H₂ als auch von NaOCH₃ (vgl. ROBERTSON u. GRIFFITH, C. 1936. I. 771) im gleichen Sinne geöffnet, was auf eine Polarisation dieses Ringes in der durch den gebogenen Pfeil angedeuteten Richtung hinweist. In dieser Hinsicht unterscheidet sich VII vom *2.3-Anhydro-4.6-benzyliden- α -methyl-d-allosid-(1.5)* (vgl. VII. Mitt. fünft-letztes Ref.). Neben dem amorphen *3-Desoxy- α -methyl-d-mannosid* (VIII) entstand bei der Hydrierung von VII auch etwas Hexahydrobenzylidenderiv. V. Das aus VIII hergestellte kryst. *4.6-Benzylidenderiv.* X lieferte einen gleichfalls kryst. Methyläther XII, der zur Konstitutionsaufklärung verwendet wurde. Er gab bei der Druckhydrierung neben wenig Hexahydrobenzylidenderiv. VI den amorphen *2-Methyläther* XIII, dessen Hydrolyse mit verd. H₂SO₄ zu dem amorphen Zucker XVII führte. Bei der Oxydation desselben mit KMnO₄ entstand *l-(-)-Methoxybernsteinsäure* (XVII), identifiziert als Diamid. — Das Tosylderiv. von X (XI) reagiert nicht mit NaJ in Aceton bei 140°, die Tosylgruppe ist also sek. gebunden, woraus folgt, daß der Benzylidenrest in X, XI u. XII die 4.6-Stellung einnimmt. XVII muß also aus den C-Atomen 1—4 von XII entstanden sein. — Die beiden *3-Desoxymannosid*deriv. VIII u. X wurden auch über das *3-Methylthioaltrosid*deriv. XIV erhalten, das aus VII mit NaSCH₃ in Methanol entstand, wobei angenommen wird, daß die Addition von NaSCH₃ ster. ebenso verläuft wie die von NaOCH₃. Bei der Entschwefelung mit RANEY-Ni ging XIV in VIII über, identifiziert als X. Die Methylierung von XIV verlief anomal. Sie lieferte zum Teil (25%) VII zurück, während die Mutterlauge, die den Methyläther XV enthielt, nach Entschwefelung nach MOZINGO den *2-Methyläther* XII neben wenig X u. viel amorphem Material gab. — VII lieferte bei der Entschwefelung nach MOZINGO ein wasserlös. amorphes Prod., dessen Benzalierung vorwiegend X u. wenig von der Bisdesoxyverb. XX gab. — Die aus VIII durch Hydrolyse erhaltene *3-Desoxy-d-mannose* (II) kryst. nicht. Identifizierung als *p-Nitrophenylosazon* u. Phenylhydrazid der *3-Desoxymannonsäure* (III). — XI spaltete bei der Dest. mit Natronkalk die Tosylgruppe ab unter Bldg. von XIX, das zu einer kryst. Verb., vermutlich XX, hydriert werden konnte.

Versuche: *3-Desoxy- α -methyl-d-mannosid-(1.5)* (VIII), C₇H₁₄O₅, aus VII in absol. Methanol über RANEY-Ni bei 90° u. 110 at H₂-Druck (24 Stdn.) oder in reinerer Form aus X, Sirup, Ausbeute 88%, $[\alpha]_D^{15} = +108,9 \pm 2^\circ$ (CH₃OH; *c* = 2,18). — *3-Desoxy-4.6-hexahydrobenzyliden- α -methyl-d-mannosid-(1.5)*, C₁₄H₂₄O₅, aus dem Chloroformextrakt der wss. Lsg. des Reaktionsprod. von VII, Sirup, Kp._{0,01} 100° (Bad), $[\alpha]_D^{13} = +103,9 \pm 2^\circ$ (Chlf.; *c* = 1,15). — *3-Desoxy-2.4.6-triacetyl- α -methyl-d-mannosid-(1.5)* (IX), C₂₃H₂₀O₉, aus VIII, Sirup, Kp._{0,05} 122°, $[\alpha]_D^{14} = +64,1 \pm 2^\circ$ (Chlf.; *c* = 1,982). — *3-Desoxy-*

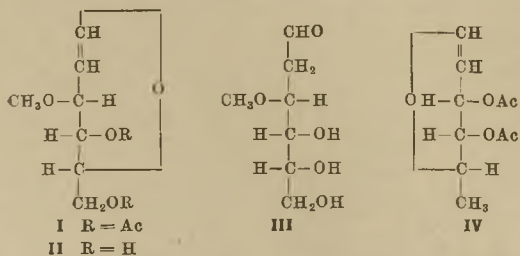




4.6-Benzyliden- α -methyl-d-mannosid-(1.5) (X), C₁₄H₁₆O₅, aus VIII mit Benzaldehyd u. ZnCl₂ bei ~20°; aus Ae. + Pae. derbe Prismen, F. 110–111°, Ausbeute 45%, $[\alpha]_D^{12} = +95,0 \pm 1^0$ (Chlf.; $c = 2,904$). Aus den Mutterlaugen von X wurden 3 weitere, noch undefinierte Verbb. erhalten: 1. aus Pentan Nadeln vom F. 137–138°, 2. aus Ae. + Pentan flache Nadeln vom F. 151–152°, 3. aus Ae. + Pentan, F. 173–175°. — 3-Desoxy-2-tosyl-4.6-Benzyliden- α -methyl-d-mannosid-(1.5) (XI), C₂₁H₂₄O₇S, aus X; aus Ae. + Pentan, F. 121–122°, $[\alpha]_D^{13} = +45,2^0$ (Chlf.; $c = 0,997$). — XIX, C₁₄H₁₆O₄, aus XI durch Dest. mit Natronkalk bei 125–140°/0,001 mm, aus Ae. + Pentan feine Nadeln, F. 119°, $[\alpha]_D^{15} = +89,5 \pm 2^0$ (Chlf.; $c = 1,084$). Gibt mit Tetranitromethan eine schwache Gelbfärbung, entfärbt Br₂ in der Kälte langsam ohne Entw. von HBr. — 2.3-Bisdesoxy-4.6-Benzyliden- α -methyl-d-mannosid-(1.5) (XX), C₁₄H₁₆O₄, durch Hydrierung von XIX in Methanol über Pt bei n. Druck; aus Ae. + Pentan feine Nadeln, F. 82–83°, $[\alpha]_D^{15} = +120,5 \pm 2^0$ (Chlf.; $c = 1,012$). — 3-Desoxy-4.6-Benzyliden- α -methyl-d-mannosid-(1.5)-2-methyläther (XII), C₁₅H₂₀O₅, aus X mit CH₃J u. Ag₂O; aus Ae. + Pentan Nadeln, F. 86–87°, $[\alpha]_D^{13} = +88,9 \pm 2^0$ (Chlf.; $c = 0,911$). — 3-Desoxy- α -methyl-d-mannosid-(1.5)-2-methyläther (XIII), C₈H₁₆O₅, aus XII in Methanol mit RANEY-Ni bei 90°/110 at H₂-Druck, Sirup, $[\alpha]_D^{14} = +110,6 \pm 2^0$ (W.; $c = 1,067$). — 3-Desoxy-4.6-hexahydrobenzyliden- α -methyl-d-mannosid-(1.5)-2-methyläther (VI), C₁₅H₂₆O₅, als ein chloroformlsl. Nebenprod. von XIII, Sirup, Kp._{0,01} 90°, $[\alpha]_D^{14} = +92,2 \pm 3^0$ (Chlf.; $c = 0,803$). — 3-Desoxy-d-mannose-2-methyläther (XVIII), aus XIII, Syrup, schwach rechts drehend, red. stark FEHLINGSche Lsg. — l(-)-Methoxybernsteinsäurediamid, C₅H₁₀O₃N₂, aus XVIII, F. 183–185°, $[\alpha]_D^{14} = -54,2 \pm 3^0$ (CH₃OH; $c = 0,940$). — 3-Desoxy-d-mannose (II), C₆H₁₂O₅, aus VIII durch Hydrolyse mit 0,75nH₂SO₄, 3 Stdn. bei 100°, amorph, $[\alpha]_D^{17,7} = +17,7 \pm 2^0$ (W.; $c = 0,96$). — p-Nitrophenylosazon, C₁₈H₂₀O₇N₆, aus A. dunkelrote Prismen, F. 160–262° Zers. — 3-Desoxy-d-mannonsäurephenylhydrazid (IV), C₁₂H₁₆O₅N₂, aus II durch Oxydation mit Bromwasser unter Lichtabschluß u. Umsetzung des Lactons mit Phenylhydrazin; aus Methanol + Ae. Prismen, F. 128–129°, $[\alpha]_D^{13} = -46,7 \pm 2^0$ (CH₃OH; $c = 1,220$). — 3-Methylthio-4.6-Benzyliden- α -methyl-d-altrosid-(1.5) (XIV), C₁₅H₂₀O₂S, aus VII mit NaSCH₃ in sd. Methanol (2 Stdn.), aus Bzl. + Pae. verfilzte Nadeln, F. 136 bis 137°, $[\alpha]_D^{14} = +56,8 \pm 2^0$ (Chlf.; $c = 1,126$). (Helv. chim. Acta 29. 1061–71. 1/8. 1946.)

167.914

H. R. Bolliger und D. A. Prins, Desoxyzucker. 12. Mitt. *Krystallisierter 2-Desoxy-d-glucose-3-methyläther*. (11. vgl. vorst. Ref.) Der aus 4.6-Diacetyl-d-glucal-3-methyläther (I) (nach LEVENE u. RAYMOND, C. 1930. II. 3265) erhältliche kryst. d-Glucal-3-methyläther (II) wurde in bekannter Weise in 2-Desoxy-d-glucose-3-methyläther (III) umgewandelt. I gibt mit Br₂ ein amorphes Dibromid, das bei der Behandlung mit Zn in verd. Essigsäure

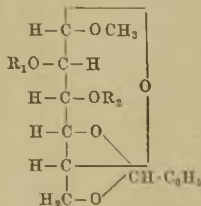
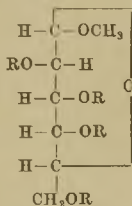


I mit 75% Ausbeute zurückliefert. Ebenso verhält sich das aus Diacetyl-l-fucal (IV) bereitete Dibromid. — 2-Desoxy- β -d-glucose-3-methyläther (III), C₇H₁₄O₅, aus II mit nH₂SO₄ bei 0° (14 Stdn.), aus Aceton + Ae. derbe Prismen, F. 110 bis 112°, $[\alpha]_D^{14} = +5,1^0 \rightarrow +13,9^0$ (W.; $c = 1,366$, Endwert nach 30 Min.). Die KELLER-KILIANI-Rk. ist anomal: statt einer blauen wurde eine grünliche Färbung beobachtet, die nur langsam in die obere Schicht eindrang. Das Phenylhydrazon u. die aus III bereiteten Derivv. der 2-Desoxy-3-methyl-d-gluconsäure kryst. nicht. (Helv. chim. Acta 29. 1121–23. 1/8. 1946.)

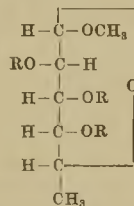
167.914

M. Gut und D. A. Prins, Desoxyzucker. 13. Mitt. *d-Altromethylose*. (12. vgl. vorst. Ref.) 4.6-Benzyliden- α -methyl-d-altrosid (I) wurde durch Hydrolyse mit 0,01nH₂SO₄ in

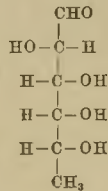
α -Methyl-*d*-altrosid-(1.5) (III) übergeführt u. über das gut krystallisierende Tetraacetat (IV) gereinigt. III wurde in 6-Stellung tosyliert, das Rohprod. direkt erschöpfend acetyliert u. mit NaJ in Aceton in das 6-Jodhydrin verwandelt, das nach katalyt. Entjodung mit RANEY-Ni u. A., reduktiver Entfernung verbliebener Tosylreste u. Verseifung α -Methyl-*d*-altromethylosid-(1.5) (V) lieferte. Reinigung über das Triacetylderiv. (VI). Durch Hydrolyse von V mit 0,75n H₂SO₄ entstand *d*-Altromethylose (VII). Das Rohprod. enthielt noch etwas *d*-Altrosan u. wurde über das *p*-Bromphenylhydrizon gereinigt. Alle Verbb. mit Ausnahme der letztgenannten waren amorph.

I R₁ = R₂ = HII R₁ = SO₂--CH₃; R₂ = OCH₃

III R = H

IV R = CO·CH₃

V R = H

VI R = CO·CH₃

VII

Versuche: 4.6-Benzyliden-2-tosyl- α -methyl-*d*-altrosid-(1.5)-3-methyläther (II), C₂₂H₂₆O₈S, aus 4.6-Benzyliden- α -methyl-*d*-altrosid-(1.5)-3-methyläther mit Tosylchlorid in Pyridin; aus Aceton + PAe. Prismen, 1. F. 135–136°, 2. F. 142°, [α]_D¹⁸ = +56 ± 2° (Chlf.; c = 1,84). — α -Methyl-*d*-altromethylosid-(1.5)-2.3.4-triacetat (VI), C₁₅H₂₀O₈, Kp_{0,005} 75°, [α]_D¹⁷ = +72,2° ± 2 (Chlf.; c = 1,031). — α -Methyl-*d*-altromethylosid-(1.5) (V), C₇H₁₄O₆, aus VI in CH₃OH mit Ba(OH)₂·8H₂O bei 20°, 4 Stdn., Kp_{0,095} 135°, [α]_D¹⁶ = +118,6 ± 2° (Methanol; c = 1,728). — α -Altromethylose, C₆H₁₂O₅, [α]_D²⁰ = +16,2 ± 2° (W.; c = 1,050). — *p*-Bromphenylhydrizon, aus wenig A. mit viel Ae. Prismen, F. 155°, [α]_D²² = 0° (Pyridin; c = 0,994). — Phenylhydrizon, aus wenig A. mit viel Ae. feine Nadeln, F. 132°, [α]_D²¹ = 0° (Pyridin, c = 1,006). — Phenylsazon, C₇H₂₂O₃N₄, F. 186°, [α]_D¹⁸ = -70 ± 10° (Pyridin + Äthanol 2:3; c = 1,026). (Helv. chim. Acta 29. 1555 bis 1559. 1/10. 1946.) 167.914

Ernst Geiger, Beiträge zur Kenntnis von Oxy- und Hydrocellulose. II. Mitt. Der Nachweis der Carbonylgruppen der Oxycellulose und der Aldehydgruppen in Halbacetalbindung der Hydrocellulose mit Silber-, Gold(III)-, Eisen(III)-, Quecksilber(II)- und Palladium(II)-Salzen. (I. vgl. C. 1945. II. 1486.) Nach F. MÜLLER (C. 1939. I. 3475) wird das Reduktionsvermögen der Oxycellulose durch Vorbehandlung mit Natriumdithionit in der Wärme beträchtlich verstärkt. Mit Dithionit reagieren jedoch nur die freien Carbonylgruppen, dagegen nicht die als Halbacetalformen vorliegenden. Es wurde nun gefunden, daß auch die Reaktionsprodd. mit Hydroxylamin, Hydrazinen u. ihre Kupplungsprodd. mit Diazosalzen ein erhöhtes Reduktionsvermögen gegen Metallsalzlsgg. besitzen. Dabei treten auch die als Halbacetale vorliegenden CO-Gruppen in Funktion. Für analyt. Zwecke eignet sich am besten Phenylhydrizin-*p*-sulfonsäure, die zwar bei pH 1–2,0 auch nach 150std. Einw. nur mit den freien CO-Gruppen reagiert, aber bei pH 8,5 auch mit den halbacetalartig gebundenen CO-Gruppen. Auf diese Weise ist es möglich, Oxycellulose u. Hydrocellulose voneinander zu unterscheiden. Die so bei pH 8,5 vorbehandelte Hydrocellulose red. aber nicht alkal. Silberdiamminlsg., bes. stark dagegen alkal. Auratlösungen. Die Phenylhydrzinsulfonsäure wird als 1% ig. Lsg. in 0,1n H₂SO₄ (pH 1) oder 2% ig. Lsg. des Na-Salzes in Natriumtetraborat-HCl (pH 8,5) angewendet. Das Prüfungsmaterial wird 5 Stdn. (pH 1) bzw. 2 Stdn. (pH 8,5) mit dem Reagens behandelt, dann gründlich ausgewaschen, 40 Min. mit alkal. Auratlsg. von pH 9,2 (aus 1 ccm 1% ig. AuCl₃-Lsg. + 8 ccm 0,07n CaCl₂-Lsg. + 90 ccm Natriumtetraborat-HCl-Puffer von pH 9,2) gekocht u. wieder gewässert. Die geschädigten Stellen des Cellulosegewebes färben sich schwarz, während die unangegriffenen Stellen rein weiß bleiben. — Die nach HUSEMANN u. WEBER mit 0,1n Jod in nNa₂CO₃ oxydierte Hydrocellulose spricht auf diese Rk. nicht mehr an. (Helv. chim. Acta 28. 1159–64. 15/10. 1945. Emmenbrücke, Soc. de la Viscose Suisse.) 167.985

Ernst Geiger und Alfred Wissler, Beiträge zur Kenntnis von Oxy- und Hydrocellulose. III. Mitt. Die quantitative Bestimmung der Carbonylgruppen in Hydrocellulosen. (II. vgl. vorst. Ref.) Zur Best. freier Carbonylgruppen in der Hydrocellulose schlagen Vff. folgendes Verf. vor: Das Prinzip beruht darauf, die freien CO-Gruppen mit einer Verb. mit 2 bas. Funktionen zu kondensieren, wobei nur die eine bas. Gruppe in Funktion tritt, u.

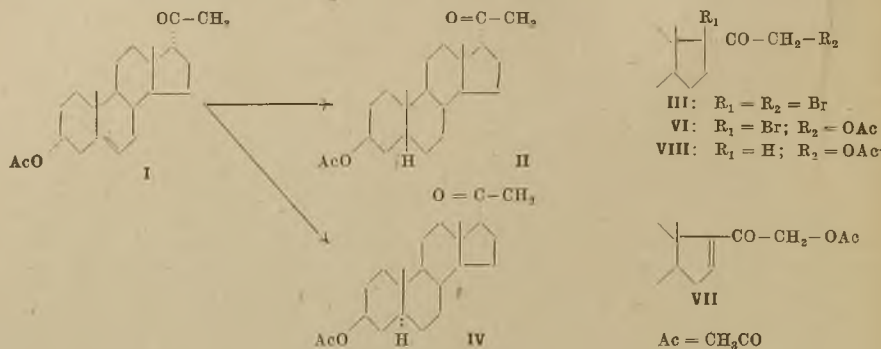
das Kondensationsprod. mit Farbsäuren zu behandeln. Nachdem der überschüssige Farbstoff ausgewaschen ist, wird die salzartig gebundene Farbsäure durch Waschen mit Alkali wieder abgelöst u. im Filtrat colorimetr. bestimmt. Als 2-bas. Kondensationspartner kommen in erster Linie *Trimethylacetylhydrazidammoniumchlorid* u. *Acetylhydrazidpyridiniumchlorid* in Betracht, die mit der Hydrocellulose unter Bldg. stark bas. Hydrazone reagieren. Auch *Äthylendiamin*, das nur einseitig mit der Hydrocellulose reagiert, oder *asymm. Dimethyläthylendiamin* kommen in Betracht. Als Farbsäure hat sich am besten *Pikrinsäure* bewährt, daneben auch Säureviolett 5B. — Die Einw. der Basen auf Hydrocellulose (0,1—0,2 g) erfolgt in Boratpufferlsgg. von pH 8,5 mit 5%ig. Lsgg. der Hydrazide (50 cem) bei 20—30° während 48—72 Stdn. Die Pikrinsäure wird in einer Konz. von 0,4 g/Liter verwendet. — Mit Hilfe dieser Meth. u. der Reversibel-Methylenblau meth. von O. H. WEBER zur Best. der freien COOH-Gruppen wurde festgestellt, daß bei der Oxydation der Hydrocellulose mit CuSO₄ nach HUSEMANN u. WEBER (C. 1942. II. 2351) die Summe der COOH-Gruppen u. der CO-Gruppen/g prakt. konstant bleibt. — Die Brauchbarkeit der CO-Gruppen-Meth. zur Mol.-Gew.-Best. wurde an einer Reihe von Hydrocellulosen erprobt, die durch Hydrolyse mit 0,1—0,5n HCl bei 72° hergestellt worden waren. Ihre Aldehydzahl (NCHO = Aldehydgruppen/g Hydrocellulose) nimmt mit steigender Hydrolysendauer zu, von 0,166 · 10¹⁹ auf 1,442 · 10¹⁹ nach 7std. Hydrolyse mit 0,5n HCl bei 72°, während die Carbonylzahl von 0,308 · 10¹⁹ auf 0,196 · 10¹⁹ fiel. Die Carbonylgruppen stammten vermutlich aus Verunreinigungen (Pektine?). Von den gleichen Hydrocellulosen wurde die Viscositätszahl $Z\eta$ nach Nitrierung aus Messungen in Butylacetat ermittelt unter Verwendung der K_m -Konstante = 1,4. Die so erhaltenen Werte für den mittleren Polymerisationsgrad sind beträchtlich kleiner als die aus der Aldehydzahl nach der Gleichung: $P = NL/162 \cdot NCHO = 374 \cdot 10^{19}/NCHO$ berechneten. Unter Verwendung dieser Werte für den Durchschnittspolymerisationsgrad kommt man für $K_m = Z\eta/P$ zu dem Wert $1,06 \pm 6\%$. Nach Diskussion der in der Literatur bekanntgewordenen Messungen anderer Autoren kommen Vff. zu dem Vorschlag, die K_m -Konstante für Hydrocellulosen auf 1,0—1,1 zu reduzieren. (Helv. chim. Acta 28. 1638—47. 1/12. 1945.)

167. 985

Ss. N. Danilow und O. P. Kosmina, Die Chemie der Xanthogenate und der Viscose. I. Mitt. *Aufbau und Zerlegung der Dixanthogenide.* Auf Grund der Ähnlichkeit der Cellulosexanthogenate u. der Dixanthogenide der Cellulose, bezeichnen Vff. letztere Verbb. auch als Cellulosexanthogendisulfide. Mit entsprechenden Deriv. von Alkoholen untersuchen Vff. vergleichsweise die Dixanthogenide des A. u. Äthylenglykolmonobenzyläthers u. anschließend diejenigen der Cellulose. *Diäthyl-dixanthogenid* (I), (C₂H₅OSC)₂S₂, durch Einw. von J auf K-Xanthogenat gewonnen, zeigte aus A. umkryst. F. 33—34°. Gegenüber stark verd. Säuren ist I in der Kälte beständig. Erhitzen mit 25—50%ig. H₂SO₄ führt zu vollständiger Zersetzung. Beim Versetzen der Benzollsg. von I mit Na unter Zugabe von etwas A. oder beim Hydrieren mit H₂ über Pd auf BaSO₄ in alkoh. Lsg. erhält man das *Na-Xanthogenat*, C₂H₅OCSSNa. Mit trockenem NH₃ gibt I in absol. Ae. *Ammoniumxanthogenat*, C₂H₅OCSSNH₄, u. *Äthylxanthogenamid*, C₂H₅OCSNH₂, unter Austritt von S. Wss. NH₄OH gibt außerdem noch Trithiocarbonat u. andere S-haltige Produkte. — Durch Einw. von metall. Na auf Äthylenglykolmonobenzyläther (Kp._{13,5} 134—135°) bei Zimmertemp. u. anschließende Zugabe von CS₂ erhalten Vff. das entsprechende *Na-Xanthogenat*, C₁₀H₁₁O₂S₂Na, in Form eines blaßgelben Pulvers, leicht lösl. in A. u. W., unlösl. in Äther. Schwermetallionen bringen die entsprechenden Salze zum Ausfallen. Einw. von J führt zum *Äthylenglykolmonobenzylätherdixanthogenid* (II), C₂₀H₂₂O₄S₂, gelbes Öl, D. = 2,35, lösl. in A., Ae., Chlf., Bzl., Bzn. u. Aceton, unlösl. in Wasser. Trockenes NH₃ zerlegt II zum entsprechenden *Ammoniumxanthogenat*, C₆H₅CH₂OCH₂CH₂OCSNH₄, u. *Xanthogenamid*, C₆H₅CH₂OCH₂CH₂OCSNH₂ (gelbes Öl). — Das *Dixanthogenid der Cellulose* (III) läßt sich durch Einw. von J auf Cellulosexanthogenat erhalten. Es ist nicht sehr beständig, wenn auch beständig als Celluloxanthogenat. In Alkalien, auch in wss. Lsgg. ist III gut lösl., falls sein S-Geh. über 14% liegt. Neutralisation mit Essigsäure gibt keine Ausfällung. J fällt ein Prod. mit etwas geringerem S-Geh. aus, als ursprünglich vorhanden war. A. gibt einen in W. wieder vollständig lösl. Nd.; Schwermetallionen geben die entsprechenden Salze. Aus ihren Verss. schließen Vff., daß III durch NaOH nur in das Xanthogenat übergeführt wird, ohne Bldg. anderer Cellulosederivate. Durch eine 20—25%ig. Lsg. von NH₃ wird III in *Ammoniumxanthogenat der Cellulose* übergeführt, ein Xanthogenamid bildet sich nicht. Einw. von Anilin auf III führt zu *Xanthogenanilid der Cellulose*, C₆H_{7,0-x}O_{5-x}(OCSNHOC₆H₅)_x, leicht lösl. in Alkalien: die Lsgg. geben keine Anilinrk., Essigsäure gibt einen Niederschlag. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 1059—78. 1946. Leningrad, Chem.-technolog. Lensowjet-Inst., Labor. für chem. Celluloseverarbeitung.)

146. 982

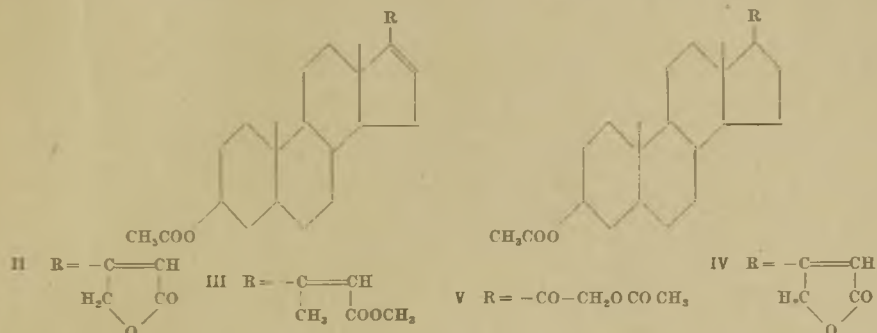
REICHSTEIN, C. 1945. I. 166). Aus IV wird das β -Acetoxy-17.21-dibrom-20-ketoallopregnan (III) dargestellt (vgl. MARKER, C. 1943. I. 2094; KOEHLIN u. REICHSTEIN, C. 1945. I. 547). Mit Eisessig, Essigsäureanhydrid u. Kaliumacetat geht III in VII über. Ohne Essigsäureanhydrid bildet sich Δ^{16} - β -Acetoxy-20-keto-21-bromallopregnen (V), das mit Essigsäureanhydrid u. Kaliumacetat in VII übergeht.



Versuche: β -Acetoxy-20-ketoallopregnan (IV), $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_3$, aus I durch Hydrierung mit PtO_2 in Eisessig, wobei die Lsg. mit Chromsäure 24 Stdn. stehen gelassen wird, F. 140—143°, $[\alpha]_D = +92,8^{\circ}$ ($c = 1,046$ in Chloroform). Durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus Methanol-W. erhält man daneben wenig β -Acetoxy-20-ketopregnan (II), F. 117—118°. — β -21-Diacetoxy-20-ketoallopregnan (VIII), $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_5$, durch Hydrierung von Δ^5 - β -21-Diacetoxy-20-ketopregnen in Eisessig mit PtO_2 u. Oxydation durch Eintropfen einer CrO_3 -Eisessigsig., aus Aceton-Methanol Nadeln, F. 152—153°, $[\alpha]_D^{22} = +82,2^{\circ}$ ($c = 1,188$ in Chloroform). — β -Acetoxy-17.21-dibrom-20-ketoallopregnan (III), $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{Br}_2$, aus IV durch Zutropfen einer HBr-haltigen Brom-Eisessigsig. zu der Lsg. von IV in Eisessig, aus Aceton-Methanol u. aus Methanol Krystalle, F. 174—175°, $[\alpha]_D^{21} = -13,8^{\circ}$; $-14,9^{\circ}$ ($c = 0,880$; $0,840$ in Chloroform). — β -21-Diacetoxy-17-brom-20-ketoallopregnan (VI), $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{O}_5\text{Br}$, aus VIII durch Eintropfen einer Brom-Eisessigsig. in eine HBr-haltige CCl_4 -Eisessigsig. von VIII bei 30°, Erwärmen auf 60°, aus Aceton-Methanol feine Nadeln, F. 144—144,5°, $[\alpha]_D^{17} = -28,5^{\circ}$ ($c = 1,530$ in Chloroform). — IV aus III durch 15 Min. Erwärmen mit Zn-Staub in Eisessig, aus Methanol-W. Krystalle, F. 142 bis 144°. — $\Delta^{16.17}$ - β -Acetoxy-20-keto-21-bromallopregnen (V), $\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{Br}$, aus III durch Kochen mit Kaliumacetat in Eisessig, aus Methanol u. Methanol-W. Krystalle, F. 146 bis 148° Zers., $[\alpha]_D^{18} = +21,3^{\circ}$ ($c = 0,860$ in Chloroform). — $\Delta^{6.17}$ - β -21-Diacetoxy-20-ketoallopregnen (VII), aus V durch 1 Std. Kochen mit Eisessig, Essigsäureanhydrid u. wasserfreiem Kaliumacetat, aus Methanol Krystalle, F. 123—126°. — VII aus III durch Kochen mit Kaliumacetat, Essigsäureanhydrid in Eisessig, aus Methanol in 20% ig. Ausbeute Platten, F. 122—125°. — VII, $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_5$, aus VI durch 8 Std. Kochen mit Pyridin, nach chromatograph. Reinigung aus Methanol-W. feine Nadeln, F. 126—127°, $[\alpha]_D^{20} = +36,0$ ($c = 1,146$ in Chloroform). — VIII aus VII durch Hydrierung mit Pd- CaCO_3 in A., aus Methanol feine Nadeln, F. 151—153°. (Helv. chim. Acta 29. 468—73. 15/3. 1946. Zürich, Eidg. TH, Organ.-chem. Labor.) 358.4000

L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und H. Heusser, Über Steroide und Sexualhormone. 126. Mitt. Die Einwirkung von N-Bromsuccinimid auf digitaloide Aglykone. (125. vgl. vorst. Ref.). Aus Gitoxin u. Oleandrin entsteht bei energ. Verseifung mit Mineralsäuren das dreifach ungesätt. Dianhydrogitoxigenin (I) mit einem Absorptionsmaximum bei 340 μ . Ein zweifach ungesätt. Lacton, das β' -(Δ^{16} - β -Acetoxyätiolcholelyl-17)- $\Delta^{\alpha'}$ - β' -butenolid (II), wurde von Vff. vor kurzem aus β -Acetoxynorallocholensäure-methylester (III) mit Bromsuccinimid erhalten (vgl. C. 1946. I. 214). Zum Beweis der Konst. wird II auf unabhängigen Wege dargestellt, u. zwar 1. aus dem einfach ungesätt. β' -(β -Acetoxyätiolcholelyl-17)- $\Delta^{\alpha'}$ - β' -butenolid (IV) durch Bromierung mit Bromsuccinimid u. HBr-Abspaltung mit sd. Pyridin; das dabei erhaltene Präp. von II ist nach dem UV-Absorptionspekt. zu ca. 2% mit einem dreifach ungesätt. Lacton verunreinigt, u. 2. aus Δ^{16} - β -21-Diacetoxy-20-oxoallopregnen (V) mit Bromessigester u. Zn nach REFORMATZKY. Dabei wurde spektrograph. reines II erhalten, das im übrigen ident. ist mit den beiden anderen Präparaten. Die saure Verseifung von II führte zum β' -(Δ^{16} - β -Oxyätiolcholelyl-17)- $\Delta^{\alpha'}$ - β' -butenolid.

Versuche: β '-(3 β -Acetoxyätiolcholeanyl-17)- $\Delta^{\alpha'}$ - β' -butenolid, C₂₆H₃₆O₄, aus 3 β .21-Diacetoxy-20-oxoallopregnan mit Bromessigester u. Zn, Nachacetylieren u. chromatograph. Reinigung, Krystalle aus Aceton-Bzn., F. 191,5—192,5°, Ausbeute 38%. — β' -(Δ^{16} -3 β -Acetoxyätiolcholeanyl-17)- $\Delta^{\alpha'}$ - β' -butenolid, C₂₅H₃₄O₄ (II), a) aus vorst. mit Bromsuccinimid in CCl₄ unter Belichtung u. anschließendem Kochen mit Pyridin, Krystalle aus Chlf.-Essigester, F. 235—238°, λ_{\max} = 273 m μ , log ϵ = 4,20 u. λ_{\max} = 338 m μ , log ϵ = 2,42, (x)_D²³ = +37° (Chlf.); b) aus Δ^{16} -3 β .21-Diacetoxy-20-oxoallopregnen mit Bromessigester u. Zn in Bzl.-Dioxan, Krystalle aus Chlf.-A., F. 236—238°, λ_{\max} = 273 m μ , log ϵ = 4,4. — β' -(Δ^{16} -3 β -Oxy-ätiol-allo-choleanyl-17)- $\Delta^{\alpha'}$ - β' -butenolid, C₂₅H₃₂O₃, aus II

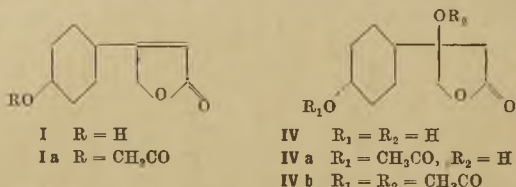


in Dioxan durch 2std. Erwärmen mit 2n HCl, Krystalle aus Aceton-Bzn., F. 235—237°, [x]_D^{24, 23} = +30,5°, +32,1° (Chlf.). (Helv. chim. Acta 29. 473—77. 15/3. 1946. Zürich, TH.) 356.4000

E. Hardegger, H. Heusser und F. Blank, *Über Steroide und Sexualhormone*. 127. Mitt. *Herstellung des β -[cis-p-Oxycyclohexyl]- Δ^{α} - β -butenolids*. (126. vgl. vorst. Ref.) Als Modellsubstanz für vergleichende pharmakol. Unters. in der Gruppe der Digitalis Herzgifte synthetisieren Vff. das β -[cis-p-Oxycyclohexyl]- Δ^{α} - β -butenolid (I), das wie die Herzgifte der Steroidreihe eine ungesätt. Lactongruppierung als Seitenkette eines alicycl. Ringes enthält. Die p-ständige OH-Gruppe wird der gleichfalls cis-ständigen Oxygruppe an C₁₄ des Steroidskeletts analog. gesetzt. Über die pharmakol. Wrkg. wird später berichtet. — I wird entweder aus dem von Vff. früher (C. 1945. I. 418) beschriebenen, zu I stereoisomeren β -[trans-p-Oxycyclohexyl]- Δ^{α} - β -butenolid (II) über den Tosylester durch WALDENsche Umkehrung dargestellt oder aus trans-p-Acetoxycyclohexyl-[acetoxy-methyl]-keton (III), das nach REFORMATZKY mit Bromessigester u. Zn in das β -[trans-p-Acetoxy-cyclohexyl]- β -oxybutyrolacton (IVa) übergeführt wird. Durch Verseifung des Acetats (IVb) u. CrO₂-Oxydation entsteht das β -[p-Oxycyclohexyl]- β -oxybutyrolacton (V), bei dessen katalyt. Hydrierung neben dem β -Cyclohexyl- β -oxybutyrolacton ein Gemisch der cis-trans-Isomeren IV u. β -[cis-p-Oxycyclohexyl]- β -oxybutyrolacton (VI) erhalten wurde. VI konnte als Diacetat rein dargestellt u. in I übergeführt werden. — Ferner wurde aus dem Gemisch von IV + VI u. auch aus II das β -[p-Oxycyclohexyl]- Δ^{α} - β -butenolid u. aus dem Acetat von II (IIa) durch Hydrierung das entsprechende gesätt. Lacton dargestellt.

Versuche: β -[trans-p-Acetoxy-cyclohexyl]- β -oxybutyrolacton (IVa), C₁₂H₁₈O₅, aus trans-p-Acetoxy-cyclohexyl-[acetoxy-methyl]-keton mit Bromessigester u. Zn nach REFORMATZKY, aus CH₃OH bzw. Essigester-Bzn. Nadeln, F. 143—143,5°; LEGAL-Test positiv. — β -[trans-p-Oxycyclohexyl]- β -oxybutyrolacton (IV), C₁₀H₁₆O₄, aus IVb (vgl. C. 1945. I. 418) mit 8%ig. methanol. HCl bei Zimmertemp. in 16 Stdn., aus Essigester lange, derbe Nadeln, F. 117—117,5°, nach Trocknen im Hochvakuum bei 70° F. 129,5—131°; LEGAL-Test negativ. — β -[p-Oxycyclohexyl]- β -oxybutyrolacton (V), C₁₀H₁₄O₄, aus IV mit CrO, in Eisessig u. chromatograph. Reinigung aus Essigester an Al₂O₃, Krystalle aus Essigester, F. 151—151,5°; LEGAL-Test negativ. — V wurde in W. + Eisessig in Ggw. von PtO₂ mit 1,1 Mol H₂ hydriert u. das Reaktionsprod. an Al₂O₃ chromatographiert; die Bzl.-u. Äthereluate lieferten β -Cyclohexyl- β -oxybutyrolacton, C₁₀H₁₆O₃, Krystalle aus Aceton-PAe., F. 109—111°; Acetat, C₁₂H₁₈O₄ (mit Acetanhydrid + Acetylchlorid bereitet), F. 90—91°; LEGAL-Test positiv; die Äther-Essigester-Eluate lieferten V zurück, die Essigester-Eluate ein Gemisch von IV u. VI; daraus mit Acetanhydrid + Acetylchlorid u. fraktionierte Krystallisation aus Essigester-Hexan, Aceton-Hexan u. Ae. reines β -[cis-p-Acetoxy-cyclohexyl]- β -acetoxybutyrolacton (VIa), C₁₄H₂₀O₆, F. 143—145°, Misch-F. mit IVb 115—120°; LEGAL-Test positiv. — β -[cis-p-Acetoxy-cyclohexyl]- Δ^{α} - β -bu-

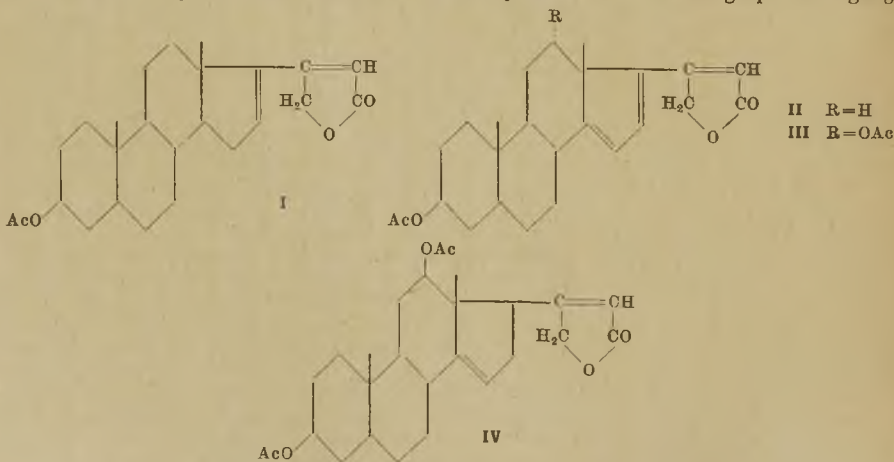
tenolid (Ia), C₁₂H₁₆O₃, aus VIa durch 15 Min. Kochen mit Acetanhydrid u. H₂SO₄, oder aus dem Tosylester von II durch 1std. Kochen mit Na-Acetat in Eisessig, aus Essigester-PAe. Krystalle, F. 66—67°; LEGAL-Test positiv; gibt mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung; daneben entsteht β-[Cyclohexan-1-yl-4]-Δα β-butenolid, C₁₀H₁₂O₂, n_D²⁰ = 1,5268 ± 0,0003, das chromatograph. abgetrennt wird; LEGAL-Test positiv; gibt mit Tetranitromethan Gelbfärbung. — β-[cis-p-Oxycyclohexyl]-Δα β-butenolid (I), C₁₀H₁₄O₃, aus Ia mit methanol. HCl, Krystalle aus Butanol-Ae., F. 65—67°; Phenylcarbaminsäureester, C₁₇H₁₉O₄N, Krystalle aus Bzl., F. 171—172°, starke F.-Depression mit dem isomeren β-[trans-p-Oxycyclohexyl]-Δα β-butenolidphenylcarbaminsäureester, C₁₇H₁₉O₄N, F. 180—181°. — β-[p-Oxycyclohexyl]-Δα β-butenolid, C₁₀H₁₂O₃, aus II mit CrO₃ in Eisessig, oder aus dem Gemisch von IV + VI durch partielle Acetylierung, Überführung in das Gemisch der Oxybutenolide I + II u. CrO₃-Oxydation, nach chromatograph. Reinigung u. Krystallisation aus Essigester-PAe. F. 50,5—51,5°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₆H₁₆O₆N₄, feine Nadeln (aus Essigester), F. 174—175°. — β-[trans-p-Acetoxy-cyclohexyl]-butyrolacton, C₁₂H₁₈O₄, aus IIIa mit PtH₂, in Eisessig, sehr viscoses Öl, Kp.₁₂ ca. 230°. — β-[trans-p-Oxycyclohexyl]-butyrolacton, C₁₀H₁₆O₃, aus vorst. mit 8%ig. methanol. HCl, viscoses Öl, Kp.₁₂ ca. 230°. — IIIa liefert mit KMnO₄ in Aceton die trans-p-Acetoxyhexahydrobenzoesäure, F. 139—140°. (Helv. chim. Acta 29. 477—83. 15/3. 1946. Zürich, Eidg. TH. Organ.-chem. Labor.)



356.4000

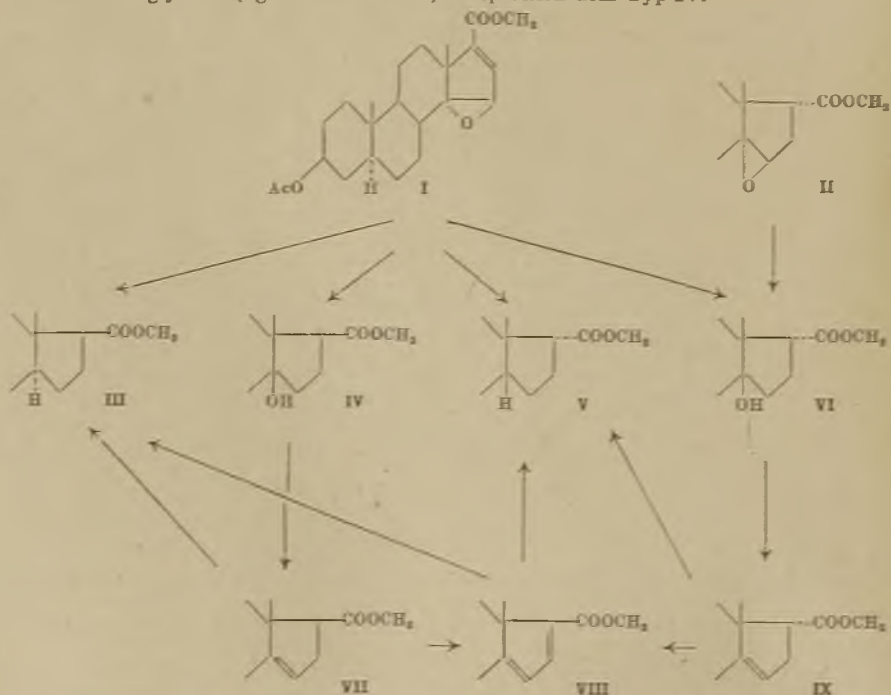
Pl. A. Plattner und H. Heusser, *Über Steroide und Sexualhormone*. 128. Mitt. *Herstellung digitaloider Aglykone vom Typus des Dianhydrodigitoxigenins*. (127. vorst. Ref.) Aus β'-(3β-Acetoxyätiolcholenyl-17)-Δα'.β'.butenolid entsteht, mit Bromsuccinimid in guter Ausbeute das β'-(Δ^{14,15}-3β-Acetoxyätiolcholenyl-17)-Δα'.β'.butenolid (I) (vgl. vorst. Ref.), das als Verunreinigung vermutlich geringe Mengen β'-(Δ^{14,15}; 16,17-3β-Acetoxyätiolcholenyl-17)-Δα'.β'.butenolid (II) enthält. Vff. haben nun durch erneute Behandlung von I mit Bromsuccinimid u. anschließende HBr-Abspaltung in der Tat II darstellen können. Eine analoge Verb., das 16,17-Dehydroanhydrodigoxigenindiacetat (III), entsteht in gleicher Weise aus β-Anhydrodigoxigenindiacetat (IV). Für IV wird eine neue Darstellungsmeth. beschrieben.

Versuche: β'-(Δ^{14,15}; 16,17-3β-Acetoxyätiolcholenyl-17)-Δα'.β'.butenolid C₂₅H₃₂O₄ (II), aus β'-(Δ¹⁶-3β-Acetoxyätiolcholenyl-17)-Δα'.β'.butenolid mit Bromsuccinimid in CCl₄ u. anschließendes Kochen mit Pyridin, nach chromatograph. Reinigung



aus Aceton-A. Krystalle, F. 243—244°, [α]_D¹⁷ = +502°, +486° (Chlf.); LEGAL-Test positiv, gibt mit Tetranitromethan Braunfärbung, λ_{max} = 332 mμ, log ε = 4,35. — β-Anhydrodigoxigenindiacetat, C₂₇H₃₆O₆ (IV), aus Digoxigenindiacetat durch 1½std. Erhitzen mit Pyridin u. Phosphoroxchlorid auf 150° im Einschlußrohr, aus CH₃OH-W. Krystalle,

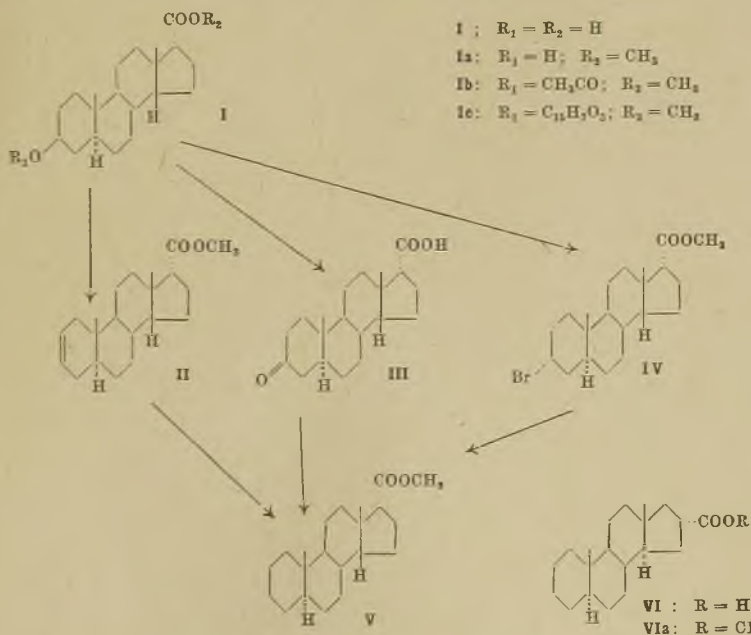
Durch Hydrierung des Δ^{14} -3 β -Acetoxy-14.15-oxidoalloöti cholensäuremethylesters (I) (vgl. 121. Mitt., viertletztes Ref.) mit Pt in A. werden 2 isomere 3 β -Acetoxyalloöti cholensäuremethylester (III u. V) u. 2 isomere 3 β -Acetoxy-14-oxoalloöti cholensäuremethylester (IV u. VI) erhalten. III + V werden in den „n.“ 3 β -Acetoxyalloöti cholensäuremethylester (III) u. in ein Isomeres V aufgetrennt. Das Paar IV/VI enthält eine gegen CrO₃ in Eisessig u. Essigsäureanhydrid in Pyridin beständige, also tert. OH-Gruppe. Auf Grund der Struktur von I muß die OH-Gruppe am C 14 haften. Aus IV u. VI wird das Asymmetriezentrum 14 durch Wasserabspaltung entfernt. Die Doppelbindungen der entstehenden $\Delta^{14,16}$ -3 β -Acetoxyalloöti cholensäuremethylester (VII u. IX) sind leicht hydrierbar, müssen also zwischen 14 u. 15 liegen. VII u. IX unterscheiden sich nur durch verschied. ster. Lage der COOH-Gruppe am C 17. Eliminierung des Asymmetriezentrums 17 von VII u. IX durch Einführung einer 2. Doppelbindung in 16.17 mit Bromsuccinimid liefert gleiches Reaktionsprod.: $\Delta^{14,16}$ -3 β -Acetoxyalloöti choladiensäuremethylester (VIII). Aus VII entsteht durch Hydrierung 3 β -Acetoxyalloöti cholensäuremethylester (III). VII u. IV haben deshalb bzgl. C 17 n., IX dagegen Iso-Konfiguration. Aus IX entsteht 3 β -Acetoxyalloöti cholensäuremethylester (V). Daher stehen auch bei VI u. V die COOH-Gruppen in Iso-Konfiguration. Bisher wurde bei der Hydrierung der Δ^{14} -Doppelbindung vorzugsweise die n. Konfiguration gebildet (entsprechend VII \rightarrow III). Außerdem entsteht bei der partiellen Hydrierung von I nur die 17-Iso-Konfiguration des Carboxyls, denn bei weiterer Hydrierung des 3 β -Acetoxy-14.15 β -oxido-17-iso-5.14-dialloöti cholensäuremethylesters (II) entsteht nur der 3 β -14-Dioxy-17-iso-5.14-dialloöti cholensäuremethylester, während sonst bei Hydrierung von 16.17-Doppelbindungen nur Prodd. mit n. Konfiguration am C 17 gefunden wurden. Vff. schreiben dies dem Einfl. des Oxydsauerstoffs bzw. der Ringverknüpfung zu. VIII gibt bei der Hydrierung III + V. Wenn H₂ in cis addiert wird, so steht bei III — da H an C 14 trans-ständig zur Methylgruppe (C 19) ist — H an C 17 in trans- u. die COOH-Gruppe in cis-Stellung zum Methyl. Entsprechend steht in V die COOH-Gruppe in 17a. — Vff. nehmen an, daß die OH-Gruppen von IV u. VI ster. gleich liegen. Die OH-Gruppe von VI ist reaktionsfähiger (COOH-Gruppe in Isokonfiguration). Auf Grund von Modellbetrachtungen wird angenommen, daß die OH-Gruppe von VI zum Carboxyl trans-ständig ist. Für I, II, IV u. VI ergibt sich dann die in den Formeln angedeutete Lage. Die natürlichen Aglykone (vgl. vorverst. Ref.) entsprechen dem Typ IV.



Versuche (alle FF. kor.) : 3 β -Acetoxy-17-iso-5.14-dialloöti cholensäuremethylester (V), aus Δ^{14} -3 β -Acetoxy-14.15 β -oxido-5.14-dialloöti cholensäuremethylester (I) durch

Hydrierung mit Pt in A., an Al_2O_3 adsorbiert, aus den PAe.-Bzl.-Eluaten (2 : 1) nach Umkrystallisieren aus Methanol feine Nadeln, F. 130,5—132°. Daneben 3 β -Acetoxy-5-*alloätiocolansäuremethylester* (III), Blättchen, F. 151—152°. — Aus den PAe.-Bzl.-(1 : 1)-Eluaten 3 β -Acetoxy-14-oxy-5.14-dialloätiocolansäuremethylester (IV), feine Nadeln, F. 204,5 bis 205,5°; $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +17,6^\circ$ ($c = 1,173$ in Chlf.). — Aus den Bzl., u. Ae.-Eluaten 3 β -Acetoxy-14-oxy-5.14-dialloätiocolansäuremethylester (IV) u. 3 β -Acetoxy-14-oxy-17-iso-5.14-dialloätiocolansäuremethylester (VI) in feinen Blättchen, F. 148,5—150°, $[\alpha]_{\text{D}}^{22, 23} = -27,6^\circ$, $-26,3^\circ$ ($c = 1,269, 1,181$ in Chlf.). — VI aus 3 β -Acetoxy-14.15 β -oxido-17-iso-5.14-dialloätiocolansäuremethylester (II) durch Hydrierung mit Pt in Äthylalkohol. — 3 β .14-Dioxy-17-iso-5.14-dialloätiocolansäure (VIa), aus VI durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge, aus Methanol, F. 300—303° Zers., $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -21,1^\circ$ ($c = 0,615$ in Pyridin); keine Färbung mit Tetranitromethan. — $\Delta^{14, 3}$ β -Oxy-17-iso-5-*alloätiocolansäure* (X) aus VIa durch Kochen mit Schwefelsäure in Dioxan, F. 195,5—196,5°, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +119,2^\circ$ ($c = 0,960$ in Chlf.); Färbung mit Tetranitromethan. — $\Delta^{14, 3}$ β -Acetoxy-17-iso-5-*alloätiocolansäuremethylester* (IX), aus X durch Veresterung mit CH_2N_2 u. Acetylierung mit Essigsäureanhydrid-Pyridin, aus Methanol Blättchen, F. 115,5—117°, $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = +74,7^\circ$ ($c = 0,833$ in Chlf.); $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +84,6^\circ$ ($c = 0,631$ in A.); Färbung mit Tetranitromethan. — $\Delta^{14, 3}$ β -Acetoxy-5-*alloätiocolansäuremethylester* (VII), aus IV mit POCl_3 in Pyridin, aus Methanol Nadeln, F. 114,5—115,5°, die Tetranitromethan färben; $[\alpha]_{\text{D}}^{14} = +29,6^\circ, +30,0^\circ$ ($c = 1,028, 1,143$ in Chlf.). III aus VII durch Hydrierung mit Pt in Eisessig. — $\Delta^{14, 16}$ 3 β -Acetoxy-5-*alloätiocoladiensäuremethylester* (VIII), aus IX mit Bromsuccinimid, das erhaltene gelbe Öl an Al_2O_3 adsorbiert, aus den PAe.-Bzl.-(4 : 1)-Eluaten nach Umkrystallisieren aus Methanol Krystalle, F. 147—149,5°. — VIII aus VII mit Bromsuccinimid, aus Methanol Krystalle, F. 144—146°. — V u. III aus VIII durch Hydrierung mit Pt in A. u. fraktioniertes Umkrystallisieren. (Helv. chim. Acta 29. 942—49. 15/6. 1946.) 358.4000

Pl. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heusser, J. Pataki und Kd. Meier, *Über Steroide und Sexualhormone*. 131. Mitt. *Über 14-Allosteroide; 5.14-Diallo-17-isoätiocolansäure*. (130. vgl. vorst. Ref.) Vgl. vergleichen die physikal. Eigg. des von ihnen dargestellten Isomeren der 3 β -Oxy-5-*alloätiocolansäure* (I) vom F. 252° (vgl. vorst. Ref.) mit denen der bekannten 3 β -Oxy-5-*alloätiocolansäure* (VII). I unterscheidet sich von den n., durch Abbau der Seitenkette der natürlichen Sterine entstehenden Ätiocolansäuren durch die Konfiguration des am C 17 stehenden Carboxyls. Nach v. EUW u. REICHSTEIN (C. 1945. II. 1188)



zeigen die Methylester der Isosäuren in Dioxan eine um 100° kleinere Drehung als die der n. Säuren. Da der Drehungsunterschied der Methylester von I u. VII nur 12° beträgt,

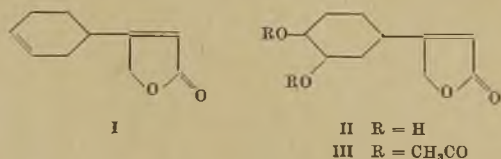
nehmen Vff. an, daß I u. VII sich auch noch, im Asymmetriezentrum C 14 unterscheiden. Zum Beweis wird I durch therm. Zers. des Anthrachinon- β -carbonsäurederiv. des 3β -Oxy-17-iso-5.14-dialloätiocolansäuremethylesters (Ic) u. durch Hydrierung des dabei entstandenen Δ^2 -Iso-5.14-dialloätiocolansäuremethylesters (II) oder durch Oxydation von I zur 3-Keto-17-iso-5.14-dialloätiocolansäure (III), Red. nach CLEMMENSEN u. Veresterung mit CH_2N_2 , ferner in geringer Ausbeute durch Ersatz der OH-Gruppe des 3β -Oxy-17-iso-5.14-dialloätiocolansäuremethylesters (Ia) durch Brom u. katalyt. Entbromung in den 17-Iso-5.14-dialloätiocolansäuremethylester (V) übergeführt. V unterscheidet sich von dem 17-Iso-5-alloätiocolansäuremethylester (VIa) (vgl. v. EUW u. REICHSTEIN, l. c.) stark. Daher muß I eine 14-Alloverb. mit cis-Verknüpfung der Ringe C u. D sein.

Versuche (alle FF. kor.): 3β -Oxy-17-iso-5.14-dialloätiocolansäuremethylester (Ia), aus Ib durch Stehen in methanol. HCl. — Anthrachinon- β -carbonsäurederiv. von Ia (Ic), aus Ia durch Erhitzen mit Anthrachinon- β -carbonsäurechlorid in Pyridin-Bzl., aus Chlf.-Methanol Krystalle, F. 258,5—259°. — Δ^2 -17-Iso-5.14-dialloätiocolansäuremethylester (II), aus Ic durch Dest. bei 12 mm unter CO_2 u. chromatograph. Trennung des Destillats, aus den ersten PAe.-Bzl.-(4:1)-Eluaten nach Umkrystallisieren aus Ae.-Methanol Blättchen, F. 144—145°, $[\alpha]_D = +106^\circ$ ($c = 0,352$ in Chlf.). — 17-Iso-5.14-dialloätiocolansäuremethylester (V), aus II durch Hydrierung mit Pt in Eisessig, Blättchen, F. 130—130,5°. — 3-Oxy-17-iso-5.14-dialloätiocolansäure (I), aus Ib durch 5std. Kochen mit 5% ig. alkoh. Kalilauge, aus Methanol Krystalle, F. 251—252,5°. — 3-Keto-17-iso-5.14-dialloätiocolansäure (III), aus I durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig, aus Aceton-PAe. Krystalle; nach Sublimation im Hochvakuum F. 237,5—238,5°, $[\alpha]_D = +58,5^\circ$ ($c = 0,940$ in Dioxan). — V aus III durch 30std. Kochen mit amalgamierter Zn-Wolle u. konz. HCl in Toluol-Eisessig (10:1) u. Verseifen des dabei erhaltenen Prod. durch 6std. Kochen in Dioxan-Wasser. Das saure Verseifungsprod. wird mit CH_2N_2 verestert u. an Al_2O_3 adsorbiert, aus den ersten PAe.-Bzl.-(4:1)-Eluaten nach Sublimation im Hochvakuum u. Umkrystallisieren aus Aceton-Methanol-W. Blättchen, F. 127—128°. — 3β -Brom-17-iso-5.14-dialloätiocolansäuremethylester (IV), aus Ib durch 24std. Stehen mit 1% ig. methanol. Kalilauge u. 3std. Kochen des erhaltenen Öls mit PBr_3 . — V aus IV durch Hydrierung mit RANEY-Ni in wss.-alkoh. Natronlauge u. Versetzen der trockenen äther. Lsg. des Hydrierungsprod. mit wenig CH_2N_2 . Das erhaltene Öl wird chromatograph. gereinigt, die PAe.-Eluate ergeben ein Öl, aus Aceton-Methanol, Blättchen, F. 129—130,5°. (Helv. chim. Acta 29, 949—55. 15/6. 1946.)

358.4000

E. Hardegger, Über Steroide und Sexualhormone. 132. Mitt. Herstellung weiterer Modell-Lactone für digitaloide Aglucone. (131. vgl. vorst. Ref.) Bei der Darst. des β -[cis-p-Oxycyclohexyl]- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolids (vgl. 127. Mitt., HARDEGGER, HEUSSER u. BLANK, C. 1946. I. 495) entsteht als Nebenprod. das β -[Cyclohexen-1-yl-4]- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolid (I), aus dem 3 isomere β -[m.p.-Dioxycyclohexyl]- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolide der Formel II dargestellt werden. Wird I mit OsO_4 oxydiert u. das Reaktionsprod. acetyliert, so erhält

man 2 isomere Diacetate der Formel III, die chromatograph. getrennt werden u. bei der Verseifung die Isomeren von II liefern, die die OH-Gruppen in cis, cis bzw. trans, trans zur Seitenkette tragen müssen. Eine Zuordnung ist nicht möglich. — Bei der Benzopersäureoxydation von I entsteht ein öliges Oxyd, aus dem nach Aufspaltung des Oxydringes nur ein kryst. cis,trans-Diacetat der Formel III erhalten wurde; das vierte Isomere befindet sich vermutlich in den nicht kryst. Mutterlaugen. — Verss. zum Abbau von II zur 1.2.4-Butantricarbonsäure IV führten nicht zum Ziel; IV wurde synthet. hergestellt u. durch das Trisphenylthiuroniumsalz u. den Tris-p-bromphenacyl ester charakterisiert.

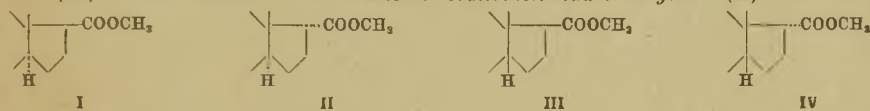


man 2 isomere Diacetate der Formel III, die chromatograph. getrennt werden u. bei der Verseifung die Isomeren von II liefern, die die OH-Gruppen in cis, cis bzw. trans, trans zur Seitenkette tragen müssen. Eine Zuordnung ist nicht möglich. — Bei der Benzopersäureoxydation von I entsteht ein öliges Oxyd, aus dem nach Aufspaltung des Oxydringes nur ein kryst. cis,trans-Diacetat der Formel III erhalten wurde; das vierte Isomere befindet sich vermutlich in den nicht kryst. Mutterlaugen. — Verss. zum Abbau von II zur 1.2.4-Butantricarbonsäure IV führten nicht zum Ziel; IV wurde synthet. hergestellt u. durch das Trisphenylthiuroniumsalz u. den Tris-p-bromphenacyl ester charakterisiert.

Versuche: β -[m.p.-Diacetoxycyclohexyl]- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolide (III), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$, aus I durch 48std. Einw. von OsO_4 in Ätherlsg., Zers. mit Na_2SO_3 + NaHSO_3 -Lsg., Acetylierung mit Acetanhydrid + Acetylchlorid u. Adsorption der neutralen Reaktionsprod. an Al_2O_3 ; Elution mit Bzl. liefert IIIa, aus Essigester-PAe. Krystalle, F. 95°, aus den folgenden Bzl.- u. Bzl.-Ae.-Eluaten IIIb, Krystalle aus Essigester-PAe., F. 116°. — β -[m.p.-Dioxycyclohexyl]- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -butenolide (II), $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$: IIa vom F. 126—127° aus IIIa mit 6% ig. methanol. HCl in 24 Stdn. bei 20°, chromatograph. gereinigt u. aus CH_2OH -Essigester umkryst.; liefert bei Acetylierung IIIa zurück; in gleicher Weise IIb aus IIIb, F. 104—105°, liefert beim Acetylieren IIIb zurück. — I wurde mit Benzopersäure in Chloroformlsg. 16 Stdn. bei -10° u. 8 Stdn. bei 20° oxydiert, das Reaktionsprod. neutral gewaschen u. chromatograph. in mehrere Fraktionen zerlegt, die getrennt 3 Stdn. mit

Essigsäureanhydrid gekocht wurden; daraus mit Essigester—Pae. Krystalle von IIIc, F. 100—101°, neben öligen Mutterlaugen der Zus. C₁₄H₁₈O₆. — Alle Präpp. geben einen positiven LEGAL-Test. — 1.2.4-Butantricarbonsäure, C₇H₁₀O₆, aus 1.2.2.4-Butantetracarbonsäuretetraäthylester durch alkal. Verseifung u. Decarboxylierung, F. 123—123,5° nach Reinigung über den Trimethylester, C₁₀H₁₆O₆, Kp. _{0,02}110—114°; Tris-benzylthiuroniumsalz, C₃₁H₄₀O₆N₆S₃·H₂O, Krystalle aus A.—W., F. 161°; Tris-p-bromphenacylester, C₃₁H₂₅O₃Br₃, aus A. Krystalle, F. 143—144°. (Helv. chim. Acta 29. 1195—98. 1/8. 1946.) 356.4000

H. Heusser, Kd. Meier und L. Ruzicka, *Über Steroide und Sexualhormone*. 133. Mitt., *Verseifungsgeschwindigkeiten in Stellung 14 und 17 isomerer Ätiosäuremethylester*. (132. vgl. vorst. Ref.) In früheren Mitteilungen dieser Reihe (vgl. vorst. Ref.) nahmen Vff. an, daß die COOH-Gruppe der „n.“ 3β-Acetoxy-5-alloätiocolansäure (natürliche Konfiguration am C 17) in 17β steht. Zur weiteren Best. der Stellung der Seitenkette werden die Verseifungsgeschwindigkeiten der 3 bekannten, in 14 bzw. 17 isomeren 5-Alloätiocolansäuremethylester gemessen. Übereinstimmend mit Ergebnissen aus Betrachtungen am Raummodell, wonach die Verb. I, III u. IV weniger ster. gehindert sind als Verb. II, werden der 5-Alloätiocolansäuremethylester (I) u. der 5.14-Diallo-17-isoätiocolansäuremethylester (IV) leichter verseift als der 5-Allo-17-isoätiocolansäuremethylester (II).



Versuche (alle FF. korr.): 17-Iso-5-alloätiocolansäuremethylester (II), aus Alloätiocolansäuremethylester durch 22std. Erhitzen mit Na-Äthylat in A. im Einschlußrohr auf 200°, aus Aceton—Methanol I, F. 233—234°; die Mutterlaugen werden in Ae. aufgenommen u. mit CH₂N₂ verestert, das Estergemisch an Al₂O₃ chromatographiert, aus Aceton—Methanol Prismen von II, F. 134—135°.—Verseifung von I, II u. 5.14-Diallo-17-isoätiocolansäuremethylester (IV) durch 1std. Kochen mit alkoh. Kalilauge; das unverbrauchte KOH wird zurücktitriert. (Helv. chim. Acta 29. 1250—52. 1/8. 1946.) 358.4000

Walter Jenny, *Zur Konstitution des Chinophtalons*. Zürich: Schwarzenbach. 1946. (76 S.) 8°. Phil. F. II. Sekt., Diss.

Ernst Jucker, *Untersuchungen über Carotinoid-Epoxyde und ihre Umwandlungsprodukte*. Zürich-Oberlikon: Leuenberger. 1945. (99 S. m. Tab.) 8°. Phil. F. II. Sekt., Diss.

Marion Kanter, *Einige Derivate der 4-Aminobenzolsulfonsäure und der 4-Aminobenzolsulfinsäure*. Zürich: Kommerzdr. u. Verl. AG. 1945. (51 S. m. Tab. u. graph. Darst.) 8°. Phil. F. II. Sekt., Diss.

Eduard J. Schubert, *Über die Reaktionsfähigkeit des Halogens in halogenierten Phenylmethylpyrazolonen*. Zürich: Schwarzenbach. 1946. (87 S.) 8°. Zürich, Phil. F. II. Sekt., Diss.

Max Stähelin, *Neue Homologe des α-Tocopherols (Vitamin E)*. Wädenswil: Villiger. 1945. (85 S.) Gr. 8°. Zürich, Phil. F. II. Sekt., Okt. 1945.

Chester M. Suter, *The Organic Chemistry of Sulfur*. New York: Wiley. 1944. (858 S.) \$ 11,—.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₂. Enzymologie. Gärung.

P. Karrer und R. Appenzeller, *Weitere Versuche über die Einwirkung von Leberfermenten auf Aminosäuren*. (Vgl. C. 1942. II 2275.) Extrakt aus getrockneten Forellenlebern desaminiert dl-Alanin (I), dl-Asparaginsäure (II), dl-Methionin (III) u. dl-Phenylalanin (IV) gut, wesentlich weniger dl-Serin (V); prakt. nicht angegriffen werden dl-Histidin (VI) u. dl-Glutaminsäure (VII). — Das Präp. aus Taubenlebern oxydiert stark I, II, IV, V u. ist ganz oder fast ohne Wrkg. auf III, VII, VIII, VI. — Das entsprechende Präp. aus Möwenlebern ist wenig wirksam; geprüft wurden I, II, III, IV, V, VII. — Präp. aus Hühnerlebern verhalten sich wie die aus Möwenlebern. — Trockenpräpp. aus Forellensmuskeln sind ohne Wrkg. auf I, IV, III, VII, II. — Im Anschluß an frühere Unters. (C. 1943. I. 1066) wurde gezeigt, daß durch Schweinenierenextrakt das dl-N-Äthylalanin zwar abgebaut wird, aber langsamer als dl-Alanin oder dl-N-Methylalanin. — dl-N-Dimethylalanin u. dl-N-Acetylalanin werden nicht angegriffen. — Diese Beobachtungen liegen in Richtung der Beobachtungen von HANDLER, BERNHEIM u. KLEIN (C. 1941. II. 1291) an N-Methylderiv. von Aminosäuren u. unterstützen die Meinung der Vff., daß nicht alle Aminosäuren von der gleichen d-Aminosäureoxydase abgebaut werden. (Helv. chim. Acta 26. 808—14. 3/5. 1943. Zürich. Univ.) 256.4210

S. Edlbacher und H. Grauer, *Über den oxydativen Abbau des Histidins im tierischen Organismus*. Nach einer Übersicht über die bisherigen Befunde unterziehen Vff. den oxy-

dativen Abbau von *l*- u. *d*-Histidin einer erneuten Prüfung, namentlich im Hinblick auf KARRER u. FRANK (C. 1940. II. 1732; vgl. auch vorst. Ref.), welche mehrere verschied. Aminosäureoxydasen annehmen, u. auf KLEIN u. HANDLER (C. 1941. II. 2093), nach denen mit gewöhnlicher *d*-Aminosäureoxydase (I) alle von KREBS angeführten *d*-Aminosäuren abgebaut werden. — Es ergab sich, daß in Rattenleber ein dissoziierbares Fermentprotein vorkommt, welches in unspezif. Weise *d*- u. *l*-Histidin oxydativ abbaut. Dieses ist nicht ident. mit den Enzymen, welche WARBURG bzw. KREBS als „*d*-Aminosäureoxydase“ bezeichnen. Unter Berücksichtigung der Befunde von KARRER u. jener von EDLBACHER u. LITVAN (C. 1943. I. 2693) gibt es demnach mindestens 3 Enzyme, welche Histidin oxydieren: 1. die vorzugsweise in Rattenleber auftretende *d,l*-Histidinoxidase (II); 2. die vorzugsweise in der tier. Niere auftretende *d*-Histidinoxidase; 3. die *l*-Histidinoxidase der Colibakterien. Damit zeigt sich „wieder deutlich die Tatsache, daß die verschied. Organismenarten denselben Körperbaustein in ganz verschied. Weise umsetzen. Jede Organismenart besitzt eine Enzymausrüstung, die auch bei ganz nahe verwandten Arten charakterist. Abweichungen zeigt. Man darf niemals Ergebnisse, die nur mit einer Art gewonnen sind, verallgemeinern“. — Die II der Rattenleber wirkt optimal bei pH 7,0 bis 7,5. Sie ist durch HCN, dagegen nicht durch arsenige Säure völlig hemmbar. II besteht wahrscheinlich aus einem Trägerprotein u. einem Coferment. Letzteres findet sich in derjenigen Fraktion des Hefekochsates, welche die Codehydrasen nicht mehr, dagegen nach WARBURG u. GRIESE noch verschied. Adenindinucleotide enthält. Reines Alloxazin-Adenin-Dinucleotid ist aber sicher als Coferment auszuschließen. Bei der Wrkg. auf Histidin wird der Imidazolring nicht angegriffen. — In Leber von Meerschweinchen, Kaninchen, Schwein, Katze u. Taube findet sich das in Rattenleber nachgewiesene II nicht. — I liegt in Rattenleber u. -niere sowie in Leber von Meerschweinchen in leicht dissozierbarer Form vor, ist aber in Katzeniere u. -leber sowie in Taubenleber u. auch in Trockenpulver von Hammelniere nicht oder kaum dissoziiert. (Helv. chim. Acta 26. 864—82. 3/5. 1943. Basel, Univ.) 256.4210

S. Edlbacher und O. Wiss, *Zur Kenntnis des Abbaues der Aminosäuren im tierischen Organismus*. VI. Mitt. *Die Funktion der Aminosäuren und Eiweißkörper als Effektoren des oxydativen Abbaues der Aminosäuren*. (V. vgl. C. 1945. II. 1215.) Nach früheren Befunden (l. c.) wird unter geeigneten Bedingungen der enzymat.-oxydative Abbau von Aminosäuren durch die opt. Antipoden gehemmt. Diese an Organschnitten, Organbrei u. Organextrakten erhobenen Befunde werden an gereinigtem Enzym nachgeprüft. Dabei ergab sich, daß Aminosäureoxydase zwar bei großen Enzymkonz. wie in früheren Vers. gehemmt wird, daß sie aber bei geringer Enzymkonz. durch Aminosäuren gefördert wird, u. zwar unabhängig von deren opt. Beschaffenheit. So kann eine bis zu fast völliger Wirkungslosigkeit verd. Aminosäureoxydase durch Zusatz anderer Aminosäuren zu ca. 50facher Aktivität gesteigert werden: „Die *l*- u. *d*-Aminosäuren sind positive oder negative Effektoren des oxydativen Abbaues der *d*-Aminosäuren. Es hängt nur von der Enzymkonz. ab, ob eine Hemmung oder Aktivierung eintritt.“ — Von allen untersuchten Aminosäuren wirken *l*- u. *d*-Histidin am stärksten, u. zwar schon in γ -Konz. je cem. — Nach dem Aktivierungseffekt kann man die Aminosäuren in zwei Gruppen einteilen: 1. diejenigen, welche durch Schnitte usw. nur minimal abgebaut werden; das sind: die Monocarbonsäuren wie Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Phenylalanin, bei denen der Abbau der *d*-Formen mittels Schnitten usw. durch *l*- u. *d*-Aminosäuren stark aktiviert wird; 2. diejenigen Aminosäuren, welche durch kräftige spezif. wirkende Enzyme in den verschiedensten Organen abgebaut werden: *l*-Histidin, *l*-Glutaminsäure, *l*-Arginin, *l*-Asparaginsäure. Bei dieser Gruppe wird der Abbau der *d*-Formen prinzipiell durch Ggw. anderer Aminosäuren ebenfalls aktiviert, aber diese Wrkg. ist nur minimal. Jedoch sind die Aminosäuren dieser Gruppe die stärksten Aktivatoren des Abbaues der *d*-Aminosäuren. Dabei wirken *d*- u. *l*-Histidin am stärksten; es folgen *l*- u. *d*-Asparaginsäure, *l*- u. *d*-Glutaminsäure, *l*- u. *d*-Arginin. — Je stärker gereinigt die *d*-Aminosäureoxydase ist, um so größer ist der Aktivierungseffekt. — Einfache Peptide, Peptone, Protamine sowie auch komplizierter zusammengesetzte Proteine erweisen sich als Effektoren; dabei ist der Geh. an Histidin entscheidend. Intraproteingebundenes Histidin wirkt wie die freie Aminosäure. — Amine zeigen im allgemeinen diesen Effekt nicht. Eine Ausnahme macht Histamin, welches erheblich aktiviert. — Die möglichen physiol. Folgerungen werden besprochen. (Helv. chim. Acta 28. 797—819. 1/8. 1945.) 256.4210

S. Edlbacher und Karl Schmid, *Zur Kenntnis des Abbaues der Aminosäuren im tierischen Organismus*. VII. Mitt. *Über Belastungsversuche mit *d*- und *l*-Aminosäuren*. (VI. vgl. vorst. Ref.) Beschrieben werden Verss. über parenterale Verabreichung von *d*-Aminosäuren, zunächst Asparaginsäure (I), an Kaninchen über längere Zeit. Nach der ersten Injektion wird die I restlos zurückbehalten. Von der zweiten Injektion an werden

jeweils 20% im Harn ausgeschieden. Bei rac. I wird nach der ersten Injektion nur die *l*-Form restlos zurückgehalten; von der *d*-Form werden 40—60% ausgeschieden. Während der 3.—5. Injektion steigt die Menge von ausgeschiedener *d*- u. *l*-Form an u. nimmt dann wieder ab. Es scheint, daß durch Ggw. der *d*-Form bei den weiteren Injektionen die Retinierung der *l*-Form gestört wird. — Isolierung von *d*-Asparaginsäure aus dem Harn erfolgt am besten nach Ausfüllen von Ca-Phosphat als Cu-Salz. Unter Beachtung der obigen Befunde läßt sich nach einmaliger Injektion von rac. Asparaginsäure reine *d*-Asparaginsäure gewinnen, u. zwar einfacher u. sicherer als nach E. FISCHER als Brucin-salz. — Reine *d*-Glutaminsäure wird durch Vergären einer mit *a*-*l*-Glutaminsäure versetzten Rohrzuckerlsg. mittels Bäckerhefe erhalten; die Gärung muß bei pH 3,0 erfolgen. (Helv. chim. Acta 28. 1070—68. 15/10. 1945.) 256.4210

S. Edlbacher und O. Wiss, Zur Kenntnis des Abbaues der Aminosäuren im tierischen Organismus. VIII. Mitt. *Über die komplexe Natur der d-Aminosäureoxydase.* (VII. vgl. vorst. Ref.) Auf Grund der Befunde der VI. Mitt. (vorvorst. Ref.) wurde eine Gruppe von Aminosäuren aufgestellt, bei denen der Abbau der *d*-Formen durch andere (*d*- u. *l*-) Aminosäuren bei genügender Verdünnung des Fermentes (*d*-Aminosäureoxydase) stark aktiviert wird. Es wurde die Aktivierung dieser Aminosäuren (*d*-Alanin, *d*-Valin, *d*-Leucin, *d*-Isoleucin, *d*-Phenylalanin) durch ihre *l*-Komponenten sowie durch andere *l*-Aminosäuren (Tyrosin, Tryptophan, Prolin, Cystin, Methionin, Arginin, Ornithin, Citrullin, Lysin, *l*-Glutaminsäure, *l*-Asparaginsäure, Histidin) sowie durch Glykokoll unter Verwendung des gleichen Enzympräp. aus Schweineniere untersucht. Dabei ergaben sich ganz verschied. Einfl., die in Kurven wiedergegeben werden: einige Aminosäuren haben nur geringen Einfl.; andere wirken stärker, jedoch bei den einzelnen Substraten in verschied. Stärke. — Wirkt eine *l*-Aminosäure als Effektor, so tritt beim Abbau von *d*-Aminosäuren bei niedriger Konz. Aktivierung, bei höherer Konz. Hemmung ein. Eine *l*-Aminosäure wirkt also als Stabilisator der Abbaugröße. — Der Aktivierungseffekt hängt auch vom Reinheitsgrad des Enzyms ab: er wird stärker mit steigender Reinheit. — Der Aktivierungseffekt ist unabhängig vom stets zugesetzten Coferment aus Hefe (Dinucleotid) u. ist in engster Weise mit der Funktion des Apofermentes (Protein) verknüpft. — Die Begleitproteine, welche bei der Reinigung abgetrennt werden u. für sich allein unwirksam sind, sind starke Aktivatoren des Abbaues der *d*-Aminosäuren. „Die sogenannten ‚unwirksamen‘ Proteine sind also wesentliche Bestandteile des Enzymsystems.“ — Zusatz von mehreren Aminosäuren gleichzeitig (*l*-Histidin + *l*-Leucin oder *l*-Asparaginsäure oder + *l*-Glutaminsäure) wirkt verschieden je nach der gegenseitigen Konz. der verschied. Komponenten: die Effektoren können sich gegenseitig hemmen, ihre Wrkg. kann sich addieren, oder sie können sich sogar gegenseitig aktivieren. — Die bisherige Auffassung über die Natur der *d*-Aminosäureoxydase muß gegenüber WARBURG erweitert werden. Offenbar bilden die verschied. Zellproteine mit dem Ferment die verschiedenartigsten Komplexe, die qualitativ u. quantitativ verschiedene Wrkg. haben können. Es handelt sich um ähnliche Verhältnisse wie bei *Lipase*, für die WILLSTÄTTER den Begriff des „komplexen Adsorbates“ aufstellte. Geht der aus Apoferment u. dem Coferment (Dinucleotid) bestehende Symplex mit anderen Proteinen oder Aminosäuren in verschied. Komplexe über, so entsteht jedesmal eine neue Variante der *d*-Aminosäureoxydase. (Helv. chim. Acta 28. 1111—24. 15/10. 1945. Basel, Univ.) 256.4210

S. Edlbacher, O. Wiss und A. Walser, Zur Kenntnis des Abbaues der Aminosäuren im tierischen Organismus. IX. Mitt. *Weitere Mitteilungen über Effektoren der d-Aminosäureoxydase.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die in den vorangehenden Arbeiten ermittelte Aktivierung der Wrkg. der *d*-Aminosäureoxydase (I) durch Proteine u. Aminosäuren führte zu der Vorstellung der komplexen Natur der I. Es wird nun gezeigt, daß das Enzym auch durch körperfremde Substanzen wie HCN oder Pyrophosphat stärkstens aktiviert wird; die Wrkg. ist analog der Wrkg. der Proteine usw. Vf. halten die Annahme für berechtigt, daß das Syst. Reinenzym—HCN ein Modell der komplexen I darstellt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß durch das Zusammenwirken mit Pyrophosphat ein auch im Leben wirksamer Komplex auftreten kann. — *Semicarbazid* wirkt völlig anders als HCN: es ist ein starker Inhibitor für I. Das gegensätzliche Verh. der beiden Carbonylreagenzien weist darauf hin, daß diese Substanzen offenbar auch in anderer Weise mit Enzymen in Verb. treten können als durch Hauptvalenzbindung an eine Carbonylgruppe des Fermentes. (Helv. chim. Acta 29. 162—74. 1/2. 1946. Basel, Univ.) 256.4210

Karl Schmid, Zur Kenntnis des Abbaues der Aminosäuren im tierischen Organismus. X. Mitt. *Über das Verhalten von d- und l-Histidin im Organismus der Ratte.* (IX. vgl. vorst. Ref.) Vf. bestätigt die Befunde von HOLTZ u. CREDNER (C. 1944. II. 557). Die Ratte kann *d*-Histidin besser verwerten als das Meerschweinchen. Die Ratte verwertet nach wiederholter Injektion immer einen bestimmten Prozentsatz von angebotenen *l*- oder

d-Histidin, unabhängig von der Höhe der Dosis. Im Harn wird höchstwahrscheinlich nur Histidin, nicht aber Urocaninsäure ausgeschieden (Bestimmungen nach ADLER-KAPPELLER). — Verabreichtes *l*-Histidin ist nach ca. 1 Stde. in Lunge, Leber, Niere, Muskel maximal in freier Form nachweisbar; bei der d-Verb. wird der Maximalwert erst in 2—3 Stdn. erreicht. — Beide opt. Komponenten bewirken bei parenteraler Verabreichung eine zusätzliche N-Ausscheidung; demnach wird durch diese Aminosäure der Eiweißstoffwechsel aktiviert. — Die bei den beiden Komponenten prinzipiell gleichen Ergebnisse unterscheiden sich quantitativ. (Helv. chim. Acta 29. 979—90. 1/8. 1946. Basel, Univ.) 256.4210

S. Edlbacher und O. Wiss, Untersuchungen über die Gewebsatmung. 1. Mitt. Die Aktivierbarkeit der tierischen Atmung durch Aminosäuren. (Unter Mitwirkung von Frieda Nebiker.) Die Arbeit knüpft an die Befunde über die Wrkg. von Aminosäuren u. Proteinen auf den oxydativen Abbau der Aminosäuren in Ggw. von *d*-Aminosäureoxydase an (vgl. zweitvorst. Ref.). Es ergab sich, daß die Atmung nativer Organextrakte u. Organbreie durch Aminosäuren stark gesteigert werden kann. Dabei ließ sich im zellfreien Organextrakt ein äußerst labiles Atmungssystem nachweisen, welches bei Zusatz von Aminosäuren Brenztraubensäure intensiv oxydiert. Die durch Aktivierung bedingte Atmungsgröße ist durch KCN vollständig hemmbar, während die Leeratmung des Extraktes durch KCN auf ca. die Hälfte herabgesetzt wird. (Helv. chim. Acta 29. 216—26. 1/2. 1946. Basel, Univ.) 256.4210

O. Wiss, Untersuchungen über die Gewebsatmung. 2. Mitt. Beziehungen der Aminosäurekatalyse zur Fumarsäurekatalyse bzw. zum Citronensäurecyclus. (1. vgl. vorst. Ref.) Der oxydative Abbau von Brenztraubensäure, Milchsäure u. Glycerophosphorsäure durch zellfreien Extrakt aus Rattenlebern wird unter bestimmten Bedingungen kräftig aktiviert durch Fumarsäure, Äpfelsäure, Oxallessigsäure, Ketoglutarinsäure u. Citronensäure. Dieser Einfl. der am Citronensäurecyclus beteiligten Substanzen hängt typ. von der Konz. des Organextraktes ab: bei relativ großen Konz. sind diese Substanzen wirkungslos; bei mittleren Konz. findet man Aktivierung, wobei die einzelnen Komponenten für sich schon wirksam sind u. wobei Fumarsäure durch Histidin ersetzbar ist; bei geringen Konz. erfolgt die Aktivierung durch Fumarsäure usw. erst bei gleichzeitigem Zusatz von Histidin. Das erinnert also an die Wrkg. von Effektoren bei *d*-Aminosäureoxydase (vgl. drittvorst. Ref.). Der Aktivierungseffekt ist auch durch die Stoffwechselage des Tieres beeinflusst: er wird bei fortgesetztem Hungern immer deutlicher. Das Absinken der Atmungsgröße bei Verminderung der Konz. ist also durch Verminderung von Substrat u. Aktivatoren bedingt, so daß erst nach deren Zugabe wieder optimale Atmung erfolgt. — Der durch Aminosäuren- oder Fumarsäurekatalyse bedingte Abbau von Brenztraubensäure kann bis zu H₂O u. CO₂ gehen. (Helv. chim. Acta 29. 889—905. 15/6. 1946. Basel, Univ.) 256.4210

O. Wiss, Untersuchung über Proteasen. 1. Mitt. Aminosäuren, Blausäure und Pyrophosphat als Effektoren des Pepsins. Im Anschluß an die Arbeiten mit EDLBACHER (viertvorst. Ref.) über den Einfl. von Aminosäuren auf die Wrkg. der *d*-Aminosäureoxydase wird gezeigt, daß auch bei Pepsin (kryst. nach NORTHROP) Aminosäuren, HCN u. Pyrophosphat bei geringen Enzymkonz. aktivierend, bei höheren Konz. des Enzyms dagegen hemmend wirken. Der Effekt tritt nur bei kurzer Dauer der Enzymwrkg. auf. — Ausgehend von der Tatsache, daß die Krystallisation von Enzymen noch kein unbedingter Beweis für ihre Reinheit bzw. Einheitlichkeit ist (TISELIUS konnte z. B. aus kryst. Pepsin noch inakt. Proteine abtrennen), wird dargelegt, daß auch Pepsin ein komplexes Syst. ist u. daß die bisherige grundsätzliche Unterscheidung von Pepsin u. Kathepsin (auf Grund von verschied. p_H-Optimum u. verschied. Verh. gegen HCN usw.) nicht mehr aufrechterhalten werden kann. (Helv. chim. Acta 29. 237—46. 1/2. 1946.) 256.4210

E. A. Zeller, A. Maritz und B. Iselin, Über eine neue *l*-Aminosäureoxydase (Ophio-*l*-aminosäureoxydase). 3. Mitt. (2. vgl. C. 1945. II. 1499.) *l*-Prolin, *l*-Oxyprolin, *N*-Methyl-*l*-leucin u. *N*-Methyl-*l*-phenylalanin, welche von *l*-Aminosäureoxydase der Säugetiere oxydiert werden, werden von dem Ferment des Schlangengiftes (*Vipera aspis*, *V. libetina*, *V. berus*, *Naja haje*, *Cobra*) nicht angegriffen. Dagegen wird von dem als Ophio-*l*-aminosäureoxydase bezeichneten Ferment *l*-Leucin oxydiert. *l*-Asparagin u. *l*-Glutamin sind geeignete Substrate, wobei die α -Aminogruppe oxydativ abgespalten wird. Die Wrkg. wird im Gegensatz zur Säureoxydase von (NH₄)₂SO₄ nicht beeinflusst. Carbonylreagenzien (Semicarbazid, Hydroxylamin, 2,4-Dinitrophenylhydrazin) hemmen; Dimedon (Dimethylcyclohexandion), das im Gegensatz zu den anderen Carbonylreagenzien keine Aminogruppe hat, welche mit derjenigen der Aminosäuren konkurrieren könnte, reagiert so, daß man das Vorliegen einer „competitive inhibition“ erkennen kann. (Helv. chim. Acta 28. 1615—27. 1/12. 1945. Basel, Aligena A. G.) 256.4210

B. Iselin und E. A. Zeller, Über den enzymatischen Abbau von l - α -Oxysäuren. l - α -Oxysäuren (*l*-Leucinsäure, *l*-Phenylmilchsäure, *l*-Milchsäure, *l*-Äpfelsäure) werden von Extrakten aus Rattenorganen (vornehmlich Leber, Niere, Herz) enzymat. oxydiert. Ein besseres Enzymmaterial erhält man aus Schweineniere. An Stelle von mol. O₂ kann auch Methylenblau als H-Acceptor dienen. Die Oxydation (die optimal bei p_H 6,8—8,0 u. 0,005 mol. Konz. des Substrates erfolgt) wird bei *l*-Leucinsäure durch Jodacetat stark, durch Benzozat, Salicylat, Irgamid-Na, 3,4-Dichlorbenzolsulfonat deutlich (bis zu 1/3) gehemmt. Diese Hemmung ändert sich mit der Konz. des Substrates. Es ist eine „competitive inhibition“. Amine (Anilin, Diäthylamin, Semicarbazid, Hydroxylamin, *l*-Leucinäthylester-HCl) hemmen ebenfalls. Der Extrakt aus Schweineniere baut neben den genannten 7 *l*-Oxysäuren auch *d*-Aminosäuren ab, dagegen nicht *d*-Oxysäuren oder *l*-Aminosäuren. Die Milchsäuredehydroase aus Schweineherz greift auch bei voller Aktivierung keine höheren Oxysäuren (*l*-Leucinsäure, *l*-Phenylmilchsäure) an. — Vff. halten die beschriebene l - α -Oxysäureoxydase für ident. mit der *l*-Aminosäureoxydase von GREEN (J. biol. Chemistry 161, [1945.] 583). Nur diese ist imstande, außer Aminosäuren auch Oxysäuren zu oxydieren; sowohl die *d*-Aminosäureoxydase als auch die *Ophio-l*-aminosäureoxydase (vgl. ZELLER, MARITZ u. ISELIN, vorst. Ref.) sind dazu nicht befähigt. (Helv. chim. Acta 29, 1508—20. 1/10. 1946. Basel, Aligena A. G.) 256.4210

Karl Cross, Bemerkung zu der Arbeit: „Über den enzymatischen Abbau der l - α -Oxysäuren“ von B. Iselin und E. A. Zeller. Vf. erhebt Prioritätsansprüche gegen ISELIN u. ZELLER (vgl. vorst. Ref.) bzgl. der Entdeckung der enzymat. Oxydation höherer α -Oxysäuren durch Organextrakte unter Hinweis auf C. 1939. I. 1794; 1942. I. 1651. — Im übrigen findet Vf. die Angaben von ISELIN u. ZELLER über die Natur der l - α -Oxysäureoxydase nicht genügend gestützt, da einerseits behauptet wird, daß l - α -Oxysäureoxydase u. *d*-Aminosäureoxydase nicht ident. seien, daß aber Identität mit der *l*-Aminosäureoxydase von GREEN bestände; andererseits aber angegeben wird, daß das Enzym neben den *l*-Oxysäuren auch *d*-Aminosäuren oxydiere, nicht aber *d*-Oxysäuren u. *l*-Aminosäuren. (Helv. chim. Acta 29, 1923—24. 2/12. 1946. Oslo, Norwegen, Nyegaard u. Co. A/S.) 256.4210

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Martin E. Hanke und Yale J. Katz, Eine elektrolytische Methode zur Bestimmung des Oxydations-Reduktions-Potentials und ihre Anwendung beim Studium der Anaerobiosis. Durch direkte Elektrolyse ist es möglich, das Potential einer Bakterienkultur ohne Zugabe von Fremdstoffen konstant zu halten. Hierzu wird eine Platinfolie als Elektrode ins Kulturgefäß u. die Pt-Folie der Gegenelektrode in ein durch KCl-Brücke mit dem Kulturgefäß verbundenen Behälter mit gesätt. KCl getaucht. So kann das Redoxpotential der Kultur nach Belieben positiver oder negativer eingestellt werden. In einem von diesem Stromkreis unabhängigen Stromkreis wird das Redoxpotential mit dem Potentiometer (LEEDS-NORTHROP u. Galvanometer von HELLIGE) ebenfalls durch die übliche Brückenverb. bestimmt. — Das Grenzpotential der Anaerobier *Bact. vulgatus* u. *Cl. sporogenes* wurde für den Wachstumsbeginn bei p_H 6,6 bei 0,150 V gefunden. Bei p_H 7,0 u. 6,2 ist das Potential ungefähr um 15 mV geringer. Im kontinuierlichen Luftstrom ist das Grenzpotential annähernd gleich, wenn es elektrolyt. niedrig gehalten wird. Für das Wachstum dieser Anaerobier scheint das Redoxpotential ein wichtigerer Faktor zu sein als die O₂-Tension. *Bact. vulgatus* wächst in Ggw. von O₂ unter Kontrolle des Redoxpotentials mit einem Minimum Q_{O₂} = 11. Das Reduktionsvermögen einer wachsenden Kultur von *Bact. vulgatus* ist, gemessen an dem O₂-Verbrauch oder den für die Konstanthaltung des Potentials durch positive Elektrolyse erforderlichen Coulombs, nahezu gleich. (Arch. Biochemistry 2, 183—200. 1943. Chicago, Ill., Univ.) 362.4310

H. D. Slade und C. H. Werkman, Assimilation von schweren Kohlenstoff enthaltender Essigsäure u. Bernsteinsäure durch *Aerobacter indologenes*. Mit synthet. Essigsäure u. biol. gebildeter Bernsteinsäure, die beide schweren Kohlenstoff ¹³C enthielten, wurden folgende Rkk. mit Zellsuspensionen von *Aerobacter indologenes* (A. i.) durchgeführt: 1. Bldg. von Bernsteinsäure in Ggw. von Glucose (0,05 Mol/30 ccm) durch Kondensation von 2 Zwei-C-Molekülen. Hierzu diente Essigsäure, a) deren Carboxylgruppe, b) deren Methyl- u. Carboxylgruppe ¹³C enthielt. Die entstandene C—C-Bindung enthält die ursprünglichen C-Atome der Methylgruppen der Essigsäure. 2. Spaltung von Bernsteinsäure in 2 Moll. Essigsäure. 3. Red. u. Kondensation von Essigsäure zu 2,3-Dimethylglykol (*Butylenglykol*) u. 4. Red. von Essigsäure zu Äthylalkohol. — Die Glucosegärung mit organ. Säuren fand in N₂-Atmosphäre in 0,1 mol. Phosphatpuffer (p_H 6,2) statt. Bernsteinsäure enthielt nur in der Carboxylgruppe ¹³C; sie wurde als Silbersalz aus dem bakteriellen Gärungsansatz, durch Ansäuern u. Ausäthern gewonnen. (1) Die angewandte Essigsäure

enthielt 2,39% ¹³C, das Succinat 1,21 bzw. 1,33% ¹³C. 11 bzw. 13% Succinat wurden durch C₂-Kondensation gebildet. (2) Ungefähr die Hälfte (47%) der Essigsäure entstand durch Spaltung von Bernsteinensäure. (3) An der Synthese des 2,3-Dimethylglykols ist durch Red. von Essigsäure entstandener Acetaldehyd als Zwischenprod. beteiligt. Die C—C-Bindung enthielt die C-Atome der Carboxylgruppen der Essigsäure. (Arch. Biochemistry 2. 97—111. 1943. Iowa Agricult. Exp. Stat., Bacteriol. Sect.)

362.4310

P. Weiland, *Untersuchungen über die baktericide Wirkung von Mesentericusfiltraten gegenüber Diphtheriebacillen*. II. Mitt. (I. vgl. Zbl. Bakteriolog., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 136, [1936.] 451.) Es wurde die Möglichkeit untersucht, Filtrate von *Bacillus mesentericus* (I)-Kulturen zur lokalen Desinfektion von Diphtheriebacillenträgern zu verwenden. Durch Auswahl geeigneter Stämme von I, Aktivierung u. Umzüchtung zur S-Phase durch Tierpassage u. Kultivierung auf verd. Nährbouillon gelang es, Filtrate von I-Kulturen herzustellen, die noch in einer Verdünnung von 1:200 Diphtheriebacillen (II) innerhalb 24 Stdn. abtöteten. Durch Einengen der Filtrate im Vakuum wurden Konzentrate erhalten, die noch 1:1250 verd. auf II baktericid wirkten. Durch Erwärmen auf 60° trat eine Abnahme der baktericiden Wrkg. ein, durch Erhitzen im Autoklaven wurde sie vollständig aufgehoben. Die Wrkg. der I-Filtrate auf viele andere Bakterienstämme wurde geprüft: lediglich II, Pseudodiphtheriebacillen u. manche hämolyt. Streptokokkenstämme wurden abgetötet, bei allen anderen wurde kein Einfl. beobachtet. Es gelang mit I-Filtraten, Meerschweinchen gegen II-Infektion zu schützen sowie die Corynebakterienflora von der Vaginalschleimhaut alter Meerschweinchen zu verdrängen. Bei der klin. Erprobung wurde ein günstiger Behandlungserfolg durch Pinselung der Rachenschleimhäute von II-Trägern mit I-Filtraten erzielt. (Zbl. Bakteriolog., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 147. 321—34. 1/8. 1941. Bonn, Univ.) 249.4320

M. Oesterlin, *Beitrag zum Problem der Arzneifestigkeit der Trypanosomen*. Diejenigen gegen Trypanosomen (I) wirksamen Chemotherapeutica (II), welche in bezug auf die Arzneifestigkeit in eine Gruppe gehören, werden auch durch die gleichen Interferenzstoffe (III) in ihrer Wrkg. geschwächt. Hieraus wird der Schluß gezogen, daß alle II u. III einen gemeinsamen Angriffspunkt in der I-Zelle besitzen. Durch Behandeln der I mit einer Lsg. von 0,1% Kaliumhexatantalat, 0,9% NaCl u. 0,1% Glucose wurde die Arzneimittelresistenz eines arsenfesten I-Stammes aufgehoben. (Zbl. Bakteriolog., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 147. 335—38. 1/8. 1941. Hamburg, Inst. f. Schiffs- u. Tropenkrankheiten.) 249.4320

S. R. Dutky, *Zwei neue sporenbildende Bakterien, welche die Milchkrankheit der Larven des Japankäfers bedingen*. Typ A bildet unbewegliche grampositive Stäbchen von ca. 0,9—5,2 μ Größe, ihre zylindr. zentral in der Zelle gelagerten Sporen sind 0,9—1,5 μ groß. Letztere keimen bei 16—36°. Sie finden sich im Blute des Käfers in Mengen bis zu 20 Billionen. — Typ B ähnelt im vegetativen Stadium sehr dem Typ A, unterscheidet sich von ihm jedoch nach der Sporenbldg., wobei sie spindelförmig wird. Keimtemp. der Sporen über 16°. Vf. schlägt für A die Bezeichnung *Bacillus popilliae*, für B den Namen *Bacillus lentimorbis* vor. (J. agric. Res. 61. 57—68. 1/7. 1940. New Jersey Agric. Exp. Station.) 182.4350

Erkki Larmola, *Über die Hitzeempfindlichkeit der Tuberkelbacillen*. Die Widerstandsfähigkeit verschied. Tuberkelstämme gegen Hitze ist sehr unterschiedlich. Durch 1½ std. Erhitzen auf 70° in physiol. NaCl-Lsg. wurden von drei Stämmen nur einer abgetötet; bei 80° genühten bei zwei Stämmen 10 Min. zur Abtötung nicht, bei einem dritten hochvirulenten waren hierzu 50 Min. erforderlich. (Zbl. Bakteriolog., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 151. 48—50. 11/12. 1943. Kiljava, Finnland.) 249.4350

J. Chouteau und **F. Cheurlot**, *Studien über das Ultrazentrifugieren der Antigene für die Serodiagnostik der Syphilis. Festigung des Bodensatzes*. Zur Fortsetzung ihrer Verss. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 136, [1942.] 708) über Antigene u. Antigenfraktionen haben die Vff. die Unterschiede zwischen der opt. u. biol. Sedimentation während des Zentrifugierens mit der Ultrazentrifuge von HENRIOT u. HUGUENARD untersucht. Hierbei sollte die durch Vibration u. Konvektion hervorgerufene Diffusion des Bodensatzes auf ein Minimum beschränkt werden. 2% ig. Agar-Agar-Gel u. 10% ig. Gelatinegel eigneten sich für diese Antigene nicht. — Mit der Meth. von BECHHOLD u. SCHLESINGER (C. 1931. II. 2344. 3621; vgl. auch PAIC, C. 1940. II. 1451) (Zurückhalten des Depots mit Filtrierpapier) erhielten die Vff. reguläre u. konstante Ergebnisse, z. B. mit dem Antigen von BORDET-RUELENS. Das Abweichen der opt. von der biol. Sedimentation wird durch Polydispersion des Syst. erklärt. Dieses Phänomen haben ROCHER u. CHOUTEAU (Ann. Inst. Pasteur 61, [1941.] 299) an einem anderen Antigen ebenfalls beobachtet. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 288—90. Mai 1943. Inst. Alfred Fournier.) 362.4371

P. Remlinger und J. Bailly, *Über den Einfluß von Eucalyptusöl auf einige neurotrophe Virusarten*. 4 cem Eucalyptusöl werden in ein Fläschchen (300 cem) gebracht. Bakterien u. Viren werden diesen Dämpfen bei 21° im Dunkel ausgesetzt. Bacillus EBERTH, Paratyphus A u. B verlieren in 22, die Sporen des Subtilis zwischen 70 u. 80 Stdn. ihre Virulenz. Das Virus fixe (I) wurde unter gleichen Bedingungen in 10 Stdn., AUJESZKY-Virus (II) in 5 Tagen, das Encephalomyelitis-Virus des Equidés (Eastern) (III) in 10 Tagen desaktiviert. Kontrollverss. zeigten, daß die Inaktivierung unter den gleichen Bedingungen, aber ohne Eucalyptusöl, also in Luft, bei I erst in 5 Tagen, bei III in 11 u. bei II in 19 Tagen eintritt. Die Verss. zeigen, daß physiol. Eig. nicht imstande sind, ein differenzierendes Kriterium zwischen Bakterien u. Viren zu bilden. (Ann. Inst. Pasteur 68, 428 bis 430. Juli/Aug. 1942. Tanger, Inst. Pasteur.) 321.4374

M. G. Sévag, *Immuno-Catalysis*. Springfield, Ill.: C. C. Thomas. 1945. (272 S.) \$ 4,50.

Claude E. ZoBell, *Marine Microbiology*. New York: G. E. Stechert & Co. 1946. (XV + 240 S.) \$ 5,—.

E₅. Tierchemie und -physiologie.

Emil Witschi, *Die quantitative Bestimmung von Follikelreifungs- und luteinisierenden Hormonen in Säugetierhypophysen und eine Besprechung des gonadotropen Quotienten F/L*. Es wird über die Brauchbarkeit des Ratten- u. Weberfinkentests zur Best. des Follikelreifungsfaktors (FSH) u. des luteinisierenden Faktors (LH) berichtet. Es werden die Veränderungen am Genitalsyst. der virginellen Ratte unter dem Einfl. von Hypophysenpulver verschied. Säugetierspezies beschrieben. Das Gewicht des Ovars gibt eine brauchbare Basis für die Best. von Substanzen bekannter Zus., aber nicht für Präpp. mit verschied. F/L-Verhältnis. Die Uteruseinheit, gegeben durch die erste bemerkbare Vergrößerung des Uterus, scheint der geeignetste Test für gonadotrope Wrkg. zu sein, erlaubt aber keine exakte Trennung zwischen FSH u. LH. Die Vaginaeinheit ist ein sehr selektives u. brauchbares Maß für die FSH-Fraktion, bes. wenn das Stadium 3 als Kriterium dient. Es wird zur Best. die gesamte Menge der Probe im Verlauf von 3 Tagen in 6 Injektionen verabreicht, u. die Ratte 24 Stdn. nach der letzten Injektion getötet. Die minimale Menge, die zur Herbeiführung der Verhornung (Stadium 3) des Vaginalepithels führt, stellt den Wert einer Einheit dar. Beimengungen von LH sind nur von geringem Einfluß. Die verwendeten Tiere sind 20—22 Tage alt u. wiegen 35,50 g. — Ein sehr spezif. Test für luteinisierende Hormone ist in der Aktivierung der Melanophoren im Gefieder von afrikan. Weberfinken (*Pyromelana afra*) gegeben. Brust- u. Bauchgefieder ist bei Männchen u. Weibchen weiß, aber beim Männchen zur Brutzeit schwarz. Das luteinisierende Hormon reizt die Aktivität der Melanophoren der Gefiederpapille, u. es kommt zum Auftreten von Melaninkörnchen in den Zellen der wachsenden Feder. Die jahreszeitlichen Schwankungen im Federkleid folgen den jahreszeitlichen Schwankungen der Hypophysenaktivität. Zur Best. wird die Gesamtdosis der gonadotropen Substanz in 2 Injektionen an aufeinanderfolgenden Tagen in den Brustmuskel verabreicht. Das Auftreten eines schwarzen Tüpfels oder Streifens an dem weißen Gefieder des Abdomens zeigt eine positive Rk. an, die unabhängig von den Geschlechtsdrüsen ist. Die minimal erforderliche Dosis entspricht einer Weberfinkeneinheit. Durch Division der Rattenvaginaeinheit durch die Weberfinkeneinheit erhält man den gonadotropen Quotienten, der das Verhältnis von FSH zu LH in den Präpp. anzeigt. Eine vergleichende Unters. mit Hypophysen von 14 Säugetierarten ergibt, daß der Geh. an FSH viel stärker schwankt als der an LH. Rinderhypophyse enthält am wenigsten, Menschenhypophyse am meisten FSH. (*Endocrinology* 27, 437—46. Sept. 1940. Iowa City, Iowa, Univ., Zoolog. Labor.) 130.4559

Gunnar Jørgensen, *Studien über den Effekt von Parathyroidinjektionen an nephrektomierten Kaninchen*. Nach Injektion von 25 u. 50 Einheiten Parathyroidhormon wurde an nephrektomierten Kaninchen eine beträchtliche Zunahme des Serum-P, eine geringe Zunahme des Serum-Ca beobachtet. Parathyroidhormon vermag hiernach direkt Hyperphosphatämie u. Hypercalcämie hervorzurufen. (*Acta pathol. microbiol. scand.* 21, 890 bis 895. 1944. Kopenhagen, Univ.) 230.4562

G. E. Wakerlin, C. A. Johnson, B. Gomberg und M. L. Goldberg, *Die Reduktion des Blutdruckes bei Hunden mit überempfindlichen Nieren mittels Schweine-Renin*. Vff. behandelten 4 Hunde im Laufe von 4 Monaten täglich mit intramuskulären Injektionen von Schweine-Renin, entsprechend 1 g Niere pro kg Körpergewicht. Zu keiner Zeit der Verss. oder nachher zeigten sich irgendwelche ungünstigen Einwirkungen. Nur der Serumwert erreichte gegen Ende des 1. Monats eine Steigerung, der ein Maximum im 3. Monat folgte u. die während der weiteren 7 Monate schwankend war. Vff. nehmen als Grund dieser Red. ein Antihormon an, wobei der Antirenin-Titerwert nicht festgestellt werden konnte. (*Science* [New York] 93, 332. 4/4. 1941. Illinois, Univ., Graduate School Res. Fund.) 160.4566

E. Mylon, H. Hoff, R. Katzenstein und M. C. Winternitz, Das Fallen des Blutdruckes in Verbindung mit intravenösen Injektionen von Organextrakten. Die thromboplast. Substanz (I) in den Organextrakten ist für die Gerinnung des Blutes u. für die dabei assoziierten positiven u. negativen Phasen verantwortlich. Die positive Phase erklärt die erhöhte Gerinnungsgeschwindigkeit, während die negative Phase für die Agglutination der Blutkörperchen, die Red. des verfügbaren Fibrinogens u. das Steigen des zirkulierenden Heparins wirkt. Die Wichtigkeit von I in Verb. mit der gefäßerniedrigenden Wrkg. geht aus der Tatsache hervor, daß ein heparinisirtes Tier mit einer um 15 Min. verlängerten Gerinnungszeit ganz verschieden auf einen an I reichen Organextrakt (Niere oder Hoden), wobei letzterer sehr reich an I ist, reagiert. (Science [New York] 94. 190—91. 22/8. 1941. New Haven, Conn., Yale Univ., Labor. of Pathol. and Physiol.) 160.4566

I. A. Parfentjev, Ein Gerinnungsfaktor im Plasma von Kaninchen. Bei der Fällung von Plasma mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (200—300 mg auf 1 Liter Plasma) tritt in einer Menge von 20—30% ein Gerinnungsfaktor auf. Dieser ist bei p_{H} 5,3 in Abwesenheit von NaCl unlösl. u. löst sich bei Zugabe von 0,1% NaCl. Es besteht die Möglichkeit, die Substanz als hämostat. Agens zu verwenden. (Science [New York] 93. 328. 4/4. 1941. Pearl River, N. Y., Lederle Laborr. Inc.) 160.4573

Gordon Frederick Townsend und Colin Cameron Lucas, Die chemische Natur von Bienenköniginfutter. Da eine Bienenkönigin auf der Höhe der Jahreszeit mehr als 2000 Eier täglich legt, d. h. das Mehrfache ihres Körpergewichtes, muß ihre Produktivität mit einem bes. akt. Stoffwechsel einhergehen u. sie ein ganz besonderes Futter benötigen. Dieses Königinfutter („royal jelly“) läßt sich nach den bisherigen Verss. aufteilen in 4 Fraktionen, es enthält 45—65% Wasser. Die 1. Fraktion (10—15% der Trockensubstanz) ist ätherlösl. u. besteht aus einer oder mehreren organ. Säuren (F. 58°, Äquivalentgewicht 178), außerdem aus Lipoiden, Sterinen, Phosphatiden, Wachsen, verseifbaren Fetten, Glyceriden, Phenolen. Sehr wahrscheinlich befindet sich hierin auch die Substanz, die für die geschlechtliche Entw. der Königin verantwortlich ist. — Die 2. Fraktion ist mit 55% der Trockensubstanz die größte, sie ist ätherunlösl., wasserlösl. u. dialysabel. Zur Analyse wurden außer den üblichen Rkk. aus der Kohlenhydratchemie Vergärungen mit verschied. Keimen herangezogen, so daß sich ein Geh. von zumeist etwa 40% Glucose u. von 50% Fructose ergibt; außerdem wurde noch eine geringe Menge einer P- u. einer N-haltigen Substanz nachgewiesen. — Drittens kommt die wasserlösl. Eiweißfraktion (15—20% der Trockenmasse) mit 15,08% N u. *Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin, Histidin, Lysin* u. *Arginin* als nachgewiesenen Aminosäuren. — Die 4. Fraktion (15% der Trockenmasse) besteht aus wasserunlösl. Protein; sie gibt qualitative Proben auf S, Tyrosin u. Arginin. (Biochemic. J. 34. 1155—59. Sept. 1940. Toronto, Banting Inst.) 223.4586

H. A. Krebs und Kenneth Mellanby, Ausnutzung des „national wheatmeal“. Wie Ausnutzungsverss. an 6 gesunden Erwachsenen mit vergleichender Darreichung von Weizenmehl mit 75% Ausmahlung einerseits u. „national wheatmeal“ mit 85% Ausmahlung andererseits ergaben, sind die von WRIGHT (vgl. C. 1943. I. 1115) hinsichtlich schlechter Ausnutzung des Mehls höheren Ausmahlungsgrades geäußerten Befürchtungen nicht begründet. (Lancet 242. 319—21. 14/3. 1942. Sheffield, Univ., Dep. of Biochem., and The Royal Society.) 120.4586

Paul György und Catharine S. Rose, Die Verhütung der Eiweißschädigung bei Ratten infolge der parenteralen Verwendung der „toxischen“ Fraktion (Avidin) von Eiweiß. Zur Klärung der Wrkg. von Avidin (I) stellten es Vff. nach der Vorschrift von EAKIN u. a. her, u. bei den parenteralen Verss. zeigte sich keine tox. Erscheinung, sofern die Gabe keinen allzu hohen therapeut. Wert hatte. Die verabfolgten Mengen hatten einen großen Überschuß an freiem sowie gebundenem I. Bei einem Vers. lag so viel freies I vor, daß 17 mg Biotin inaktiviert werden konnten. (Science [New York] 94. 261—62. 12/9. 1941. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Med.) 160.4587

Lilly Mudrow und Fritz Schultz, Die Rattenlepra unter Vitaminmangel und bei chronischer Sapotoxinverabreichung. Die an B₁-avitaminot. Ratten beobachtete Generalisierung der Lepra ist nicht für Vitamin B₁ spezif., sondern konnte auch bei anderen Avitaminosen (Biotin, Pantothensäure) festgestellt werden, so daß auf einen zwar ursächlichen, aber nicht spezif. Zusammenhang zwischen Vitaminhaushalt u. Art des Lepraverlaufs geschlossen werden kann. Durch chron. Zufuhr von Sapotoxin konnte keine Intensivierung des Lepraablaufs hervorgerufen werden. (Zbl. Bakteriolog., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 151. 50—59. 11/12. 1943. I. G. W.-Elberfeld, Chemotherapeut. u. Physiol. Labor.) 249.4587

H. von Euler und P. Karrer, Isoalloxazininderivate als Antagonisten des Riboflavins. 6.7-Dichlor-9-(d,l-ribityl)-isoalloxazin (I) wurde von KUHN, WEYGAND u. MÜLLER (C. 1944.

I. 1009) als Antagonist des Riboflavins (Lactoflavins) angesprochen, indem es die Wrkg. dieses Vitamins herabsetzt oder aufhebt. Amerikan. Forscher (EMERSON u. TISHLER, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 55. [1944.] 184; WOOLLEY, J. biol. Chemistry 154. [1944.] 31; EMERSON, WUBITZ u. JOHNSON, J. biol. Chemistry 160. [1945.] 165) machten weitere Isoalloxazinverbb. mit gleicher Wrkg. namhaft: 5.6-Dimethyl-9-(d,l-ribityl)-isoalloxazin, 6.7-Dimethyl-10-(d,l-ribityl)-isoalloxazin, die Phenazin-Analoga des Riboflavins u. 6.7-Dimethyl-9-(d,l-dulcetyl)-isoalloxazin. Vff. veröffentlichen nun Ergebnisse früherer Unters., aus denen hervorgeht, daß *d*-Araboflavin (II) die durch Lactoflavin hervorgerufene Zuwachswrkg. bei Ratten deutlich herabsetzt, während ein solcher antagonist. Effekt für *l*-II zweifelhaft erscheint. Die Wirkungsweise solcher „Antagonisten“ kann nicht auf eine einfache mechan. Verdrängung des Riboflavins aus seinem Fermentsyst. zurückgeführt werden, denn es konnte gezeigt werden, daß sowohl I wie auch der 5'-Phosphorsäureester von I die Wirksamkeit von Fermenten, die Lactoflavinphosphorsäure in ihrer prosthet. Gruppe enthalten (d-Aminosäureoxydase aus Leber, Xanthindehydrase u. Aldehyddehydrase aus Milch), im *in vitro*-Vers. nicht beeinflussen, selbst wenn sie in 1000fach größerer Menge als die „gelben“ Fermente anwesend sind. (Helv. chim. Acta 29. 353—54. 15/3. 1946. Stockholm, Vitamin-Inst., u. Zürich, Univ., Chem. Inst.) 359.4587

Franz Fecke, Die Natur und die Bedeutung des Melanins im Harn und in der Muttermilch. (23 gez. Bl. 4^v. (Maschinenschr.) Münster, Med. F., Diss. v. 3/10. 1946.

Alfred Emil Kugler, Die Änderung der physiologischen Wirkung bei Änderung aliphatischer Gruppen in Vitaminen und Hormonen. Zürich: Leemann. 1945. (78 S.) Gr.-8^o. Phil. F. II. Sekt., Diss.

Willi Leber, Eiweißbilanzversuche am Menschen. Versuch über die biolog. Wertigkeit des Buchweizen-, Hefe- und Kartoffeleiweißes. (19 gez. Bl.) 4^v. (Maschinenschr.) Heidelberg, Med. F., Diss. v. 19/11. 1946.

Claude Liébeq, Actualités Biochimiques, Conception Actuelle du Catabolisme der l'Hemoglobine. Paris: Masson et Cie. 1946. (63 S.) fr. 140.

William H. Peterson John T. Skinner and Frank M. Strong, Elements of Food Biochemistry. New York: Prentice-Hall, Inc. 1943. (XII + 291 S.) \$ 3.—.

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

P. M. Wolf und H. J. Born, Über den Reinheitsgrad von Thorium X-Präparaten. Die Abtrennung des langlebigen Radiothoriums von Thorium X erfolgt durch Ausfällen des in der Lsg. noch enthaltenen Fe u. Th in schwach ammoniakal. Lösung. Dabei bleibt das Radiothorium im Nd., während Thorium X sich im Filtrat findet. Weiteres Thorium X kann aus dem Nd. durch Umfällen oder durch Umsetzung mit CaCl₂ oder BaCl₂ erhalten werden. Aus Strahlungsmessungen geht hervor, daß so gereinigtes Thorium X-Präpp. im Mittel durch 0.05%₁₀₀ Radiothor verunreinigt sind, eine Menge, die bei der Therapie. Anwendung am Menschen weit unter der Schädlichkeitsgrenze liegt. (Strahlentherapie 70. 349—51. 16/9. 1941. Berlin, Auergesellschaft, Wissenschaftl. Labor.) 120.4604

J. G. Chalmers und A. H. M. Kirby, Die Ausscheidung von 3.4-Benzpyren aus dem Tierkörper nach subcutaner Injektion. I. Mitt. Unverändertes Benzpyren. Genau so wie bei intravenöser Injektion von Benzpyren wird bei subcutaner Gabe einer öligen Lsg. von 60 mg eine größere Menge (1%) unverändert durch die Leber in die Galle in der Form von Gallensäuren ausgeschieden, u. diese werden im Stuhl (nur in Spuren im Urin) nachweisbar, wenn man die Ausscheidungen getrennt über einen Monat ansammelt. Die Identifizierung erfolgt nach Extraktion mit n-Butylalkohol durch chromatograph. Adsorption an Al₂O₃, durch zwei spektrograph. festgelegte Banden im Blau u. durch Fluorescenz. (Biochemic. J. 34. 1191—95. Sept. 1940. Glasgow, Royal Cancer Hosp.) 223.4608

Morris Greenberg, Samuel Frant und David D. Rutstein, „Gamma-Globulin“ und „Placentaglobulin“. Ein Vergleich ihrer Wirksamkeit bei der Verhütung und Modifikation der Masern. γ -Globulin wurde an 814 Fällen in einer Dosis von 2 ccm angewendet. Behandelt wurden Kinder im Alter von 6 Monaten bis zu 6 Jahren. Vollkommener Schutz gegenüber einer Infektion durch Kontakt in der Familie wurde bei 78,7%, partieller (milder oder gemäßigter Verlauf) bei 21,3% der Fälle erzielt. Der Zeitpunkt der Anwendung nach der Exposition spielte keine Rolle. Nebenwrkgg. waren selten. 5,0 ccm Placentaglobulin bewirkten unter 90 analogen Fällen bei 38,9% vollen Schutz, bei 37,7% gemilderten Verlauf u. bei 23,8% keinen Schutz. 65 unbehandelte Kontrollfälle erkrankten zu 83%, davon 31% schwer, 12% gemäßigt u. 10% leicht. Weiter wird ein Vgl. des elektrophoret. Verh. der beiden Präpp. mitgeteilt sowie eine vergleichende Unters. der Antikörpergehh. (gegen Diphtherie, Influenza A, Mumps, Typhus u. Streptokokken). Aus beiden Versuchsreihen geht die erhebliche Überlegenheit des γ -Globulins gegenüber dem Placentaglobulin ebenso hervor wie aus den Prophylaxeverss. gegen Masern. (J. Amer. med. Assoc. 126. 944—47. 9/12. 1944. New York, Dep. of Health, Bureau of Preventable Diseases and Bureau of Laborr.) 120.4608

Kenneth D. Roeder und Sonja Roeder, Elektrische Aktivität im isolierten Ventralnervenstrang der Küchenschabe. 1. Mitt. Die Wirkung von *Pilocarpin*, *Nicotin*, *Eserin* und *Acetylcholin*. Das isolierte Ventralmark der Küchenschabe zeigt eine bis zu 46 Stdn. anhaltende elektr. Aktivität, die kleine arhythm. Wellen, zeitweise mit Zügen aufgesetzter größerer Spitzen oder kürzere u. längere Serien größerer Ausschläge aufweist. *Pilocarpin* u. erheblich stärkerem Maße *Eserin*, *Acetylcholin*, *Athoxycholin* u. *Nicotin* verstärken diese Aktivität beträchtlich. Bei verd. Lsgg. ist diese Wrkg. vorübergehend, bei höheren Konz. folgt der anfänglichen starken Erregung Hemmung, die jedoch auswaschbar ist. Die Wrkg. von *Pilocarpin* wird durch *Atropin*, das selbst ohne Einfl. ist, verhindert. Die Ähnlichkeit im Verh. des Ventralmarks der Küchenschabe mit dem des autonomen Nervensyst. höherer Tiere wird betont. (*J. cellular comparat. Physiol.* 14. 1—12. 20/8. 1939. Massachusetts, Tufts Coll., Dep. of Biol.) 120.4608

Robert Elman, Die therapeutische Bedeutung des Plasmaproteinersatzes bei schweren Verbrennungen. Nach allg. Würdigung der Bedeutung des Plasmaeiweißkörperverlustes bei Verbrennungen wird an einigen Fällen die relative Unwirksamkeit der Infusion von Glucose- oder NaCl-Lsg. als Ersatz des Flüssigkeitsverlustes (gemessen an der Behebung der Bluteindickung durch Blutkörperchenzählung) u. die relativ günstigere Wrkg. der Gummilsg. in dieser Richtung gezeigt. Ein weiterer Fall beweist, daß der Eiweißverlust nach schweren Verbrennungen nur sehr langsam wieder ausgeglichen wird (Best. der Plasmaeiweißkörper). Schließlich wird ein bes. eindrucksvoller Fall beschrieben, bei dem 40% der Körperoberfläche verbrannt waren. An 4 Tagen wiederholte Infusion von je 300 cem (= 20 cem je kg) Vollblut behob den bedrohlichen Zustand. In der Folgezeit konnte die Flüssigkeitszufuhr per os erfolgen. Ausgang in Heilung. Die Zufuhr von Plasma ist auch der Anwendung von Gummilsg. weit überlegen, Kochsalz- u. Dextroselsg. sind nicht nur nicht nützlich, sondern oft sogar schädlich. (*J. Amer. med. Assoc.* 116. 213—16. 18/1. 1941. St. Louis, Washington Univ., School of Med., Dep. of Surgery, and St. Louis Children's and St. Louis City Hosp.) 120.4612

Albert C. Cornsweet, Einwirkung von Anästhetica und Erholung nach der Anästhesie. IV. Mitt. *Reines Gasolin* (III. vgl. *J. exp. Psychol.* 27. [1939.] 165) Vf. hatte früher Verss. mit den üblichen anästhet. Verb. vorgenommen u. dehnt seine Unterr. auf Gasolin, das hauptsächlich aus Hexanen u. Pentanen besteht, aus. Bei den Versuchstieren (weiße Mäuse beiderlei Geschlechts) kamen je Vers. 5 cem reines Gasolin zur Anwendung. Es werden eingehend die Symptome nach der Einw. u. die entsprechenden nach der Wegnahme des Narkoticums beschrieben. Es wird der Schluß gezogen, daß die Tiere nicht nach den Einzelercheinungen beurteilt werden dürfen, sondern stets als funktionelle Einheit. (*J. exp. Psychol.* 29. 58—66. Juli 1941. Univ. of North Carolina.) 160.4614

—, *Convallaria majalis* L. als Herzmittel und die Bestimmung der Wirkung im Daphnientest. Die Wirksamkeit der Inhaltsstoffe der Maiblume (*Convallaria majalis* L.) als Herzmittel wurde eingehend untersucht, um ein neues Präp. zu schaffen. Dieses Präp. mit dem Namen „Convadur“ enthält alle Wirkstoffe der Maiblume. Zur Prüfung der Wirksamkeit wurde die von VIEHOEVER u. MADAU für Digitalispräpp. eingeführte biol. Meth. (Lehrbuch d. biol. Heilmittel I, 2, S. 1199) mit Daphnien angewandt. Hierzu wurden die Versuchstiere in 2—10%ig. Lsgg. des Präp. gebracht, das ein wss. Perkolat aus frischen Maiblumen darstellt. Es wurde dann die Zeit beobachtet, innerhalb der die Hälfte der Tiere getötet ist. Um diese möglichst abzukürzen, arbeitet man mit hohen Konzentrationen. Eine chem. Gehaltsbest. der Wirkstoffe konnte nicht vorgenommen werden, da es noch kein allg. verwendbares Verf. zur Isolierung u. Trennung der Convallari glykoside gibt. (*Pharmazie* 1. 266—69. Nov. 1946. Berlin-Charlottenburg Labor. d. Chemadur G. m. b. H.) 121.4623

George Schwartz, Chinidinterapie bei Ventricular-tachycardie, durch eine akute Coronarerkrankung überlagert. Vf. schildert einen Fall von einem akuten Coronarverschluß, der kompliziert wurde durch eine Lungenveränderung, sowie zwei rezidivierende Fälle von Ventricular-tachycardie, die beide durch massive Dosen von *Chinidinsulfat* beeinflußt wurden. (*Med. Rec.* 154. 271—72. 1/10. 1941. New York, Pan-American Clinic. Cardiogr. Labor.) 160.4623

Jörgen Lehmann, Hypoprothrombinämie durch Methyl-bis-(oxycumarin). Seine Anwendung bei Thrombose. 3.3'-Methyl-bis-(4-oxycumarin) verursachte in Verss. an Kaninchen in Gaben von 3—4 mg je kg Senkung des Prothrombinindex nach QUICK auf 10—20 durch 1—2 Tage nach einmaliger peroraler Verabfolgung. Halten des Index auf 10—40 durch einen Monat hatte keine schädlichen Folgen. Die Letaldosis war 0,25 g je kg. Die Wrkg. auf die Blutgerinnung wird durch synthet. *Vitamin K* nicht aufgehoben, durch Bluttransfusion wird Erhöhung des Prothrombinindex für einige Stdn. bewirkt.

Am Menschen bewirkten Gaben von 0,25—1,0 g in den meisten Fällen Senkungen des Prothrombinindex. Bei 17 Fällen von Thrombose (Phlegmasia alba dolens) bewirkte die bei Gesunden wirksame Gabe von 0,75 g keine Senkung des Prothrombinindex, wenigstens nicht in dem Ausmaße wie beim Normalen. Wo Senkungen erzielt wurden, gingen sie mit klin. Besserung einher. Thrombosen an anderen Lokalisationen erwiesen sich als weniger behandlungsresistent. Als Kontraindikationen einer Behandlung mit dem Mittel werden Erkrankungen des Herzens, Hypertonie, Leber- u. Nierenschäden, Blutungen in der Gravidität u. im Puerperium oder aus anderen Ursachen erwähnt. Auf ausreichende Versorgung mit Vitamin C ist zu achten. (Lancet 242. 318. 14/3. 1942. Gotenburg, Schweden, Sahlgrenska Hosp., Central Labor.) 120.4623

Theodore C. C. Fong, *Therapeutische Malaria quartana bei der Therapie der Neurosyphilis bei Negern*. Neger verhalten sich häufig gegen eine Infektion mit Malaria tertiana refraktär u. dementsprechend auch gegenüber einer Neuroluetherapie mit Tertianen. Nach eingehenden Besprechungen des Für u. Wider bei der Malariatherapie wird über eigene Erfahrungen an 436 Negern (302 Männer, 134 Frauen) berichtet. 229 davon = 53,2% erkrankten nach der Impfung. Der Prozentsatz des Angehens der Infektion war in den einzelnen Jahren (1932—1938) wechselnd hoch (36,2—70,2%) Infektion wurde bei 208 nach der 1., bei 13 nach der 2. bei je 3 nach der 3. u. 4. u. bei 2 erst nach der 5. Injektion erzielt. Als erfolgreiche Impfung galten 6 oder mehr Anfälle. Die Technik war ähnlich der Tertianaverimpfung. Im Verlauf wurde von nichtluet. Spendern auf die Übertragung von Kranken zu Kranken übergegangen. Der Verlauf der Impfquartana war nicht so regelmäßig wie die natürliche Infektion. Öfters folgten anfänglich täglichen Anfällen n. Intervalle. Der Temperaturanstieg entsprach dem bei Tertianen. Spontanheilungen kamen vor. Die Inkubation schwankte von 10—111 Tagen, meist war sie 30—39 Tage, im Durchschnitt 42 Tage. Als Nebenwrkg. einmal Hepatitis. Rückfälle nach *Chinin*-behandlung 4. Von den erfolgreich Geimpften waren 160 Männer u. 69 Frauen. Im ganzen wurden von den erfolgreich Geimpften 13,9% sehr gebessert, 33,1% gebessert, 52,8% nicht gebessert, 12,2% starben (nicht als Malariafolge). 2,5% Todesfälle sind der Malaria zur Last zu legen. Klin. u. serolog. Besserung gingen nicht unbedingt parallel. (Amer. J. Syphilis, Gonorrhoea, vener. Diseases 24. 133—47. März 1940. Washington, D. C., St. Elisabeths Hosp.) 120.4624

Mark M. Kroll, *Malaria quartana bei der Behandlung der Neurosyphilis*. (Vgl. vorst. Ref.) In den Jahren 1932—1938 wurden 62 Fälle mit Quartana geimpft. Davon waren 44 Männer, 18 Frauen, 46 waren Farbige, 16 Weiße, das Durchschnittsalter war 39,8 (27—68) Jahre. Infektion intravenös mit 10 ccm Blut. 5 Versager bei Negern, 2 bei Weißen. 2 von 4 Patienten verhielten sich auch gegen eine 2. Infektion refraktär. Inkubationszeit bei Weißen 8—28, durchschnittlich 13,4 Tage, bei Negern 2—65, durchschnittlich 19,3 Tage. *Arsenobenzol*-behandlung während der Inkubation war ohne Einfl. auf die Quartana. 2mal kamen latente Inkubationen von 75 bzw. 97 Tagen vor. Meist wurden 10—15 Anfälle abgewartet, sofern nicht Spontanheilung eintrat oder Zwischenfälle Unterbrechung notwendig machten. Verlauf im allg. milder als bei Tertianen. $\frac{1}{3}$ der Fälle zeigte regulären Temperaturverlauf, weitere zu Beginn oder am Ende regelmäßigen Quartanarhythmus. Das Fieber erreichte 104,5—106° F [40,3—41,1° C]. Herpes war seltener als bei Tertianen, 12mal kamen mäßige Anämien vor, 2mal schwerere Anämie, der Blutdruck senkte sich etwas, 6mal kamen renale Komplikationen, 3mal N-Retentionen vor. 2 Herzfehler ertrugen die Behandlung schlecht, ferner wurde 2mal Ikterus beobachtet, 2mal akute Orientierungsstörungen, 1mal Krämpfe, 3mal Milz- u. Leberschwellung. 1 Farbiger starb infolge der Malaria. *Chinin* 1,0 täglich beendete die Anfälle, bei Rückfällen *Aebrin* 0,3 oder *Plasmochin* 0,02 g, gegebenenfalls Kombination. 4 Spontanheilungen. 5 Rückfälle. Bei 54 der behandelten Fälle wird der Verlauf verfolgt. 17 Paralysefälle mit 5 Remissionen, 10 Teilremissionen, 2 Todesfälle. Bei Tabes mehr Besserung der Augenbefunde, sonst mäßige Resultate. Bei 9 Fällen von Neurosyphilis 3 leichte, 4 deutliche u. 1 geringe Besserung. 5 Fälle meningovasculärer Lues sprachen gut an. Zellzahl, Eiweißbefund u. Mastixrk. wurden rasch, die Serorck. nicht parallel dem Verlauf beeinflusst. (Amer. J. Syphilis, Gonorrhoea, vener. Diseases 24. 148—79. März 1940. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Med. Clinic., Syphilis Div.) 120.4624

Armando Ferraro, George A. Jervis und David J. Flicker, *Neuropathologische Veränderungen bei experimenteller Schwefelkohlenstoffvergiftung bei Katzen*. Katzen wurden verschied. n lange Zeit täglich einige Stdn. der Einw. einer 8—10 mg CS₂-je Liter enthaltenden Atmosphäre ausgesetzt. Während der Exposition traten verschied. nervöse Symptome auf, die jedoch nach dem Verbringen in CS₂-freie Luft rasch schwanden. Nur ein feiner Tremor u. eine gewisse Apathie pflegten nach mehreren Expositionen stationär zu bleiben. Die patholog.-anatom. Unters. der nach verschied. n langer Behandlung durch Äthyläther-

inhalation getöteten Tiere ergab zwei wesentliche Veränderungen im Zentralnervensyst.: 1. produktive Veränderungen an den Gefäßen in Form von Wucherungen der Capillaren u. endarteriit. Prozesse in den Gefäßwänden u. 2. degenerative Veränderungen in den Nervenzellen sowohl in der Hirnrinde als auch in den verschied. Kernen u. im Kleinhirn. Bes. betroffen sind die Gegend der Corpora quadrigemina, die Kleinhirnkerne u. die Vestibulariskerne. Die Veränderungen bestehen in degenerativen Zeichen verschied. Grades, beginnend mit Kernveränderungen bis zu Erweichungsherden. (Arch. Pathology 32. 723—38. Nov. 1941. New York, State Psychiatric Inst. and Hosp., Dep. of Neuro-pathol.) 120.4650

J. D. Walters und E. C. Stern, *Dermatitis durch als Klebemittel bei Steuermarken benutztes Dextrin*. Bericht über 2 Fälle allerg. Dermatitis, die sich bei Arbeitern entwickelten, die mit dem Kleben von Steuermarken oder Etiketten beschäftigt waren, bei denen als Klebemittel ein Tapiokadextrin verwendet wurde. Beschäftigungswechsel führte zur Heilung. Hautteste sicherten die Diagnose. (J. Amer. med. Assoc. 116. 1518. 5/4. 1941. Cleveland.) 120.4650

Meta Hanser, Irgafen-Na als lokales Wundbehandlungsmittel. (22 S.) 8^o. Zürich, Med. F., Diss. 1945.

Hans-Joachim Teuber, Über die Atem- und Kreislaufwirkung einiger Strychninderivate, insbesondere des Kakothelins. (82 gez. Bl.) 4^o (Maschinenschr.) Heidelberg, Med. F., Diss. v. 10/8. 1946.

Gerda Weinland, Experimentelle Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Haemostyptica auf die Gerinnungszeit nach parenteraler Darreichung. (34 gez. Bl. m. graph. Darst.) 4^o (Maschinenschr.) Halle, Med. F., Diss. v. 8/5. 1946.

Gisela Wolfram, Untersuchungen über das Verhalten einiger Stickstoffverbindungen in der bestrahlten Haut. (30 gez. Bl. m. Tab.) 4^o (Maschinenschr.) Greifswald, Med. F., Diss. v. 10/9. 1945.

F. Pharmazie. Desinfektion.

W. M. M. Kirby, *Stabilität von Penicillinlösungen bei Zimmer- und Brutraumtemperaturen*. Penicillin-Natrium von 8 verschied. Herstellern wurde in schwachen Lsgg. bei verschied. Temp. auf seine Haltbarkeit geprüft. Keine Abnahme fand sich nach 4 Tagen bei 37^o oder nach 7 Tagen bei Zimmertemperatur. Ein Kühllhalter der Lsgg. scheint danach nicht erforderlich. Die größere Haltbarkeit wird als Folge des höheren Reinheitsgrades betrachtet. (Bull. of Hyg. 19. 963. Dez. 1944. Ref. nach J. Amer. med. Assoc. 1944. 628—29.) 120.4806

R. Maxwell Savage, *Die bakteriostatische Wirkung von Eufavin- und Proflavin-Verbandstoffen auf einige pathogene Organismen in Blut*. 0,1% Eufavin (I) u. Proflavin (II) enthaltende Gaze wird durch Eintauchen in mit Cl. tetani, Cl. welchii, Cl. oedematiens, Cl. oedematiens maligni u. S. pyogenes infiziertes Blut getestet. Außer bei extrem ungünstigen Konzentrationsverhältnissen tritt Bakteriostase oder Baktericide ein, so daß eine wesentliche Minderung der Wirksamkeit von I u. II durch die Adsorption an die Cellulose nicht auftritt. (Quart. J. Pharmac. Pharmacol. 16. 164—71. Juli/Sept. 1943.) 107.4832

J. Wantia, *Wäschedesinfektionsversuche mit seifenfreien Mitteln*. Seifenfreie Desinfizienten, Kresol I u. II, Baktol, Bacillol, TB-Bacillol ergaben im Suspensions- u. im Keimträgervers., verglichen mit den gleichen seifenhaltigen Mitteln, gleiche Keimvernichtung; es kann also auf den Seifenzusatz verzichtet werden. (Arch. Hyg. Bakteriol. 128. 139—44. 20/10. 1942. Münster, Westf., Univ., Hygien. Inst.) 230.4832

Paul Uhlenhuth, *Zur Frage der Sputum- und Wäschedesinfektion bei Tuberkulose unter Berücksichtigung von Versuchen mit neuen, seifenfreien und geruchlosen Desinfektionsmitteln*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Desinfektion des tuberkulösen Auswurfs stehen Alkalisol, die Kresotinat-Kresol-Lsgg., Parmetol, H 128, Chloramin Heyden, ferner TB-Bacillol (auch seifenfrei) u. Baciolan als sicher wirkende, leicht handhabbare Mittel von geringer Giftigkeit zur Verfügung. Die genannten Mittel sowie Sagrotan (auch seifenfrei mit Alkyl-, Cycloalkyl- u. Aralkylsulfosäureemulgator), Sagrotan 434 (Chloroxydiphenylmethan) u. Lysol (seifenfrei mit Alkyl-naphthalinsulfosäureemulgator) ermöglichen auch eine sichere, indifferente Wäschedesinfektion. (Arch. Hyg. Bakteriol. 131. 88—103. 16/12. 1943. Freiburg i. Br., Staatl. Forschungslabor.) 230.4832

Georges Pierre Hermant, Frankreich, *Herstellung einer kolloidalen Dispersion von Schwefel und von geschwefelten Stoffen* aus einer Lsg. von Schwefel in einem organ. Medium, z. B. in KW-stoffen, durch Emulgieren der Lsg. in einem wss. Medium, bes. nach Zusatz eines Emulgierungsmittels. — Schwefel wird z. B. in der sechsfachen Gewichtsmenge eines Gemisches aus Tetra- u. Dekahydronaphthalin bei 120—140^o gelöst. Danach wird die Lsg. auf 60^o abgekühlt u. in eine konz. wss. Lsg. von Na-Resinat unter kräftigem

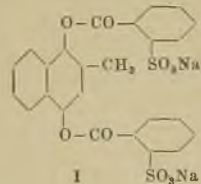
Rühren langsam eingetragen. Man erhält eine Schwefelemulsion, welche als *Schädlingsbekämpfungsmittel* gut geeignet ist. — In einem weiteren Beispiel wird der Schwefel in *Anthracenöl* gelöst u. in eine wss. Seifenlsg. eingetragen. — Die erhaltenen Schwefeldispersionen werden in der Kosmetik, Medizin u. Schädlingsbekämpfung verwendet. (F. P. 896 294 vom 10/7. 1943, ausg. 16/2. 1945.) 808.4807

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Frankreich, Bromderivat. Das beständige, in W. sehr leicht lösl., nicht hygroskop., für pharmazeut. Verwendungszwecke brauchbare Dibromhydrat des Piperazins, $C_4H_{10}N_2 \cdot 2 HBr \cdot H_2O$ (I) erhält man durch Umsetzen von HBr mit hydratisiertem Piperazin (II). — Ein Gemisch von 104 g II-6 H_2O u. 140 ccm absol. A. versetzt man im Verlauf von 10 Min. unter Rühren mit 124 ccm 48% ig. HBr, erhitzt auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Umsetzung, läßt erkalten, filtriert, wäscht mit 25 ccm absol. A. u. trocknet im luftverd. Raum über H_2SO_4 . Man erhält 105 g I, F. 315°, u. durch Konz. der Mutterlaugen noch 35 g, so daß die Ausbeute fast quantitativ ist. I verliert sein Krystallwasser nur dann, wenn es in Ggw. von Phosphorsäureanhydrid im Vakuum (5 mm Hg) auf 140° erhitzt wird. Das wasserfreie Salz nimmt an der Luft in einigen Stdn. sein Krystallwasser wieder auf. — Zur Gewinnung von I kann man auch 172 g einer 50% II enthaltenden wss. Lsg. unter Rühren mit 232 ccm einer 48% ig. HBr-Lsg. versetzen, konzentrieren, um ca. 100 g W. zu verjagen, mit 800 ccm Aceton verdünnen u. das ausgeschiedene Salz absaugen. Man kann auch nach dem Neutralisieren auf dem Wasserbad vollständig zur Trockne eindampfen u. den krystallinen Nd. mit A. oder Aceton waschen. (F. P. 914 871 vom 19/4. 1945, ausg. 21/10. 1946.) 813.4807

* **Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, (p-Aminophenylsulfonyl)-guanidin.** Ein Zwischenprod. für die Herst. therapeut. Verbb. erhält man durch Umsetzung von NH_3 mit S-Alkyl- oder S-Aralkyl-N-phenylsulfonylpseudothioharnstoff, der im Benzolkern in p-Stellung eine Aminogruppe oder einen durch Hydrolyse, Red. oder Rk. mit NH_3 in eine Aminogruppe überführbaren Substituenten enthält, der, wenn vorhanden, in die Aminogruppe umgewandelt wird. — 30 g N-(p-Acetamidophenylsulfonyl)-S-äthylpseudothioharnstoff u. 200 g verd. NH_3 -Lsg. erhitzt man zum Sieden. Mercaptan wird frei, u. man erhält eine klare Lsg., aus der sich beim Abkühlen kryst. (p-Acetamidophenylsulfonyl)-guanidin (I) abscheidet. I wird in (p-Aminophenylsulfonyl)-guanidin, F. 187,5—189,5°, umgewandelt. (E. P. 576 222, ausg. 25/3. 1946.) 813.4807

* **Ward, Blenkinsop & Co., Ltd.,** übert. von Alan A. Goldberg und Harold S. Turner, *Aminoalkyljodarylketone.* Ein Alkylarylketon, das einen Aminosubstituenten in der Alkylgruppe u. einen oder mehr Jodsubstituenten in der Arylgruppe besitzt, erhält man durch Behandeln eines monohalogenierten Alkyljodarylketons der allg. Zus. $RCOX$, worin R eine jodierte Arylgruppe u. X eine monohalogenierte Alkylgruppe bedeutet, mit NH_3 oder einem prim. oder sek. Amin. Die Rk. wird durch Erhitzen der Umsetzungsteilnehmer in einem inerten Lösungsm., z. B. C_6H_6 u. $C_6H_5CH_3$, durchgeführt. So erhält man α -Diäthylamino-p-jodacetophenon-HCl, farblose Tafeln, F. 198—200°. Die Ketone sind von pharmakol. Wert; sie sind z. B. gegen Tuberkeln wirksam. (E. P. 576 848, ausg. 23/4. 1946.) 813.4807

Laboratoires Français de Chimiothérapie, Frankreich, Wasserlösliche Derivate alkylierter 1.4-Naphthohydrochinone, die die antihämorrhag. Wrkg. des Vitamins K aufweisen, erhält man durch Einwirkenlassen von Sulfobenzoesäureanhydrid, seinen höheren Homologen oder seinen Deriv. auf in 2-Stellung alkylierte 1.4-Naphthohydrochinone. — Man löst 25 (g) 2-Methyl-1.4-naphthohydrochinon bei gewöhnlicher Temp. in 150 ccm Chlf., versetzt mit 61 o-Sulfobenzoesäureanhydrid (2 Mol + 15% Überschub) u. dann allmählich unter Rühren u. Kühlen mit 37 Triäthylamin (2 Mol + 25% Überschub). Man läßt 3 Stdn. unter Rückfluß sd. u. extrahiert das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten mit 150 ccm u. dann noch 2 mal mit je 100 ccm Wasser. Die wss. Schichten trennt man ab, behandelt sie mit Tierkohle, filtriert u. versetzt mit 28 ccm 10 n NaOH. Man konz. im Vakuum bei 50° auf ein Vol. von ca. 200 ccm, fällt das Na-Salz durch Zugabe von 400—500 ccm gesätt. NaCl-Lsg., saugt ab, wäscht zuerst mit gesätt. NaCl-Lsg., dann mit einer konz. Na-Acetat-Lsg. u. schließlich mit wenig C_2H_5OH . Man kryst. aus A. um, filtriert, wäscht mit wenig A. u. erhält in 80% ig. Ausbeute das *dibenzoyl-2-methyl-1.4-naphthohydrochinon-o-o'-disulfonsaure Na* der Zus. I. (F. P. 908 064 vom 2/12. 1944, ausg. 29/3. 1946.) 813.4807



* **I/S Solusol, Schwefelsäureester von Polysacchariden.** Man verestert Polysaccharide mit $ClSO_3H$ oder SO_3 in Ggw. von tert. Aminen bei einer Temp. über 100°, löst die Ester in konz. Alkalisalzlsgg. u. trennt sie durch Fällung mit A. ab. Das Erhitzen während der

Veresterung wird so lange durchgeführt, bis die Ester in den Salzsgg. vollständig lösl. sind. — Man erhitzt Cellulose mit ClSO_3H u. Pyridin bis 100° , löst den Ester in W., neutralisiert mit NaOH, gibt gesätt. NaCl-Lsg. hinzu, filtriert etwa vorhandene unlösl. Stoffe ab u. fällt dann den Ester mit A. aus. In weiteren Beispielen wird die Veresterung von Cellulose in Ggw. von 2-Picolin bei 120° sowie von Kartoffelstärke ebenfalls in 2-Picolin bei 120° beschrieben. Die Prodd. sind verhältnismäßig ungiftig u. dienen dazu, das *Koagulieren von Blut zu verzögern.* (Dän. P. 65 269, ausg. 30/12. 1946.) 813.4813

Hans Becker, Deutschland, *Zahnpasta*. Das Präp. besteht aus einer 7,5—10% ig. wss. Lsg. von *Methyl-, Dimethyl- oder Äthylcellulose* oder einem Gemisch von 2 oder 3 dieser Verbb. ohne jeden Zusatz der üblichen Scheuermittel für mechan. Zahnreinigung. Der pH -Wert der Lsg. wird mit *Wein-, Citronen-* oder einer anderen unschädlichen *Säure* auf 6,2—6,4 eingestellt. Die Mischung soll eine selektive Wrkg. auf die Mundbakterien ausüben insofern, als sie nur die schädlichen adsorbiert u. die für die Einleitung der Verdauung nützlichen nicht, da diese viel kleiner sind als die ersteren. Man löst z. B. in 92,5 Liter dest. oder abgekochtem W. 7,5 kg Methylcellulose, gegebenenfalls gemischt mit Dimethyl- u./oder Äthylcellulose u. gibt 90 g Citronensäure zu. Zur Aromatisierung des Prod. können noch 275 g *Citronenöl* u. 325 g einer alkohol. *Menthollsg.* zugesetzt werden, außerdem ein unschädlicher Farbstoff. (F. P. 900 123 vom 25/11. 1943, ausg. 20/6. 1945. D. Prior. 23/12. 1941.) 805.4823

Laboratoires Aubert & Co., Frankreich, *Zahnpflegemittel*. Wss. Lsgg., Pasten u. Seifen für die Mund- u. Zahnpflege erhalten als Antisepticum u. als Geschmackskorrigens einen Zusatz von *Hexamethylentetramin*. Eine erfindungsgemäße Zahnpasta enthält z. B. 33% CaCO_3 , 12% koll. Ton, 5% Carrageenmooslg. (1% ig.), 5% Hexamethylentetramin u. etwas Farbstoff u. Pfefferminzöl; eine ebensolche Zahnseife: 55% CaCO_3 , 40% Seife, 5% Hexamethylentetramin, Farbstoff u. Pfefferminzöl; ein entsprechendes Mundwasser 85% A., 15% Hexamethylentetramin u. etwas Parfüm. (F. P. 904 075 vom 16/12. 1943, ausg. 25/10. 1945.) 805.4823

G. Analyse. Laboratorium.

Fred L. Greenwood, *Ozonisator zur Erzeugung einer konstanten Menge Ozon*. Es wird ein Ozonisator beschrieben u. durch eine Zeichnung erläutert, der im wesentlichen dem von SMITH (vgl. J. Amer. chem. Soc. 47. [1925.] 1844) vorgeschlagenen App., jedoch unter Verwendung der von SMITH u. ULLYOT (vgl. J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 4327) beschriebenen BERTHELOTschen Röhren entspricht. Durch Wasserkühlung der BERTHELOTschen Röhren u. Beibehaltung einer konstanten Spannung an der prim. Seite des Transformators u. eines konstanten Sauerstoffstroms kann die Ozonerzeugung mindestens 12 Stdn. lang bis 0,1 Vol.-% konstant gehalten werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 446—47. 20/7. 1945. St. Paul, Univ. of Minnesota.) 140.5048

Harry P. Gregor und **Karl Soliner**, *Verbesserte Verfahren zur Herstellung elektropositiver selektiv durchlässiger Protein-Kolloidum-Membranen*. Das von CARR, GREGOR u. SOLNER früher beschriebene Verf. zur Herst. elektropositiver, selektiv durchlässiger Protein-Kolloidum-Membranen, die mit großer Durchlässigkeit hohe Trennschärfe für Ionen über einen weiten Konzentrationsbereich vereinen, wird verbessert. Unter sorgfältig eingehaltenen Bedingungen werden Kolloidum-Membranen mit 3fachem Auftrag u. hoher Porosität außen auf rotierende Reagensgläser gegossen u. noch auf letzteren belassen, 48 Stdn. mit einer 2% ig. mit Borax auf pH 10,9 gepufferten Protaminlg. behandelt. Nach gründlichem Auswaschen werden die Membranen bei definierter relativer Feuchtigkeit getrocknet, mehrere Stdn. gewässert u. von den Röhren entfernt. Obwohl die so erhaltenen Membranen wegen ihres niedrigen OHMSchen Widerstandes gewisse Vorzüge besitzen, ist es meistens erforderlich, nochmals unter kontrollierter relativer Feuchtigkeit ungespannt zu trocknen, wobei die Membran merklich schrumpft, aber ihre Selektivität für Ionen verbessert. Durch Änderung der Herstellungsbedingungen lassen sich so verschied. Typen selektiv-permeabler Protamin-Kolloidum-Membranen mit reproduzierbaren Eigg. erhalten. Das charakterist. Konzentrationspotential, gemessen an 0,1:0,01 mol. KCl-Lsgg. beträgt bei den stärker getrockneten Membranen gleichmäßig $53,0 \pm 0,20$ Millivolt. Das Bi-Ionenpotential der Konzentrationskette 0,1 mol. KCl — 0,1 mol. K-Acetat erreicht einen durchschnittlichen Höchstwert von — 36 Millivolt, u. der OHMSche Widerstand dieser Membran in 0,1 mol. KCl läßt sich auf beliebige Weise oberhalb $0,5 \Omega/100 \text{ cm}^2$ einstellen. Außer diesen Eigg. wird die Geschwindigkeit des Anionenaustausches durch derartige Protamin-Kolloidum-Membranen tabellar. zusammengestellt. (J. physic. Chem. 50. 88—96. März 1946. Minneapolis, Minn., Univ.) 116.5054

J. C. M. Brentano, *Die Messung photographischer Schwärzung durch Röntgenstrahlenstreuung*. Zur Messung der auf eine Fläche auffallenden Gesamtstrahlung von ungleichmäßiger Verteilung der Strahlungsdichte mittels Absorptionsdensitometrie muß man punktweise ausmessen u. mit Hilfe der Schwärzungskurve auswerten. Direkte Proportionalität mit der Gesamtstrahlungsleistung erhält man unter Verwendung der Streuung von Röntgenstrahlung an den Silberkörnern. Auf diese Weise lassen sich gewisse Einschränkungen vermeiden u. höhere Schwärzungen auswerten. (Physic. Rev. [2] 63. 64—65. 1/15.1. 1943. Northwestern Univ.) 194.5064

J. C. M. Brentano, *Die Intensitätsvergleichende Auswertung von Röntgenstrahl-Pulveraufnahmen*. Diskussion von Methoden zur Best. der Gesamtintensität einzelner Interferenzlinien. Die typ. Intensitätsverteilung in der einzelnen Linie weist ein scharfes, hohes Maximum mit weitauslaufendem Fuß der Linie auf. Die umständliche „Punkt-für-Punkt“-Best. der Gesamtintensität durch Absorptionsmikrodensitometrie der Filmschwärzung kann ersetzt werden 1. durch Messung der Röntgenstrahlenbelichtung mittels der Intensität der 111-Reflexion des im Photodiagramm enthaltenen Silbers, für nicht zu große Schwärzungen ist dieses proportional der Belichtung; 2. durch Absorptionsdensitometrie der gemittelten Schwärzung in einer einzigen Messung, wenn die Schwärzungsstelle mit passender Geschwindigkeit weitergerückt wird; 3. durch Absorptionsmikrodensitometrie „Punkt-für-Punkt“ unter Verwendung eines geeichten Graukeils, wodurch die Ausmessung erheblich beschleunigt werden kann. — Zur Best. des Mengenverhältnisses in Mischpulvern kann die relative Schwärzung der Linien verwendet werden, die nicht durch die Anwesenheit des Mischpartners beeinflusst werden. Sie können an der Proportionalität ihrer Schwärzung im Vgl. mit entsprechenden Aufnahmen an der reinen Konstituente erkannt werden, wenn die Präpp. dünn genug sind, daß keine merkliche Absorption eintritt. (Physic. Rev. [2] 67. 197. 1/15. 3. 1945.) 110.5064

C. D. Moriarty, *Metallschrot als Abschirmmittel bei Röntgenaufnahmen von Eisenkörpern*. Das bekannte Verf., kontrastreiche, von Überstrahlungen freie Röntgenaufnahmen von unregelmäßig geformten Eisenkörpern, wie Rundeisenstäben, Werkzeugen u. ähnlichem, durch Einbetten dieser Körper in eine gesätt. Lsg. von Bleiacetat oder Bedecken mit einem Spezialkit zu erzielen, kann noch wesentlich verbessert werden, wenn zum Einbetten ein Material verwendet wird, dessen lineares Strahlungsabsorptionsvermögen nur wenig geringer als das von Eisen ist. Hierzu eignet sich, wie theoret. abgeleitet u. experimentell belegt wird, bes. gut feines Metallkugelschrot, bes. Eisenschrot mit Kugeldurchmessern von ca. 0,015 in. (entsprechend 70-Maschen-Sieb) u. noch besser Kupferschrot. — 7 Abbildungen. 8 Literaturstellen. (Gen. electr. Rev. 42. 109—13. März 1939. Schenectady Works Labor., General Electric Comp.) 122.5064

P. Urech und R. Sulzberger, *Kompensationspotentiometer mit Kathodenstrahlindikator*. Als Indicatorinstrument für die potentiometr. Maßanalyse wird ein neuer App. beschrieben, welcher ein Röhrenvoltmeter mit Kathodenstrahlindikator besitzt. Dieser App. besitzt gegenüber den bis jetzt gebräuchlichen wesentliche Vorteile bes. bzgl. der Betriebssicherheit. (Helv. chim. Acta 28. 752—56. 15/6. 1945. Aluminium Ind. A. G.) 338.5066

J. F. Vincent und K. E. Bristol, *Gleichgewichtsfeuchtigkeitsmessung*. Mit einer einfachen, leicht herstellbaren manometr. Vorr. (Abb.) kann man die Best. durchführen. Sie beruht auf dem Messen des ausgeübten Druckes vor u. nach dem Ausfrieren der Dampf Feuchtigkeit, wodurch Fehlerquellen durch adsorbierte Gase vermieden werden. Ein Kurvenbild u. 2 Tabellen zeigen die Ergebnisse der schnell u. einfach u. daher bes. für Betriebskontrollen geeigneten Untersuchungsmeth. auf. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 465—66. 20/7. 1945. Akron, O., Goodyear Tire and Rubber Co., Res. Laborr.) 140.5074

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

G. Schwarzenbach, *Neue Methoden der Bestimmung gewisser metallischer Kationen*. In der kurzen Mitt. wird die Meth., die sich auf die Eigg. von $N(CH_2COOH)_3$ (I), $C_4H_9O_3N_2-N(CH_2COOH)_2$ (II) u. $(HOOCCH_2)_2N-CH_2CH_2-N(CH_2COOH)_2$ (III) gründen, skizziert. Diese Säuren bilden mit der Mehrzahl der metall. Kationen, sogar mit den Erdalkalien, mit Li u. Na stabile Komplexe, die zur volumetr. Best. dieser Metalle benutzt werden können. Folgende Kationen können mit dieser Meth. bestimmt werden: Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Hg, Cd, Cu, Fe, Co, Ni, Mn u. Ce. Komplexe des Co^{+++} von III bilden mit K⁻-Ionen unlösl. Ndd., was zu einer gravimetr., volumetr. oder colorimetr. Bestimmungsmeth. des K benutzt werden kann. (Helv. chim. Acta 29. 1338. 1/8. 1946. Zürich, Univ., Chem. Inst.) 286.5160

Wayne Scanlon, *Eine quantitative Methode zur spektralanalytischen Bestimmung von Kalium-Natrium in Lösung*, Lsgg., die 10—200 mg K-Na in 100 ccm H₂O enthalten, können quantitativ bestimmt werden, indem man eine bekannte Menge der Lsg. (mindestens 1 ccm) in eine Flamme versprüht, so daß die Na-Resonanzlinien 5890 u. 5895 Å u. die K-Resonanzlinien 7664 u. 7699 Å erregt werden, die sich durch entsprechende Filter leicht einzeln auffangen u. mit Hilfe von gelb- bzw. rot empfindlichen Photozellen quantitativ messen lassen. Genauigkeit ca. 3—5%. (Physic. Rev. [2] 69. 52—53. 1/15. 1. 1946. Purdue Univ.) 296.5167

Christina C. Miller, *Qualitative Halbmikroanalyse mit Bezug auf das System von Noyes und Bray: Teilanalyse der kombinierten Gruppen des Nickels, Zirkoniums und der seltenen Erden*. In Fortsetzung früherer Arbeiten (vgl. C. 1943. II. 1913) beschreibt Vf. eine weitere Anwendung der halbmikroanalyt. Meth. auf den Nachw. von Mn, Co, Ni, Zn, Ti, Zr, In u. Sc in einem Gemisch, das alle wichtigen Metalle enthält, die im Schema von NOYES u. BRAY zu den Gruppen des Ni, Zr u. der seltenen Erden gehören. Die hier untersuchten Mischungen enthielten Mn, Co oder Ni in einer Menge von 0,25—50 mg, Ti, Zr, In oder Sc in einer Menge von 0,25—10 mg u. geringe Mengen Zn (0,25 mg) in Lsgg., die maximal 50 mg der Metalle enthielten. Der maximale Geh. eines Metalls der Gruppe der seltenen Erden betrug 10 mg. Das Lösungsgemisch der Chloride u. Nitrate der verschied. Metalle wurde grade bis zur Trockne eingedampft u. mit 1 ccm 6n HCl aufgenommen. In einzelnen Anteilen dieser Lsg. wurde Co mit NH₄SCN u. Extraktion mit n-Butylacetat, Mn mit KJ₂O₈, Ni mit Dimethylglyoxim, Ti mit Chromotropsäure u. Zr mit p-Oxyphenylarsensäure nachgewiesen. In einem weiteren Anteil der Ausgangslsg. wurde Zn von Co u. mehr als 1 mg Ni abgetrennt u. anschließend mit CuSO₄ u. Ammonium-Quecksilber-rhodanid der Nachw. für Zn ausgeführt. Endlich wurden in einer 7. Probe der Gesamtlsg. In u. Sc von den übrigen Metallen als In(OH)₃ u. Sc(OH)₃ getrennt u. wieder in 0,5 ccm 2n Essigsäure gelöst. In wurde mit H₂S als Sulfid gefällt u. mit Alizarin nachgewiesen. Der Nachw. auf Sc wurde mit Alizarin S oder Morin ausgeführt. (J. chem. Soc. [London] 1947. 1347—50. Okt. 1946. Edinburgh, 9, Univ.) 258.5232

Herman Yagoda, *Die Lokalisierung von Uran- und Thoriummineralen auf dem An-schliff*. 1. Mitt. *Das α-Strahlen-Emissionsbild*. Die umfangreiche Gruppe der Uran- u. Thoriumminerale läßt sich nach der Intensität ihrer α-Strahlung in 7 Gruppen gliedern. (EASTMAN-α-Teilchen-Platte, D—19, Schichtdicke 50 μ, Temperatur 32° C.) Licht-unempfindliche photograph. Emulsionen werden in ihrem Verh. gegen β-γ-Strahlen, sichtbares u. ultraviolettes Licht u. die im Anschliff vorhandenen Sulfide geprüft. In der Emulsion entstehen verschied. starke Schwärzungen im direkten Kontakt mit dem Anschliff, die bis 200fach vergrößert u. für die Mineralbest. verwendet werden. Die Schwärzung ist der Anzahl von α-Teilchen pro Sek. proportional, die pro Flächeneinheit ausgeschiedt werden. $P_{\alpha} = \psi (30,1 U + 13,7 Th)$ ψ -Permeabilität des Minerals für α-Strahlung, U-, Th-Menge pro Gramm des Minerals. Die Messung der Strahlung erfolgt nach der Meth. von GOLDSCHMIDT (1908) u. MCCOY und ROSS (1906) an Vergleichs-präparaten. Gruppe A: $P_{\alpha} = 338—244$ Uraninit, Pechblende massiv u. a. Gruppe B: $P_{\alpha} = 223—149$ Gummit, Pechblende in Kiesel oder Ton u. a. Gruppe C: $P_{\alpha} = 148—100$ Torbernit, Autunit, Uranophan u. a. Carnotit, Pechblende dispergiert in sauren Gesteinen u. a. Gruppe D: $P_{\alpha} = 99—50$ Uranothorit, Betafit u. a. Gruppe E: $P_{\alpha} = 49—16$ Thorit, Samarskit, Eu xenit, Polykras, Fergusonit u. a. Gruppe F: $P_{\alpha} = 16—5$ Cyrtolit, Priorit, Monazit, Mikrolit, Fergusonit, Xenotim u. a. Gruppe G: $P_{\alpha} = 4—0$ Microlit, Cyrtolit, Priorit, Ortheit, Zirkon, Sphen u. a. — 96 Literaturzitate. 13 Figuren. (Amer. Mineralogist. 31. 87—124. März/April 1946.) 231.5290

A. F. Turner, J. R. Benford und W. J. McLean, *Ein Kompensator für polarisiertes Licht von opaken Mineralien*. Der von BEREK (1937) entwickelte Kompensator zur quantitativen Messung polarisierten Lichtes von Erzmineralen im Auflichtmikroskop ist nur für Halbaperturbeleuchtung brauchbar. Der hier beschriebene Kompensator wurde für das in Amerika durch FOSTER (1938) eingeführte Vollapertursyst. mit Calcitprisma gebaut. Der Kompensator enthält 2 MeBelemente: eine Glimmerplatte zur Kompensation der ellipt. Polarisation u. einen geeigneten Film zur Kompensation der Rotation. Die Wrkg. beider Elemente wird auf der Poincaré-Kugel veranschaulicht. Messungen an einachsigen Mineralen werden mit BEREKS „charakterist. Winkel“ τ verglichen, der nahezu konstant ist. Die Art der Oberflächenbehandlung ist von großem Einfluß. Ein- u. zweiachsige Minerale sind auf diese Weise gut zu unterscheiden. Das Instrument wird wie das BEREKSsche die künftige Erzmikroskopie wesentlich erleichtern und quantitative Unterlagen zur Best. opaker Minerale schaffen. (Econ. Geol. 40. 18—33. Jan./Febr. 1945.) 231.5290

b) Organische Verbindungen.

Adrien S. Dubois, *Argentometrische Bestimmung hochmolekularer quaternärer Ammoniumhalogenide*. Die argentometr. Cl⁻- oder Br⁻-Best. unter Verwendung der von FAJANS angegebenen Adsorptionsindikatoren Eosin u. Dichlorfluorescein in 25—50% ig. wss. Isopropanollsg. wurde mit der N-Best. nach KJELDAHL bei folgenden Netzmitteln verglichen u. als empfehlenswertes Analysenverf. erkannt: *p*-Diisobutylphenoxy-äthoxyäthyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid-monohydrat, Cetyltrimethylammoniumbromid, Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid (Roccal), substituierte Alkyldimethylbenzylammoniumchloride (Tetrosan) u. *9*-Octadecenyläthylammoniumbromid (Onyxide). (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 744—45. Nov. 1945. Jersey City, N. J.) 116.5402

H. A. Laitinen, A. S. O'Brien und J. S. Nelson, *Molekulargewicht und Mercaptangehalt in Gemischen primärer Mercaptane*. Der Geh. an Mercaptan-S in einem Gemisch prim. Mercaptane wird durch amperometr. Titration mit alkoh. AgNO₃-Lsg. bestimmt u. außerdem das Gewicht (*W*) des bei der Titration gebildeten Silbermercaptids ermittelt; dabei wird der Nd. zweckmäßig nicht durch Filtrieren, sondern durch wiederholtes Zentrifugieren u. Auswaschen abgetrennt u. bei höchstens 70° getrocknet. Aus den verbrauchten cem (*A*) an *N* n. AgNO₃-Lsg. u. einer Einwaage (*S*) errechnet sich dann das mittlere Mol.-Gew. (*M*) nach $M = 1000 W/A \cdot N - 106,9$ u. der %-Geh. $R \cdot S/H = A \cdot N \cdot M/S \cdot 1/10$. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 471—72. 16/8. 1946. Urbana, Ill., Univ.) 116.5410

John D. Roberts und Charlotte Green, *Trennung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone durch chromatographische Adsorption*. Das Verf. der chromatograph. Trennung von Carbonylverb. über deren 2,4-Dinitrophenylhydrazone wurde auf niedrigmol. aliph. Verb. übertragen. Sie wurden aus Lsgg. in Benzol-Ligroin (Kp. 60—90°) (1:2) an Kieselsäure-Super-Cel (2:1) adsorbiert u. mit 4% Ae. enthaltendem Ligroin (Kp. 60—90°) entwickelt. Adsorption erfolgte in der Reihe: *Acetaldehyd, Aceton, Propionaldehyd, Methyläthylketon*. Nur Aceton u. Propionaldehyd waren auf diesem Wege nicht voneinander zu trennen. Die Bestandteile aller anderen Mischungen waren unter sich u. von überschüssigem, stark adsorbiertem 2,4-Dinitrophenylhydrazin trennbar. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 335. Mai 1946. Los Angeles, Calif., Univ.) 129.5421

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Einhart Kawerau, *Biochemische Analyse mit dem Spekker-Absorptiometer*. I. Mitt. *Bestimmung von Harnstoff, Citrullin, Allantoin und verwandten Carbamidverbindungen*. Vf. beschreibt eine einfache, direkte, auf der Carbamid-Diacetyl-Rk. nach FEARON beruhende colorimetr. Meth. zur Best. von Harnstoff u. a. verwandten Carbamidverb. (Methylharnstoff, Citrullin, Allantoin, Arginin). Für die Best. wurde ein photometr. SPEKKER-Absorptiometer benutzt. (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. [N. S.] 24. 63—70. Juni 1946. Dublin, Trinity Coll., Dep. of Biochem.) 276.5666

Douglas A. MacFadyen, *Bestimmung des aus α -Aminosäuren entwickelten Ammoniaks durch Ninhydrin*. Vf. gibt zur Best. von NH₃ aus α -Aminosäuren eine Meth. mittels Ninhydrin in kochenden wss. Lsgg. bei pH 2,5. Sie stellt eine Vereinigung der Rkk. von VAN SLYKE u. Mitarbeitern (C. 1943. I. 2520) dar in Verb. mit der Gasbestimmungsmeth. nach VAN SLYKE u. CULLEN (J. biol. Chemistry 24. [1916.] 117). Die Ausbeuten an NH₃ sind konstant, mit Ausnahme von Glycin u. Alanin, die nur 0,86 bzw. 0,90 Mol NH₃ ergeben, während Tryptophan einer anomalen Rk. unterliegt u. nur 0,34 Mol NH₃ ergibt. Unter den beschriebenen Bedingungen ergeben β -Alanin u. α -Glucosamin keine Rk., ebenso wie Harnstoff. (J. biol. Chemistry 153. 507—13. Mai 1944. New York, Rockefeller Inst. for. Med. Res., Hosp.) 160.5666

W. C. Hess und M. X. Sullivan, *Bestimmung von Tryptophan, Phenylalanin und Methionin (Schnellmethode)*. Man erhält prakt. die gleichen Tryptophanwerte, ob man die Analyse am alkal. Hydrolysat (2 Stdn. mit 5n NaOH bei 110° im geschlossenen Rohr) oder nach HESS u. SULLIVAN (Arch. Biochemistry 5. [1944.] 165) am ursprünglichen Protein vornimmt. Ebenso sind die Werte für den Geh. an Phenylalanin bei Globulin aus Kürbissamen u. bei Casein die gleichen wie die nach derselben Meth. früher erhaltenen. Der Methioningeh. des Caseins ist der gleiche wie nach der Hydrolyse mit 20% HCl, während der Wert für Kürbissamenglobulin nur wenig höher ist. Die alkal. Hydrolyse erlaubt eine rasche Best. dieser 3 wesentlichen Aminosäuren im gleichen Hydrolysatansatz u. soll zusammen mit einer getrennten Cystinbest. auf andere reine Proteine angewendet werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 717. Nov. 1945. Washington, Georgetown Univ.) 116.5692

K. Schmid, *Zur stufenphotometrischen Bestimmung des Histidins*. Histidin wird in den Arbeiten von EDLBACHER nicht mehr mit der nichtspezif. Meth. von EDLBACHER

(C. 1942. I. 1145) bestimmt, sondern nach KNOOP bzw. KAPPELLER-ADLER (Biochem. Z. 264. [1933.] 131) durch Bromieren. Hierbei wird Br bis zur Blaufärbung von Jodkaliumstärkepapiert zugesetzt u. der entstehende gelbe Farbstoff im $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Gemisch entwickelt u. stufenphotometr. gemessen. Es wird jetzt empfohlen, die Bromierung bei bestimmter Acidität mit überschüssiger Säure vorzunehmen u. das überschüssige Br nach CONRAD u. BERG durch arsenige Säure zu entfernen. Der Harn wird vorher stark verdünnt. (Helv. chim. Acta 29. 226—28. 1/2. 1946. Basel, Univ.) 256.5692

- I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, Polarography. Polarographic Analysis and Voltametry Amperometric Titrations. New York: Interscience Pub. 1941. (510 S. m. 141 Fig.) \$ 6.—
 I. M. Kolthoff and E. B. Sandell, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. New York: Macmillan Co. 1943. (794 S.) \$ 4.50.
 I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, Volumetric Analysis. 2nd ed. Vol. I: Theoretical Fundamentals. New York: Interscience Pub. 1942. (XV + 309 S. m. Abb.) \$ 4.50.
 Harold H. Strain, Chromatographic Adsorption Analysis. New York: Interscience Pub. 1942. (222 S. m. Fig.) \$ 3.75.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

F. J. Myers, *Ionenaustauschharze*. Entionisierungsverf. werden neben der Wasserentsalzung auch für andere Zwecke angewandt. Die Beseitigung der die Krystallisation störenden Salze aus Zuckersaft hat sich bei Verss. in halbtchn. Maßstab bewährt. Aus geklärten 0,25—0,3%ig. Auszügen von Weinrückständen wird Weinsäure erst durch Filtrung über einen H-Austauscher freigemacht, anschließend in einem OH-Austauscher gebunden, daraus mit Sodalsg. ausgezogen u. die 12—15fach konz. Lsg. durch Kalk gefällt. Synthet. Formaldehyd wird durch Filtrung über einen Anionenaustauscher von Ameisensäure befreit. Weitere Erfolg versprechende Anwendungen: Wiedergewinnung von Cu aus Messingbeizereiabwässern, Ausscheidung von Fe aus Aluminiumsulfat, Herst. von Arginin, Histidin, Lysin. Auch in nichtwss. Lösungsmitteln scheinen Austauschchrkk. möglich zu sein, sofern geringe Mengen W. vorhanden sind. (Chem. Trade J. chem. Engr. 113. 316. 318. 1/10. 1943. Philadelphia, Resinous Products and Chemical Co.) 230.5828

Auergesellschaft A.-G., Berlin, *Gasfilter*. Filter aus Fasermaterial, die in Gasen suspendierte feste Stoffe absorbieren sollen, werden so hergestellt, daß das Fasermaterial nicht im ganzen u. auf einmal in das Absorptionsgefäß eingefüllt wird, sondern daß man aus dem Material zuerst mehrere locker zusammengepreßte Schichten anfertigt u. diese in den Behälter einlegt. Auf diese Weise erzielt man eine absol. gleichmäßige Füllung u. vermeidet Randzonen geringerer Dichte, wie sie bei Einfüllung der gesamten Fasermasse durch Luftdruck nach dem bisherigen Verf. leicht entstehen. (F. P. 890 270 vom 20/1. 1943, ausg. 3/2. 1944. D. Prior. 28/1. 1942.) 805.5831

Auergesellschaft A.-G., Berlin, *Staubfilter*. In Staubfiltern, in denen der Filterkörper in der Hauptsache aus Kohle, Linters u. Asbestfasern besteht, kann unter Erhöhung ihrer Wirksamkeit ein Teil der letzteren durch scharf getrocknete u. gemahlene *Coniferennadeln* ersetzt werden. Die Nadeln werden hierzu in einer „ALPINA“-Vorr. auf eine Teilchengröße von weniger als 0,2 mm zermahlen u. dann dem Fasermaterial zugesetzt. Eine geeignete Mischung besteht z. B. aus 40 g Filterkohle, 23 g Linters, 0,3 g Asbestfasern u. 0,3 g pulverisierten Coniferennadeln. (F. P. 894 061 vom 16/4. 1943, ausg. 13/12. 1944. D. Prior. 23/5. 1942.) 805.5831

Zschokewerke Akt.-Ges., Deutschland, *Gasreinigung durch elektrische Staubfilter*. Die Gase werden während der ganzen Dauer ihres Aufenthalts in der Filterkammer ohne Berücksichtigung ihrer Temp. in feuchtigkeitsgesätt. Zustände gehalten, wodurch eine vollständigere Entstaubung erreicht wird als mit der üblichen Anfeuchtung. Zunächst werden sie dem Filterraum in erwärmtem, feuchtigkeitsungesätt. Zustände zugeführt, im Innern durch Einleiten von Dampf mit W. gesätt., dann durch Einspritzen von kaltem W. allmählich wieder abgekühlt, wodurch gleichzeitig eine Kondensation des mitgeführten Dampfes stattfindet sowie eine Niederschlagung des Staubes, der die Kondensationskerne für den Wasserdampf liefert. Beschreibung der App.— 3 Abbildungen. (F. P. 904 334 vom 17/5. 1944, ausg. 2/11. 1945. D. Prior. 12/11. 1943.) 805.5847

Gewerkschaft Keramchemie-Berggarten, Deutschland, *Berieselungsturm zum Waschen von Gasen*, bestehend aus einem nach unten erweiterten Kegeltumpf mit einer Neigung der Kegelfläche von 75—85°. Die Bodenfläche besteht aus einem nach unten ausgebauchten Konkavsiebboden. Der Turm ist mit Füllkörpern beschiekt. Durch diese Anordnung

wird eine gleichmäßige Verteilung der Rieselfl. über die ganze Turmfläche u. -füllung erreicht. — Zeichnung. (F. P. 899 222 vom 28/10. 1943, ausg. 24/5. 1945. D. Prior. 12/8. 1942.) 808.5847

Robert Eck, Frankreich, Trocknung von Gasen. Zur Kondensation des Wasserdampfes in Gasen vor ihrem Einleiten in Reaktionskammern werden die Gase zuvor durch einen kleinen Kühllapp. geleitet, der mit W. beschickt wird, dessen Temp. niedriger als die des Reaktionsraumes ist. Bei Knappheit an W. oder genügend kaltem W. verwendet man dazu Rippenrohre, die von außen mit W. besprüht werden. Das Verf. wird bes. zur Trocknung von SO₂ angewandt, das zum Bleichen von Wolle dient. (F. P. 915 676 vom 28/5. 1945, ausg. 14/11. 1946.) 805.5847

* **Standard Oil Development Co.,** übert. von: **Gilbert D. Dill, Extraktionsverfahren und -apparat.** Die Extraktionsfl. passiert das zu behandelnde Material in einem aufwärts gerichteten Strome, der in mehreren voneinander scharf getrennten Zonen sich entweder mit hoher Geschwindigkeit u. geringem Druck oder mit geringer Geschwindigkeit u. hohem Druck vorwärtsbewegt. (Can. P. 428 027, ausg. 5/6. 1945.) 805.5861

Gesellschaft für Lindes Eismaschinen Akt.-Ges. und Georg Alexander Krause, Deutschland, Verfahren und Vorrichtung zum Konzentrieren von Lösungen gelöster Substanzen durch teilweises Ausfrieren des Lösungsm., z. B. von Eiskrystallen, u. Abscheidung des festen Lösungsmittelprod. aus der konz. Lösung. — An Hand von mehreren Zeichnungen ist die Vorr. u. ihre Wirkungsweise beschrieben. (F. P. 896 062 vom 30/6. 1943, ausg. 12/2. 1945. D. Prior. 21/5. u. 10/6. 1942.) 808.5865

Gulf Research & Development Co., V. St. A., Destillations- und Rektifikationsverfahren. In einer für die Ausführung des Verf. konstruierten Spezialkolonne wird an verschied. Stellen ein Teil der Dämpfe abgezweigt, außerhalb derselben kondensiert u. der Kolonne an bestimmten Stellen wieder zugeführt. Die Stellen, an denen die Dampfenahme u. Wiederrückführung des Kondensats erfolgt, können durch Öffnung u. Schließung von Ventilen beliebig geändert werden. Das Verf. dient hauptsächlich zu einer verfeinerten Temperaturregelung innerhalb der Kolonne. — 7 Abbildungen. (F. P. 916 753 vom 2/11. 1945, ausg. 16/12. 1946. A. Prior. 21/10. 1944.) 805.5865

Distillation Products Inc., V. St. A., Vakuumdestillationsvorrichtung, in welcher das zu destillierende Gut auf eine beheizte, mit großer Geschwindigkeit gedrehte Fläche in dünner Schicht verteilt u. dabei verdampft wird. Dabei wird die zu destillierende Fl. in die Nähe des Mittelpunktes der sich drehenden Scheibe aufgebracht, welche auf die Destillationstemp. erhitzt worden ist. Die in den verschied. Zonen der Verdampfungsoberfläche entwickelten Dämpfe werden getrennt mit wachsender Entfernung vom Rotationszentrum niedergeschlagen u. in getrennten Fraktionen aufgefangen. — 2 Blatt Zeichnungen. (F. P. 904 726 vom 9/5. 1941, ausg. 14/11. 1945. A. Prior. 3/11. 1939.) 808.5865

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Eindampfen von stark schäumenden Lösungen. Lsgg. von stark schäumenden Verbb., z. B. von capillarakt. Stoffen, werden in der Weise konzentriert, daß man sie durch ein langes, enges Rohr leitet, daß von außen so stark geheizt ist, daß die entstehenden Dämpfe bis über ihre Sättigungstemp. erhitzt werden. In diesem Zustande werden sie von dem verflüssigten Destillationsrückstand, z. B. einer höheren aliph. Sulfonsäure, getrennt. Man leitet z. B. durch ein 20 mm weites u. 30 m langes Schlangenrohr, das von außen mit überhitztem Dampf von 15 at Druck auf etwa 180° erhitzt wird, von oben nach unten eine Lsg., die 25—30% Trockensubstanz an Paraffin-Na-Sulfonat u. NaCl enthält. Am Ende der Rohrleitung entweicht dann der Wasserdampf zugleich mit etwaigen Verunreinigungen an KW-stoffen, u. das fl. Sulfonat-NaCl-Gemisch tropft in einen Behälter, in dem es verfestigt wird. Durch Regelung der Zulaufgeschwindigkeit läßt es sich erreichen, daß am Ende der Leitung kein Überschuß an Dampf oder Sulfonat entweicht, d. h. daß das austretende Gemisch dieselbe Zus. wie das eintretende hat. Die Dämpfe können kondensiert oder ins Freie geschickt werden. (F. P. 896 433 vom 16/7. 1943, ausg. 21/2. 1945. D. Prior. 7/5. 1942.) 805.5865

N. V. Vereenigde Stearinekaarsen-Fabrieken Gouda Apollo, Holland, Verfahren und Vorrichtung für die fraktionierte Destillation. Die Dämpfe werden in 2 oder mehreren Stufen zum Teil kondensiert u. das Kondensat mit Dämpfen aus einer anderen Destillationskolonne gemischt, aus denen noch kein Anteil kondensiert ist. Das Gemisch wird dann in eine weitere Destillationskolonne so eingeführt, daß es sich mit der darin befindlichen nichtfraktionierten Fl. nicht mischen kann. Die dazu nötige Vorr. wird an Hand einer Zeichnung ausführlich beschrieben. (F. P. 915 638 vom 9/10. 1945, ausg. 13/11. 1946. Holl. Priorr. 1/3. 1940 u. 11/7. 1944.) 805.5865

Patentverwertungs-Gesellschaft m. b. H. Hermes, Deutschland, Verfahren zur Einleitung chemischer Reaktionen. Zur Einleitung einer Rk. zwischen zwei Stoffen, von denen

der eine oder beide in Form einer chem. Verb. vorliegen u. bei denen die Affinität der beiden Stoffe zueinander geringer ist als die innere Bindung der chem. Verb., setzt man das Gemisch der beiden umzusetzenden Stoffe der Einw. eines elektr. Hochfrequenzfeldes, bes. einem Ultrakurzwellenfeld, aus. Als Beispiel wird die Umsetzung von Al-Pulver u. CCl_4 angeführt, die erst im Bereich eines Hochfrequenzfeldes in Gang kommt u. dann selbständig abläuft, bis alle umsetzbaren Teilchen in Aluminiumchlorid übergeführt worden sind. (F. P. 897 311 vom 18/8. 1943, ausg. 19/3. 1945. D. Prior. 21/3. 1942.) 813.5891

Paul Louis Armand Thiberge, Frankreich, *Reaktionen zwischen miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten*. Zur genauen Regelung der Reaktionszeit u. zur Herbeiführung einer guten Durchmischung in kleinstmöglichen Partikeln werden miteinander nicht mischbare Fl. zunächst getrennt in ein Reaktionsgefäß eingeführt, in dem sie durch eine rotierende Scheibe u. sich darauf bewegende Stahlkugeln dispergiert werden, worauf eine Trennung auf Grund ihrer verschied. DD. erfolgt. Das Verf. wird in einer dazu konstruierten Spezialapp. ausgeführt. — 2 Abbildungen (F. P. 914 289 vom 10/4. 1945, ausg. 3/10. 1946.) 805.5891

Emile Damond, Frankreich, *Reaktionen zwischen festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen*. Das Gemisch wird dem Einfl. eines Vibrators von geeigneter Frequenz u. Stärke ausgesetzt. Dieser ist am oberen Ende einer elast. aufgehängten Achse angebracht, während das untere, in die Fl. eintauchende Ende eine oder mehrere Platten von verschied. Formen u. Größen trägt, deren Ausbldg. sich nach der Art des zu bearbeitenden Reaktionsgemisches richtet. Für flache Gefäße benutzt man z. B. einen Ansatz, der eine nach unten offene flache Glocke bildet. Auch schief zur Achse, unter sich parallele oder nichtparallele Platten können verwendet werden. Weitere Ausführungsformen zeigen die 8 beigegebenen Abbildungen. (F. P. 907 049 vom 30/3. 1944, ausg. 27/2. 1946.) 805.5891

Standard Oil Development Co. (Erfinder: **John M. Chambers, Donald L. Campbell, Homer L. Martin, Charles W. Tryson** und **Eger W. Murphree**), V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung, um ununterbrochenen Kontakt zwischen feinverteilten festen Stoffen und gas- oder dampfförmigen Produkten zu halten*, wobei beide Stoffe in einer Kolonne in innige Berührung kommen u. dabei die festen Stoffe in einen Fließzustand gelangen. Um diesen Zustand zu erreichen, wird das Gas oder der Dampf an mehreren Stellen über die ganze Länge der Kolonne eingeleitet. Der Gasstrom wird mit geregelter Geschwindigkeit hindurchgeleitet. Das die Reaktionskolonne in ununterbrochenem Strom verlassende Gemisch von Gas bzw. Dampf u. festen Stoffen wird getrennt u. die festen Anteile in den oberen Teil der Kolonne zurückgeleitet. Gegebenenfalls wird die Umsetzung noch in einer zweiten Kolonne weitergeführt. Nach dem Verlassen der Reaktionskolonne werden die festen Stoffe zur Regenerierung mit einem Gasstrom zusammengebracht. Diese Arbeitsweise ist zur Durchführung der verschiedensten Rkk. geeignet, wo z. B. gas- u. dampfförmige Stoffe mit festen Katalysatoren in innige Berührung gebracht werden, z. B. beim katalyt. Cracken von KW-stoffen, bei der Oxydation von Gasen mit festen Oxyden, bei der Trennung u. Reinigung von Gasen mit festen Adsorptionsmitteln, wie akt. Kohle u. Oxydgel, bei der selektiven Extraktion von hochsd. KW-stoffen, welche in niedrigsd. KW-stoffen enthalten sind. (F. P. 916 755 vom 2/11. 1945, ausg. 16/12. 1946. A. Prior. 26/9., 28/9., 5/10. u. 27/12. 1940.) 808.5895

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, *Katalysator-Drahtnetz*. Die zur Ausführung von Gasrkk. in senkrechten, röhrenförmigen Druckgefäßen angeordneten ringförmigen Drahtnetze aus katalyt. wirkenden Edelmetallen werden zur Vermeidung des Durchbiegens u. Vibrierens unter Einw. des Gasstroms unterstützt, indem sie in der Mitte mit einem ringförmigen Element von geringem Durchmesser unterlegt werden, von dem aus strahlig nach allen Richtungen gleichmäßig Stäbe bis zur Randfassung des Drahtnetzes ausgehen. Diese Unterstützungsvorr. wird außerdem in einen Stromkreis eingeschaltet, um mit ihrer Hilfe das Drahtnetz elektr. erwär. zu können. (F. P. 890 266 vom 20/1. 1943, ausg. 3/2. 1944. D. Prior. 16/2. 1942.) 805.5895

* **Universal Oil Products Co.**, übert. von: **Glenn M. Webb** und **Marvin A. Smith**, *Katalysator*. Man bereitet Al_2O_3 -Hydrogel, z. B. durch Versetzen einer AlCl_3 -Lsg. mit NH_4OH , suspendiert das gewaschene feuchte Hydrogel in einer Lsg. einer Metallverb., z. B. einer Mo-, Cr- oder V-Verb., die das Metall im Säurerest enthält, u. erhitzt die Suspension, um flüchtige Substanzen zu entfernen u. die katalyt. Eigg. zu entwickeln. (Can. P. 436 278, ausg. 6/8. 1946.) 813.5895

* **Standard Oil Development Co.** und **Conrad Arnold**, *Katalysatoren*. Die katalyt. Wirksamkeit eines auf einen porösen Träger niedergeschlagenen FRIEDEL-CRAFTSschen Metallhalogenidkatalysators wird dadurch erhöht, daß man den Träger oxydiert, indem

man ihn in Ggw. eines oxydierenden Gases so lange zwischen 800 u. 1500° F (427 u. 816° C) erhitzt, bis die niedrige Wertigkeitsstufe der in ihm enthaltenen mehrwertigen Metallverb. in die höchste Wertigkeitsstufe dieser Metalle übergeführt worden ist. (E. P. 570 157, ausg. 25/6. 1945.) 813.5895

* **Universal Oil Products Co., Katalysatorgemische.** Einen Dehydrierungskatalysator stellt man dadurch her, daß man eine Lsg. von $AlCl_3$ mit NH_4OH versetzt, das ausgefallene $Al(OH)_3$ abtrennt u. wäscht, mit dem feuchten $Al(OH)_3$ in W. eine Suspension bildet, diese mit $(NH_4)_2MoO_4$ versetzt, den Hauptteil des W. durch Absaugen entfernt u. den festen Rückstand bei 540—815° calciniert. (E. P. 577 385, ausg. 16/5. 1946.) 813.5895

* **Shell Development Co.,** übert. von: Albert E. Smith und Otto A. Beeck, *Hitzebeständige Katalysatoren* bestehen, gegebenenfalls gemischt mit einem oder mehreren katalyt. Promotoren, aus absorptionsfähigem β -Aluminiumoxyd (I). I wird dadurch hergestellt, daß man γ -Aluminiumoxyd in inniger Berührung mit einer Verb. eines Alkalimetalls, wie K oder Na, wenigstens 3 Stdn. auf 800—1400° erhitzt. (E. P. 572 110, ausg. 24/9. 1945.) 813.5895

Standard Oil Development Co., V. St. A., Regenerierung von Katalysatoren. Die bei der Umlagerung von KW-stoffen entstandenen Ndd. von Koks u. a. C-haltigen Stoffen auf den pulverförmigen Katalysatoren werden durch Verbrennung in einem Luftstrom entfernt. Damit die Temp. hierbei nicht über 621° steigt, wird zur Absorption der überschüssigen Wärme während der Verbrennung in die Regenerationszone W. eingespritzt. In einer besonderen App. wird dies so ausgeführt, daß die Wasserzuführung erst dann erfolgt, wenn die Verbrennung schon eine Zeitlang eingesetzt hat, so daß sich die Regenerationstemp. immer zwischen 537 u. 621° hält. Zur Abkühlung verwendet man am besten Kondenswasser, um einen Ndd. von Salzen auf den Katalysatoren zu vermeiden, oder andere leichtflüchtige, nicht brennbare Flüssigkeiten. (F. P. 914 095 vom 6/9. 1945, ausg. 27/9. 1946. A. Priorr. 1/2. 1944 u. 3/2. 1944.) 805.5895

Maxim Newmark, Illustrated Technical Dictionary. New York: Philosophical Libr. 1944. (352 S. m. Abb.) \$ 5,—

Josephine Perry, The Chemical Industry. New York: Longmans, Green and Co. 1944. (123 S.) \$ 1,75.

Charles Eli Reed, Chemical Engineering. Boston: Bellman Pub. Co. (20 S.) \$ 0,75.

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

T. Bedford, Lungenkrankheiten bei Arbeitern in Kohlengruben: Eine Übersicht. Statist. Auswertung der Häufigkeit von Lungenkrankheiten durch Staubeinatmung bei Bergarbeitern in Abhängigkeit von der Art der Kohle, des Nebengesteins u. der Zus. der Kohlenasche. Schädlich wirken nur Teilchen unter 3—5 μ . Am gefährlichsten scheinen Anthracitgruben zu sein, wegen der relativ höchsten Konz. an Quarz u. Glimmer. Hydrat. Oxyde von Fe u. Al, die die SiO_2 -Löslichkeit herabsetzen, verringern die Schädlichkeit, treten aber nur mit bituminösen Kohlen häufiger auf. Ein Zusammenhang mit der Aschekonz. u. -zus. scheint nicht zu bestehen. Die Stickoxyde der Explosionsschwaden scheinen keinen großen Einfl. zu haben, ebensowenig die Grubentemp. (Fuel Sci. Pract. 22. 129—33. Sept./Okt. 1943.) 124.5910

—, *Das Problem der Be- und Entlüftung von Gießereihallen.* Bes. werden behandelt die Staubentw. beim Gießen u. Ausleeren, das Klima in Gießereibetrieben u. die hygien. Bedeutung der Temp., Luftfeuchtigkeit, Luftzus. u. Luftbewegung. (Gießerei verein. Gießerei-Z. 31. 2—4. Jan. 1944.) 112.5912

R. J. Wey, Rauchgasdichtemessung mittels Photozellen. Schaltpläne u. Beschreibungen einiger auf dem Lichtabsorptionsprinzip beruhender Rauchgasdichte-Meßgeräte mit Selenzellen u. Photozellen für Gleich- u. Wechselstromspeisung bzw. Eigen-EK.-Erzeugung mit Anzeigegerät u. Alarmrelais- u. Registriereinrichtung. Maßnahmen zur Kompensierung von Spannungsschwankungen u. zur Rußbeseitigung. Vgl. mit der Rauchgasdichteskala nach RINGELMANN. — 8 Abbildungen. 8 Literaturstellen. (Electronic Engng. 15. 507—14. 2/5. 1943. Electroflow Meters, Ltd.) 122.5916

Jean Guiraud, Luftreinigung. Zur Entfernung feinverteilter fester oder fl. Verunreinigungen aus der Luft wird diese mittels eines Ventilators abgesaugt u. durch einen horizontalen Wasserschleier getrieben, der in der Absaugleitung durch an sich bekannte Vorr. erzeugt wird. Das W. wird gesammelt u. kann je nach dem Grade seiner Verunreinigungen mehrmals verwendet werden. Das Verf. eignet sich bes. zur Wiedergewinnung von verdunsteten Lösungsmitteln, bes. bei Arbeiten mit Spritzpistolen. (F. P. 915 698 vom 31/5. 1945, ausg. 14/11. 1946.) 805.5917

F. L. Smidth & Co., A. S., Dänemark, Elektrische Luftentstaubung. Die Entfernung des Staubes aus der Luft erfolgt durch ein elektr. Feld, das zwischen Ionisierungsdrähten u. einer platten- oder zylinderförmigen Elektrode erzeugt wird. Um den Staub von den Drähten durch Abklopfen oder andere mechan. Erschütterungen kontinuierlich entfernen zu können, ohne diese zu stark zu beanspruchen, werden diese am unteren Ende mit einer Feder versehen, die sie dauernd stark spannt. (F. P. 914 855 vom 29/8. 1945, ausg. 21/10. 1946. Dän. Prior. 29/8. 1944.) 805.5917

Jacques Harribey, Frankreich, Staubfilter. Das Verf. ist bes. zur Reinigung von Luft geeignet, die Holzstaub enthält. Es besteht darin, daß die verunreinigte Luft nicht, wie bisher üblich, durch eine FL., z. B. W., geleitet wird, sondern nur mit starkem Druck aus einem schräg abgeschnittenen Rohr auf die Wasseroberfläche geblasen wird. Dadurch wird so viel W. versprüht, daß eine bessere Durchmischung von W. u. Luft u. damit eine bessere Staubabsorption als beim einfachen Durchleiten der Luft durch das W. stattfindet. (F. P. 907 264 vom 18/6. 1945, ausg. 7/3. 1946.) 805.5917

III. Elektrotechnik.

F. J. Norton, Organosiliciumüberzüge. Die durch Aufdämpfen von Dimethyldichlor-siloxan in feuchter Luft durch hydrolyt. Umsetzung gebildeten sehr dünnen — in der Größenordnung von 10^{-5} cm — u. sehr fest haftenden Filme aus *Polydimethylsiloxan* (I), von der G. E. als Dry-Film bezeichnet, auf hochfrequenztechn. Steatitkörpern bilden einen vorzüglichen elektr. Oberflächenschutz. Selbst unter Taupunktbedingungen bleibt der Isolationswiderstand auf den mit I behandelten Proben nahezu unverändert hoch, während der von mit Ceresin überzogenen Proben sowie glasierten u. völlig unbehandelten unglasierten (II) in steigendem Maße um viele Zehnerpotenzen absinken. Bei Einbringen in trockene Luft treten außerdem bei der mit I behandelten Probe nach erfolgter Betauung eine wesentliche raschere Abtrocknung u. Isolationsanstieg ein als bei II. Die durch I erzielte Hydrophobie der Keramikoberflächen erwies sich gegen verschied. Umweltsbeeinflussungen (Sonne, Regen, Staub, Wässern u. dgl.) u. hohe Erwärmungen (mehrere Monate auf 300° C) beständig u. stets den anderen Schutzarten überlegen. KW-stoffe u. Alkohole wirken benetzend, auch W. mit herabgesetzter Oberflächenspannung. Doch wird I durch Benetzung mit solchen Lsgg. nicht zerstört oder in der elektr. Wirksamkeit beeinträchtigt, wenn Benetzungsmittel entfernt sind. Nur durch 15%ig. alkoh. KOH oder durch Kochen in W. können die hydrophoben *Siliconschichten* entfernt werden. Die Betriebssicherheit u. die Güte von Hochfrequenzschaltungen unter erschwerten klimat. Bedingungen werden durch Verwendung von I äußerst günstig beeinflusst. (Gen. electr. Rev. 47. 6—15. 1944. Schenectady, N. Y., G. E. Res. Labor.) 300.5976

E. B. Palne und H. A. Brown, Der Einfluß von Änderungen des Luftdruckes und der relativen Feuchtigkeit auf die Corona in gummiisolierten Kabeln. Die Prüflinge (2 kV- u. 5 kV-gummiisolierte Kabel mit u. ohne Litzenhülle) wurden mit einem schmalen Metallstreifen als Kontaktplatte in einer starken, abgeschmolzenen Glasröhre angeordnet, so daß der Luftdruck darin geändert werden konnte. Die Coronaaufgangsspannung nahm ebenso wie die Spannung der voll sichtbaren Corona mit dem Luftdruck im Verhältnis 1,3—1,6 kV je 1 lb. Druckerhöhung zu. Bei verschied. relativen Feuchtigkeiten u. n. Luftdruck durchgeführte Verss. ergaben bei niedriger relativer Feuchtigkeit ein rasches Ansteigen des Coronastromes mit der Spannung. Unterhalb des Coronapunktes war der Leistungsfaktor bei hoher relativer Feuchtigkeit 300% größer als bei niedriger. (Electr. Engng. 60. 25. Jan. 1941.) 122.5978

H. Rothe, Das Verhalten von Elektronenröhren bei hohen Frequenzen. Es wird durch Rechnung nachgewiesen, daß bei hochfrequenzregerten Dioden u. Verstärkeröhren die von den Elektronen beim Übergang von der Kathode zur Anode in allen Elektroden influenzierten Hochfrequenzströme OHmsche Komponenten infolge der endlichen Übergangszeit bekommen. Durch Messungen wird dies bis 300 MHz bestätigt. Bei Röhren mit n. Raumladungssteuerung sind Eingangswiderstand u. Kapazitätsänderung im Betrieb positiv, bei Röhren mit konkav nach unten gekrümmten Charakteristiken hingegen beide negativ, wie Messungen an Dioden u. Hexoden mit Stromverteilungssteuerung bestätigen. Die gefundenen negativen Widerstände können Hochfrequenzschwingungen hervorrufen. — 13 Abb.; 12 Literaturstellen. (Proc. I. R. E. 28. 325—31. Juli 1940. Berlin, Telefunken G. m. b. H.) 122.5988

Zrahia Louis Fassina, Frankreich, Gleichzeitige Darstellung von Metalloxyden bzw. -hydroxyden und Wasserstoffsperoxyd durch Elektrolyse. Aus Lsgg. von Metallsulfaten können elektrolyt. durch Funkenentladung gleichzeitig Metalloxyde bzw. -hydroxyde u.

H₂O₂ erzeugt werden, wenn man mit nicht eingetauchten Graphitelektroden arbeitet u. gegenüber der Anode im Elektrolyten ein poröses Gefäß einsetzt, in dem sich H₂O₂ u. die freiwerdende H₂SO₄ ansammeln. Die letztere kann demzufolge nicht wieder mit den an der Kathode abgeschiedenen Oxyden reagieren. Die Elektrolysenzelle ist trichterförmig gebaut u. im Abflußrohr mit einem Hahn zum Ablassen der sich hier absetzenden Oxyde u. Hydroxyde versehen. Die Kathode ist röhrenförmig u. soll dadurch als Abzug für die bei der Funkenentladung entstehenden Gase wirken. Das Niveau des Elektrolyten wird automat. konstant gehalten. 3 Abb. der verwendeten Elektrolysenzellen. (F. P. 904 077 vom 23/4. 1940, ausg. 25/10. 1945.) 805.5957

* William E. Lord und George H. Wilkinson, *Kohle-Zink-Element für Trockenzellen*. Ruß, verhältnismäßig körniger Graphit werden mit einem Bindemittel vermischt u. zu einer Paste geformt. Dabei soll eine Verringerung der Graphitteilchen u. damit die Bldg. einer koll. Dispersion von Ruß vermieden werden. Die Mischung wird dann auf eine Zinkplatte aufgebracht. (E. P. 558 292, ausg. 30/12. 1943.) 803.5985

IV. Wasser. Abwasser.

Josef Wantia, *Kies- und Magnofiltration verunreinigter Wässer nach Vorbehandlung mit Magnoeisensol bzw. Eisenchlorid*. Bericht über die Ergebnisse von Kleinverss. zur Klärung künstlicher u. natürlicher huminstoffhaltiger Wässer mit Eisensol u. Eisenchlorid u. anschließende Filterung über Kies bzw. Magnomasse. Das im Einzelfall geeignetste Klärmittel muß in jedem Falle durch Verss. ermittelt werden. (Arch. Hyg. Bakteriol. 128. 145—54. 20/10. 1942. Münster, Westf., Univ., Hygien. Inst.) 230.6012

Daniel J. Saunders, *Enteisenung und Enthärtung*. Die Enteisenung des W. bietet außer den n. durch Belüftung u. Filtration zu lösenden Fällen Schwierigkeiten bei hohem CO₂, niedrigem Gesamtsalzgeh. u. bei organ. Bindung des Fe u. Mn. In einzelnen Fällen wird der Enteisenungseffekt verbessert, wenn die Belüftung auf eine teilweise O₂-Sättigung vermindert wird. Bei Alkalisierung wirkt Kalk infolge seiner koagulierenden Wrkg. stärker als NaOH oder Soda, steigert aber die Härte. Bei or. gebundenem Fe ist die geeignete Aufbereitung durch Verss. an Ort u. Stelle zu ermitteln u. so zu planen, daß pH-Wert u. Flockungsmittel beliebig geändert werden können. Für weitgehende Enteisenung zu techn. Zwecken haben sich Manganzeolithfilter, die wöchentlich einmal mit KMnO₄ regeneriert werden, bewährt. Enteisenung im Basenaustausch ist nur bei O₂-freiem Grundwasser möglich. Anschließend werden die gebräuchlichen Enthärtungsverf. durch Austausch, Fällung u. Verb. von Vorkalkung mit Austausch erläutert. (Water Works Sewerage 87. Reference and Data Sect. 111—13. April 1940. New York, Permutit Co.) 230.6012

Mortimer M. Gibbons, *Die Verwendung von Benoclor-3 in Trinkwasserversorgungen*. Die Versprühung von Benoclor-3 (gechlortes fl. Benzolderiv. mit D. 1,45) in einem 13,6 km oberhalb des Wasserwerkes gelegenen Stausee zur Eindämmung des Wasserpflanzenwuchses in Mengen von 0,11 Liter/qm erteilte dem Beckenwasser einen kennzeichnenden chem. arom. Geruch, bei Erwärmung stark hervortretenden Geruch, der im Laufe von 12 bis 33 Tagen abklingt. Das aus dem behandelten Stausee ablaufende W. verlor den Geruch in stärkerem Maße, als der jeweiligen Verdünnung entsprach. Nach 4—5 Tagen trat auch bei verstärkter Zugabe eine gleich weitgehende Abnahme des Geruches ein, die durch Absorption an organ. Stoffe des W. u. Algen, durch Ausdunstung u. Belüftung zustandekommt. Eine nachteilige Beeinflussung des Trinkwassers durch die Anwendung des Herbicids wurde nicht beobachtet. (Water Works Sewerage 87. 231—36. Mai 1940. Newark, N. J.) 230.6012

N. A. Eckart, *Einrichtung zum Versprühen von Kupfersulfat*. Es wird eine auf Motorboot montierte App. zum Versprühen von CuSO₄-Lsg. beschrieben, die aus einem mit Druckwasser betriebenen Injektor, einer vom Pumpenmotor angetriebenen Zumeßapp. für feine CuSO₄-Kristalle in die Injektordüse u. einigen Streudüsen besteht. Die Versprühung der Lsg. war auch bei starkem Wind möglich u. bot gegenüber der früheren Verteilung durch untergetauchte Säcke neben der Zeitersparnis den Vorteil, daß das CuSO₄ längere Zeit in der Oberflächenschicht verbleibt u. eine stärkere Hemmung des Algenwachstums eintrat. (Water Works Engng. 94. 727—28. 18/6. 1941. San Francisco, Calif., Water Dep.) 230.6012

L. H. Enslow, *Blähen des Belebtschlamm. Betrachtungen über die Ursachen und Abhilfsmaßnahmen*. Als Blähschlamm wird eine peptisierte Flockung u. im eigentlichen Sinne ein stark wasser- u. gashaltiger Schlamm bezeichnet, dessen Bldg. durch geminderte Tätigkeit der Protozoen, Überwiegen der Bakterien u. O₂-Mangel gek. ist. Die Ursache ist eine Störung des O₂-Haushalts in der Belebungsanlage, die durch mannigfache Ursachen,

gesteigerte Verschmutzung oder Anfaulung des Zulaufs, Belastung durch Faulraumablauf, Veränderungen in Menge oder Beschaffenheit des Rücklaufschlammes ausgelöst werden kann. Auch starke Änderungen im Mineralstoffgehalt des Abwassers können von Einfl. sein. Neben Umstellungen im Betriebe, Verstärkung der Belüftung, Verminderung der Rücklaufschlammmenge oder der Belastung hat sich bes. die Anwendung von Chlor in Form einer Chlorung von angefaultem Zulauf oder des Rücklaufschlammes bewährt. (Water Works Sewerage 87. Reference and Data Sect. 161—64. April 1940.) 230.6042

B. C. Hafford, Fred Leonard und R. W. Cummins, *Methode zur Bestimmung des Kalkmaskierungsvermögens von Phosphaten für Wasserbehandlung*. Das Komplexbildungsvermögen von Polyphosphaten wird durch stufenweise Titration mit Intervallen von 1,0, später 0,5 ccm einer auf p_H 10,0 eingestellten u. auf 55 ccm verd. Lsg. von 0,4 g Substanz mit $CaCl_2$ -Lsg. (2,5 g/Liter Ca) u. photoelektr. Messung der Trübung bestimmt u. der auf Hundertteile bezogene Ca-Wert graph. aus dem Schnittpunkt der vor u. hinter dem Knickpunkt sich ergebenden Geraden ermittelt. Es empfiehlt sich, ein Blaufilter zu verwenden u. das Colorimeter vor Außenlicht zu schützen. Die Temp. hat im Bereich von 20—30° wenig Einfl., jedoch ist das Ergebnis von dem zu Beginn der Titration eingestellten p_H -Wert abhängig. Bei Pyrophosphat, Tripoly- u. Hexametaphosphat sind die Ca-Werte bis p_H 10,5 ziemlich konstant, bei Tetraphosphaten sind die Werte schon von p_H 9 ab stark p_H -abhängig. Die Werte nehmen außerdem mit der Konz. ab; bei Anwendung von 0,4 g Substanz entsprechend 5,5/g Liter am Ende der Titration zeigen nur Pyrophosphate einen stärkeren Rückgang. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 411—15. 23/7. 1946. Carteret, N. J.) 230.6054

George Martin, *Einfache Bestimmungsmethode für Schwefelwasserstoff*. Das Verf. der „standard methods“ ergibt zufolge des Jodverbrauches der Abwässer falsche Resultate. Grundlage des vorgeschlagenen Verf. ist die Schwärzung von Pb-Acetat-Papier. Man mißt mindestens 100 ccm Probe in eine Saugflasche ein, saugt mittels eines gelochten Al-Rohres 2 Min. Luft durch u. vergleicht die Schwärzung des im Hals der Flasche zwischen zwei Gummiringe eingespannten Pb-Acetat-Papiers mit gleich behandelten Papieren aus Lsgg. von H_2S in dest. W. von bekanntem Gehalt. (Water Works Sewerage 87. Reference and Data Sect. 174. April 1940. Green Bay, Wis.) 230.6068

Soc. des Condenseurs Delas, Frankreich, *Entgasung von Flüssigkeiten bei normaler Temperatur*. Zur Entfernung von CO_2 aus Kesselspeisewasser wird dasselbe nach dem Prinzip von CLAUDE einem mehrstufigen Vakuum, beginnend mit 10 mm Hg, unterworfen. Das abgesaugte Gemisch aus CO_2 u. H_2O -Dampf wird nur zum Teil sofort kondensiert, ein Teil davon wird jedesmal in die vorhergehende Vakuumkammer zurückgeleitet; eine Ausnahme hiervon bildet nur das aus der ersten Stufe abgesaugte Gemisch. Hierdurch soll eine große Energieersparnis erzielt werden, da, wie rechner. nachgewiesen wird, das Mengenverhältnis zwischen W. u. CO_2 mit steigendem Vakuum zugunsten von W. verschoben wird. Die Menge des im Kondensator abzukühlenden W. wird durch die Rückleitungen deshalb herabgesetzt. Die benutzte Spezialapp. wird ausführlich beschrieben. — 1 Zeichnung. (F. P. 907 033 vom 29/3. 1944, ausg. 27/2. 1946.) 805.6021

D. Dickinson, *The Chemical Analysis of Waters, Boiler- and Feed-Waters, Sewage, and Effluents*. London: Blackie and Son. 1944. (140 S.) 6 s.

V. Anorganische Industrie.

* **Corrado Ferrante**, *Schwefel aus Schwefeldioxyd enthaltenden Gasen*. SO_2 -haltige Gase schickt man nach dem Filtern u. Vorerhitzen durch eine rotglühende Kohlenschicht, vereinigt sie dann mit anderen SO_2 -Gasen u. schickt sie schließlich durch einen Katalysatorurm. Im ersten Arbeitsgang wird SO_2 zu S red., der sich mit CO zu COS u. CS_2 umsetzt. In der zweiten Verfahrensstufe findet dann die Rk. zwischen diesen Gasen u. weiteren SO_2 -Gasen statt. Als Katalysatoren finden Bauxit, Fe_2O_3 u. $CaSO_4$ Verwendung. (It. P. 442 812, ausg. 16/2. 1946.) 813.6087

Fritz Schönberger, Deutschland, *Schwefelgewinnung aus Hochofenschlacke*. In die fl. Schlacke wird Luft eingeblasen mit oder ohne weitere O_2 -haltige Stoffe, wobei dafür gesorgt wird, daß der Luftstrom die Schlacke im Gleich- oder Gegenstrom über eine längere Strecke begleitet. Da die Gleichung $2 CaS + 3 O_2 \rightarrow 2 CaO + 2 SO_2$ exotherm ist, kann die O_2 -Menge herabgesetzt werden, so daß elementarer S in gasförmigen Zustand entsteht, nach den Gleichungen: $2 CaS + O_2 = 2 CaO + 2 S + 108 cal$ oder $4 CaS + 2 SO_2 = 4 CaO + 6 S + 74 cal$. Zur Ausführung des Verf. werden senkrechte Rohre benutzt, in die die Schlacke von oben eingegossen wird, während die Luft von unten eingeblasen u. oben abgeführt wird. — Zeichnungen. (F. P. 904 802 vom 31/5. 1944, ausg. 16/11. 1945.) 802.6087

* **Chemical Construction Corp.**, übert. von: **Frank J. Bartholomew**, *Zersetzung von Schwefelsäure*. Die Säure wird in eine über 1700° F (927°C) heiße Brennzzone, die durch Einführen von Brennstoff u. vorehitzter Luft unterhalten wird, injiziert. Das erhaltene Gemisch aus SO₂ u. O₂ wird im Hitzeaustausch mit Luft herabgekühlt, u. die erhitzte Luft gelangt in die Verbrennungszone. Eine App. zur Durchführung des Verfahrens wird beschrieben. (Can. P. 432 530, ausg. 15/1. 1946.) 813.6089

* **Chemical Construction Corp.**, übert. von: **Nicolay Titlestad**, *Regenerieren von Schwefelsäure*. 80–96%ig. H₂SO₄ erhitzt man auf mindestens 1600° F (871°C), indem man sie in feinstverteilte Form mit der Flamme eines brennbaren Gemisches aus einem KW-stoff u. bis auf mindestens 800° F (427°C) vorehitzter Luft mischt. Man setzt dann das Erhitzen bis zur Vervollständigung der Rk.: $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ fort, entfernt das W., oxydiert das SO₂ zu SO₃ u. absorbiert das SO₃ in starker H₂SO₄. Eine App. zur Durchführung des Verf. wird beschrieben. (Can. P. 432 529, ausg. 15/1. 1946.) 813.6089

Dr. Alexander Wacker Ges. für Elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Deutschland, *Trennung von Chlor und Chlorwasserstoff*. Aus dem bei der Chlorierung von Acetylen entstehenden Gemisch von HCl u. Cl₂ kann wasserfreies HCl-Gas gewonnen werden, wenn man es in chlorierte KW-stoffe einleitet. Von diesen wird nur Cl₂ absorbiert, während HCl prakt. nicht absorbiert wird. Als Trennungsmittel verwendet man vorzugsweise CCl₄, Tetrachloräthan u. Trichloräthylen; das letztere bes. dann, wenn das Cl₂ chem. gebunden werden soll. In den anderen Fällen kann man es aus den KW-stoffen durch einfaches Erwärmen wiedergewinnen. Die Absorption wird in Rieseltürmen ausgeführt, die mit Füllkörpern besetzt sind. (F. P. 902 403 vom 3/3. 1944, ausg. 30/8. 1945. D. Prior. 4/3 1943.) 805.6095

André Michel Fleuret, Frankreich, *Jodgewinnung*. Die bei der Auslaugung von Algen oder Algenasche gewonnenen Lsgg., die Jodide, Jodate, Hypojodite, Bromide, Bromate, Phosphate u. Sulfate enthalten, werden mit Mineralsäuren auf einen pH-Wert von 4,0 gebracht u. dann mit *salpetriger Säure* gemischt, die man am besten erst in der Lsg. erzeugt, z. B. durch Zugabe von KNO₂ u. Säuren. Hierdurch wird nur Jod in Freiheit gesetzt. Man gibt gleichzeitig ein organ. Lösungsm. für Jod, z. B. *Tetralin, Dekalin, Tetrachlorkohlenstoff, Chlf., Bzl., oder CS₂*, zu, indem es sich leicht löst. Die Lsg. wird von der wss. Salzlsg. getrennt u. mit NaOH oder KOH geschüttelt, bis alles Jod in Form von Jodid oder Jodat in Lsg. gegangen ist. Aus dieser Lsg. wird nochmals mit HNO₂ freies Jod abgeschieden, das man durch Sublimation weiter reinigt. (F. P. 897 870 vom 1/5. 1943, ausg. 4/4. 1945.) 805.6095

* **N. W. Chromow-Borissow**, *Stickoxydul*. N₂O erhält man durch Einw. von HNO₃ auf eine Lsg. eines arom. Sulfonamids bei Raumtemperatur. (Russ. P. 65 762, ausg. 31/1. 1946.) 813.6097

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, *Entfernung von Chlor aus Gemischen von Stickoxyden*. Die zur Absorption der letzten Fraktionen der NH₃-Verbrennung benutzten Alkalilsgg. haben meist einen geringen Cl-Geh., der bei der Umsetzung des hierbei entstehenden Nitrit-Nitrat-Gemisches durch HNO₃ in das dabei entwickelte Gemisch von NO + NO₂ übergeht, das in den Reaktionsraum zurückgeleitet wird. Um die dabei eintretende Anreicherung von Cl zu vermeiden, wäscht man das Gasgemisch mit einer Nitritlsg., wobei das Cl fast quantitativ daraus entfernt wird. Man verwendet dazu vorzugsweise die obengenannte Nitritlsg., die trotz ihres Cl-Geh. von ca. 2 g Cl-Ionen im Liter ebenso wirksam wie eine reine Nitritlsg. ist. Behandelt man diese Lsg. unmittelbar mit HNO₃, so enthält das entstehende Gasgemisch 0,5 g u. mehr Cl auf 1 kg HNO₃, durch Auswaschen mit der genannten Nitritlsg. wird der Cl-Geh. jedoch auf 0,02 g pro kg HNO₃ herabgesetzt. (F. P. 896 741 vom 24/7. 1943, ausg. 1/3. 1945. D. Prior. 30/5. 1942.) 805.6097

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, *Trocknung von Stickoxydgemischen*. Die Oxydation des bei der NH₃-Verbrennung entstehenden NO zu NO₂, die nach der Gleichung $\text{NO} + 2\text{HNO}_3 = 3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ verläuft, führt nur zu einem Gleichgewicht, das durch Entfernung von H₂O aus dem Reaktionsgemisch zugunsten der Bldg. von NO₂ verschoben werden kann. Diese Entwässerung wird erfindungsgemäß durch Einw. von HNO₃ ausgeführt, deren Konz. u. Temp. so gewählt wird, daß keine sek. Rkk. eintreten. Ein Gemisch, das 20% NO₂ u. 2% NO enthält, kann z. B. durch Behandlung mit 60%ig. HNO₃ bei 25° oder mit 55%ig. HNO₃ bei 50° im Gegenstrom getrocknet werden. Wenn der Wassergeh. sehr hoch ist, wird das Verf. mehrmals wiederholt. Die abfließende Säure wird zum Teil durch Zusatz höherkonz. HNO₃ wieder auf die für die Wasserabsorption nötige Konz. gebracht oder unverändert zur NO-Oxydation verwendet. (F. P. 897 194 vom 11/8. 1943, ausg. 14/3. 1945. D. Prior. 28/4. 1942.) 805.6097

Hercules Powder Co., V. St. A., *Reinigung von Gasgemischen für die Ammoniak-synthese.* In ungereinigtem Wassergas, das außer H_2 u. N_2 noch Stickoxyde u. CO enthält, wird zunächst CO in CO_2 umgewandelt, indem man die auf Grund einer Analyse ermittelte notwendige Menge Wasserdampf zugibt u. das Gemisch auf 300—400° erhitzt. Hierbei findet eine quantitative Umsetzung des vorhandenen CO in CO_2 statt. Dann wird das Gemisch über einen Ni-Katalysator geleitet, der die darin enthaltenen Stickoxyde mit Hilfe des H_2 red., wobei die Temp. allmählich auf 370° gesteigert wird. Als Katalysator eignet sich am besten Ni, das auf porösen Stoffen wie Carborundum, Asbest, Bimsstein, Al_2O_3 oder ähnlichen Stoffen fein verteilt ist. (F. P. 915 648 vom 10/10. 1945, ausg. 13/11. 1946. A. Prior. 19/12. 1940.) 805.6097

Directie van de Staatsmijnen in Limburg, Holland, *Gewinnung von Dicalciumphosphat aus Rohphosphaten.* Zur Abkürzung der Einwirkungszeit beim Aufschluß von Rohphosphaten durch die Mutterlaugen der Ausfällung von Dicalciumphosphat (I), die bisher auf etwa 5 Stdn. bemessen wurde, läßt man die Lsgg. bei Temp. nahe ihrem Kp. einwirken. Dann ist es auch möglich, mit weniger konz. Lsgg. zu arbeiten als bisher, wo man die Mutterlaugen durch Zugabe von H_3PO_4 oder Monocalciumphosphat so weit konz., daß im Reaktionsgemisch das mol Mengenverhältnis von $P_2O_5:CaO$ mindestens 1,30 betrug. Erfindungsgemäß kann man mit einem Verhältnis von $P_2O_5:CaO$ von etwa 0,5 auskommen. Man setzt der Mutterlauge für eine Rk. z. B. 242 kg H_3PO_4 u. 429 kg Rohphosphat zu u. erhitzt sie auf 102°. Dann ist die Rk. in 1 Stde. beendet u. liefert 575 kg I mit 46,6% P_2O_5 u. 37 8% CaO. (F. P. 894 534 vom 8/5. 1943, ausg. 27/12. 1944. Holl. Prior. 30/4. 1942.) 805.6103

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. Main, *Herstellung von Tetraalkalipyrophosphaten.* Möglichst konz. Lsgg. von Phosphorsäure u. NaOH werden in einem Behälter aus säurefestem Cr-Ni-Stahl oder keram. Material in solchen Mengenverhältnissen gemischt, daß die Rk. $H_3PO_4 + 2 NaOH = Na_2HPO_4 + H_2O$ eintritt. Es ist außerdem dazu nötig, den pH-Wert des Gemisches mit Säure oder Lauge genau auf 8,4 einzustellen. Hierbei wird kräftig gerührt, u. die Lsg. erwärmt sich unter Abgabe von Wasserdampf auf 100—200°. Nach beendeter Neutralisation gibt man die gleiche Gewichtsmenge an Pyrophosphat, wie Na_2HPO_4 , zu u. erhitzt auf ca. 300°, wobei sich alles in Pyrophosphat umsetzt. Das Verf. hat gegenüber den bisher bekannten den Vorteil, daß in keinem Stadium in den App. oder Röhrenleitungen eine Krustenbildung eintritt. Man mischt z. B. im Verlaufe von 2 Stdn. 650 kg H_3PO_4 , D. 1,67, mit 883 kg NaOH, D. 1,53, unter starkem Rühren u. hält den pH-Wert dabei stets möglichst genau auf 8,7. Die Mischung erhitzt sich dabei bis 120° u. gibt 354 kg Dampf ab. Es hinterbleibt eine hochviscose Salzlsg., die 33,5% P_2O_5 enthält u. aus einem Gemisch von $Na_2HPO_4 \cdot 7 H_2O + Na_2HPO_4 \cdot 1,63 H_2O$ besteht, wobei sich das letztere wahrscheinlich aus 8% $Na_2HPO_4 \cdot 2 H_2O$ u. 20% wasserfreiem Na_2HPO_4 zusammensetzt. Die Lsg. wird auf Temp. zwischen 120 u. 180° gebracht u. mit der gleichen Menge Pyrophosphat gemischt, das bei dem gleichen Verf. gewonnen worden ist u. noch eine Temp. von 100° hat. Das Mischen erfolgt am besten in einer Transportschnecke, die das Material zu einem Drehrohrofen führt, in dem es im Gegenstrom mit einer Gasflamme so erhitzt wird, daß die Temp. an der Eintrittsstelle der Verbrennungsgase 100—350°, an der Austrittsstelle 70—80° beträgt. Hierbei bildet sich gleichmäßig granuliertes Pyrophosphat mit 53,6% P_2O_5 u. 46,3% Na_2O (theoret. 53,4% u. 46,6%), dessen wss. Lsg. einen pH-Wert von 10,4 hat. (F. P. 897 254 vom 13/8. 1943, ausg. 16/3. 1945. D. Prior. 14/8. 1942.) 805.6103

* **N. W. Morin,** *Natriumhydroxyd aus Natriumferrit.* Frisches Na-Ferrit laugt man mit einer 29% ig. Natronlauge aus u. erhöt so die Konz. der NaOH auf 40—45%. Das gleiche Ferrit laugt man dann mit H_2O oder einer schwachen alkal. Lsg. weiter aus u. verd. mit der erhaltenen Lauge einen Teil der 45% ig. Lsg. auf 29%. Durch dieses Verf. werden Na_2CO_3 u. Na_2SO_4 niedergeschlagen. Man filtriert u. kann das Filtrat zu erneuter Auslaugung verwenden. Man erzielt eine prakt. vollständige Trennung des Hydroxyds vom Carbonat. (Russ. P. 64 764, ausg. 31/5. 1945.) 813.6125

B. Laporte Ltd., England, *Herstellung von Natriumpercarbonat.* Es wird mit sehr verd. Lsgg. gearbeitet, die anfangs nur ca. 20 g Na_2CO_3 im Liter enthalten. Dann wird im Verlaufe der Rk. dauernd soviel H_2O_2 u. Na_2CO_3 zugegeben, daß die Lsg. stets die Zus. $2 Na_2CO_3 \cdot 3 H_2O_2$ hat, wobei ein geringer Überschuß von Na_2CO_3 günstig ist, da er die Löslichkeit des Percarbonats vermindert. Zum gleichen Zwecke kann auch NaCl zugesetzt werden. Als Stabilisatoren für das Fertigprod. werden Na-Silicat u. Na-Metaphosphat verwendet, die man schon bei der Herst. zusetzt. Man verwendet hierzu eine Na-Silicat-Lsg., in der das Mengenverhältnis $Na_2O:SiO_2 = 1:1$ bis $1:3,4$ ist. Die Menge der anzuwendenden Lsg. muß so geregelt werden, daß 6—27 g SiO_2 auf 1 Liter 10 n H_2O_2 kommen. (F. P. 915 789 vom 12/10. 1945, ausg. 13/11. 1946.) 805.6125

Directie van de Staatsmijnen in Limburg, im Auftrage des **Niederländischen Staates**, Holland, *Konzentrierung von Calciumnitratlösungen*. Die Gewinnung von festem $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ durch Eindampfen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. wird durch eine nach einiger Zeit plötzlich eintretende starke Viscositätszunahme erschwert. Es wurde gefunden, daß diese auf die Bldg. sehr kleiner Krystalle zurückzuführen ist, die vermieden werden kann, wenn man die Lsg., sobald sie nur noch 25,5% W. enthält, eine Zeit lang unter Druck von 19—23 at auf ca. 260° erhitzt, wobei keine Krystallisation oder Konz. stattfindet. Dann wird der Druck plötzlich wieder auf 1 at erniedrigt, wobei der Wassergeh. schnell auf 14,7% sinkt. Dieser Lsg. wird dann festes $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zugesetzt, das weniger als 10% W. enthält. Es entsteht dabei eine granulirte M., die sich leicht vollständig trocknen läßt. Der Vorteil dieses Verf. besteht bes. darin, daß die Menge des zuzusetzenden festen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ca. 33% geringer ist als bei den bisher angewandten Konzentrationsverfahren. (F. P. 907 469 vom 5/11. 1942, ausg. 18/3. 1946. Holl. Prior. 17/11. 1941.) 805.6131

Aktieselskapet Norsk Aluminium Co. (Erfinder: Dag Nickelsen), Norwegen, *Herstellung von Calciumaluminat* durch Schmelzen von Al-Oxyd u. Kalk oder Kalkstein unter Zusatz von Koks unter Gewinnung eines Ca-Aluminat-Schmelzprod. mit mehr als 10% SiO_2 -Geh., welches auf Na-Aluminat bzw. Tonerde mit NaOH verarbeitet wird. Die zur Umsetzung erforderliche Menge Kalk ist von dem Geh. des Al_2O_3 an SiO_2 abhängig. Bei einem Geh. von 10% SiO_2 werden 51,5% u. bei 30% SiO_2 werden 63% Kalk benötigt. — Das Verf. ist auch anwendbar auf Prodd. mit weniger als 10% SiO_2 -Gehalt. In diesem Falle werden bei einem Geh. von 4% SiO_2 43,5% Kalk u. bei 9% SiO_2 48,5% Kalk zugegeben. In einer Kurvenzeichnung sind die Abhängigkeitszahlen von SiO_2 u. CaO in % angegeben. (F. P. 899 641 u. 899 642, beide vom 13/9. 1943, ausg. 6/6. 1945. Norw. Prior. 9/8. 1941.) 808.6135

Aktieselskapet Norsk Aluminium Co. (Erfinder: Mague Hafstad und Dag Nickelsen), Norwegen, *Herstellung von Na-Aluminat Lösungen*, welche arm an SiO_2 sind, aus techn. Calciumaluminat durch Extrahieren mit einer Na_2CO_3 -Lsg., welche eine geringe, bis zu 10% betragende Menge NaOH enthält. Als Ausgangsmaterial kann eine SiO_2 -arme, aber auch eine bis zu 25% SiO_2 enthaltende Aluminatschlacke benutzt werden. (F. P. 899 639 u. 899 640 vom 13/9. 1943, ausg. 6/6. 1945. Norw. Prior. 27/2. u. 9/8. 1941.) 808.6135

Vereinigte Aluminiumwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Aufarbeitung der Mutterlaugen der Aluminatherstellung*. Die nach der Ausfällung von Aluminat verbleibenden Filtrate werden, wenn sie sich an V-, P- u. As-Verbb. angereichert haben, soweit abgekühlt, daß ein Gemisch von Na-Vanadat, -Phosphat u. -Arsenat ausfällt. Dieses wird dadurch getrennt, daß man es bei 70—100° mit 40% ig. NaOH behandelt, wobei die Vanadate quantitativ, die Phosphate zu 15—25% u. die Arsenate fast vollständig in Lsg. gehen. Der Rückstand enthält dann Na_3PO_4 , Na_2CO_3 u. Na_2SO_4 u. wird in bekannter Weise aufgearbeitet, ebenso die Lösung. — Man löst z. B. in 1400—2000 Liter NaOH von 40% 1000 kg eines Salzgemisches von folgender Zus.: 7% VO_2 , 7,3% P_2O_5 , 0,7% As_2O_3 , 4,6% Na_2SO_4 , 44% H_2O , Rest CO_2 . Nach einstd. Rühren bei 90—100° wird der ungelöst gebliebene Anteil abfiltriert; das Filtrat liefert beim Abkühlen 460 kg kryst. Rohvanadat von folgender Zus.: 14,7% VO_2 , 3,0% P_2O_5 , 1,5% As_2O_3 , 29,0% Na_2O u. 49,0% H_2O . Bei Verwendung einer NaOH, die schon zu früheren Extraktionen benutzt wurde u. mit V gesätt. ist, erreicht man eine Ausbeute von 95% des vorhandenen V. Der unlösl. Rückstand von 400 kg enthält: 34,0% Na_2O , 15,0% P_2O_5 , 11,2% Na_2SO_4 , 0,6% VO_2 . (F. P. 904 550 vom 24/5. 1944, ausg. 8/11. 1945. D. Prior. 2/4. 1943.) 805.6135

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

R. L. Pewsner, *Ein neues hochfeuerfestes Material „Thermitmullit“*. Die technolog. Schwierigkeiten u. Nachteile der Herst. von Mullit im elektr. Ofen werden bei der Herst. nach dem Thermitverf. vermieden. Der neue „Thermitmullit“ wird in seiner petrograph. u. mineralog. Zus. mit demjenigen aus dem elektr. Ofen u. einem aus dessen Abfällen mit Tonzusatz hergestellten verglichen. Er besteht zu 78,6 (%) aus $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ u. enthält ferner 3,5 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 0,7 $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 1,8 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 1,7 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ u. 13,5 Korund, aber weder Ti noch Alkali. Vf. teilt mehrere Schiffsbilder mit. Über das Verf. selbst fehlen nähere Angaben. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 19.б. 1431—38. Baikow-Inst. für Metallurgie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 185.6222

G. Galliano, *Über die Messung der Wärmeleitfähigkeit von Isoliersteinen*. An Stelle des App. von BLAKELEY u. COBB (C. 1932. I. 2755) wird ein modifizierter App. entwickelt, bei dem die äußere Schutzschicht durch eingelegte elektr. Drähte beheizbar ist u. zwischen

der oberen Fläche des Probe steins u. einer Messingplatte zwei Thermoelemente eingeführt sind. Die Messungen mit dem neuen App. sind genauer als die nach BLAKELEY u. COBB u. stimmen mit den mit dem App. von POENSGEN erhaltenen (BELLADEN u. GALLIANO, C. 1942. I. 2179) überein; der neue App. eignet sich für laufende Betriebsuntersuchungen. (Metallurgia ital. 36. 19—23. Jan./März 1944. Genua, Univ., Inst. für angew. Chem.) 185.6254

Norton Co., übert. von: **Robert H. Lombard** und **Lowell H. Milligan**, Worcester, Mass., V. St. A., *Schleifkörper*. Zur Herst. diamanthaltiger Schleifkörper wird ein keram. Bindemittel benutzt von der Zus.: 7,3% Na₂O, 3% CaO, 0,9% Al₂O₃, 36,4% Be₂O₃ u. 52,4% SiO₂, welches durch Vermischen von Ton mit gemahlenem Flintstein u. Borax hergestellt werden kann. Die Schleifkörper werden bei etwa 1000° in reduzierender CO-haltiger Atmosphäre gebrannt. (A. P. 2 309 463 vom 23/11. 1935, ausg. 26/1. 1943.) 834.6191

* **Bakelite Ltd.**, *Bindemittel zur Herstellung von Schleifmassen*. Das Mittel wird hergestellt durch Einw. von *Maleinsäure* oder *Maleinsäureanhydrid* auf ein *Diolefin*, z. B. *Cyclopentadien*, *Isopren*, *Piperylen*, oder andere niedermol. Diolefine u. durch anschließende *Veresterung* mit einem zwei- oder mehrwertigen Alkohol, wie *Glykol*, *Glycerin*, *Pentaerythrit*, *Dipentaerythrit*, *Mannit* oder einem mehrwertigen *Aminoalkohol*. Man erhält ein Harz, welches beständig ist gegen Schmieröle u. Wasser. Es besitzt einen erhöhten elektr. Widerstand bei erhöhter Temp., z. B. bei 170°. (E. P. 566 327, ausg. 27/12. 1944.) 808.6191

* **Basic Refractories Inc.**, übert. von: **Robert A. Schoenlaub**, *Brennen von feuerfesten Gegenständen* unter Verdampfen eines Elements der rechten Seite der 5. u. 6. Gruppe des Period. Systems mit einem Mol.-Gew. nicht kleiner als das von S u. nicht größer als das von Te. (Can. P. 433 245, ausg. 26/2. 1946.) 808.6223

British Periclase Co., Ltd., England, *Herstellung von krystallisiertem Magnesiumhydroxyd*. Zur Gewinnung von kryst. Mg(OH)₂ aus *Dolomit*, das zur Herst. von feuerfestem Material geeignet ist, wird der Dolomit in bekannter Weise bis zur vollständigen Austreibung von CO₂ geglüht u. das Gemisch von CaO + MgO mit Seewasser oder einer Salzlsg. gelöscht, die ungefähr die Zus. von Meerwasser hat. Hierbei entstehen schon geringe Mengen von Mg(OH)₂-Krystallen von 5 μ Durchmesser, die als Keime für die spätere Krystallisation des gesamten Mg(OH)₂ dienen. Die Suspension von Mg(OH)₂ + Ca(OH)₂ wird dann bei n. Temp. unter sehr hohem Druck schräg auf die Oberfläche eines Behälters mit Meerwasser oder entsprechenden Salzlsgg. gespritzt, so daß eine gründliche Durchmischung in feinsten Partikeln stattfindet. Aus dem Reaktionsbehälter wird das Gemisch dann in das Dekantierungsgefäß geleitet, in dem sich allmählich reine Mg(OH)₂-Krystalle in dünnen runden Blättchen abscheiden, da das Ca(OH)₂ durch die Salzlsg. ebenfalls in Mg(OH)₂ umgesetzt wird. Bereits nach 1 Stde. sind aus 1 Liter 4,9 g Mg(OH)₂ auskryst., nach 24 Stdn. 80 g u. nach 1 Woche 150 g, während nach den bisherigen Verf. nach mehreren Wochen höchstens 100 g erhalten werden. Zum Versprühen der Mg(OH)₂/Ca(OH)₂-Suspension über der Salzlsg. kann außer den üblichen Vorr. auch eine Spezialapp. benutzt werden. — 5 Abbildungen. (F. P. 897 684 vom 31/3. 1941, ausg. 28/3. 1945. E. Prior. 22/1. 1940.) 805.6223

Thermal Syndicate Ltd., England, *Herstellung von Formstücken aus feuerfestem Material*. Um nchtplast., nichtoxyd., feuerfestes Material, z. B. Si- u. B-Carbid u. Cr- u. Ni-Borid, formen zu können, mischt man es mit den in Wärme zersetzlichen Metallsalzen von Stearin-, Palmitin-, Naphthen- oder anderen aliph. oder arom. Säuren. Man pulverisiert z. B. Si-Carbid so fein, daß es durch ein 200er-Sieb hindurchgeht, u. mischt es mit einer Suspension von *Al-Stearat* in Terpentinöl in folgenden Mengenverhältnissen: 900 g Si-Carbid, 100 g Al-Stearat, 120 g Terpentinöl. Das Gemisch läßt man an der Luft trocknen, bis es nur noch 2% Terpentinöl enthält, dann wird es granuliert u. die Stücke werden in die gewünschte Form gepreßt. Der Formkörper wird dann an der Luft vollständig getrocknet u. in einer reduzierenden Atmosphäre gebrannt. Das Verf. ist auch für die Herst. von feuerfesten Körpern aus *Feldspat* u. *Zirkonerde* geeignet. (F. P. 913 846 vom 30/8. 1945, ausg. 20/9. 1946. E. Priorr. 11/3. 1943 u. 26/5. 1943.) 805.6223

* **Sika Holding A.-G.**, *Hydraulische Bindemittel*. Zur Verbesserung der Eigg. des Mörtels oder Betons werden diesen ca. 0,5% Ligninsulfonsäure oder deren Salze u. ca. 1% Halogenide der Erdalkalien, des Al oder der Schwermetalle zugesetzt. (E. P. 558 563, ausg. 11/1. 1944.) 803 6235

* **Victor Lefebure, Joseph J. Etridge, Francis R. Himsworth und Imperial Chemical Industries Ltd.**, *Putzverkleidung*. Die Verkleidung (Verputztafeln) wird in eine Mischung von

sd. Leinöl mit Phenolaldehyd- oder Harnstoff-Aldehyd-Harz getaucht. Danach werden die Verkleidungen in Haufen aufgestapelt u. getrocknet. (E. P. 558 679, ausg. 17/1. 1945.)
803.6237

* **Kadoory Darwisch**, *Leichtbaustoffe*. Das Material wird aus pflanzlichen oder tier. Stoffen, wie Hanf, Jute, Wolle, Haaren od. dgl., hergestellt. Diese Stoffe werden mit Al-Sulfat u. mit Na_2CO_3 , ZnO oder CaCO_3 getränkt. Die getränkte M. wird zusammen mit Portlandzement oder anderem Zementmaterial zu einer kompakten M. geformt. (E. P. 557 777, ausg. 6/12. 1943.)
803.6237

Ludwig Springer, Lehrbuch der Glastechnik. I. Teil: Die Herstellung des Rohglases. Leitfaden zum Gebrauch an Fach- und Berufsschulen sowie zum Selbstunterricht. 3. Aufl. Dresden: Verlag „Die Glashütte“. 1944. (XX + 174 S. m. 83 Abb.) RM. 4,40.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

G. Aubert, *Beziehungen zwischen den Bodeneigenschaften (genetische Typen und Natur des Muttergesteins) und ihrer Kultureignung*. Bericht über Waldböden u. Kalkböden des Seinebeckens. Erstere stehen auf undurchdringlichem Muttergestein u. sind typ. Auslaugeböden. Um Weideland anzulegen, soll man möglichst wenig ausgelaugte Böden auswählen. Die Kalkböden sind geolog. sehr verschied., reiche Tonböden wechseln mit ärmeren Sandböden, dazwischen finden sich reine Kalkböden. Für Kulturzwecke ist eine systemat. Drainage unbedingt nötig, daneben Regulierung des Kalkzustandes, der Humusgeh. ist meistens befriedigend. (C. R. hebdom. Séances Acad. Agric. France 29. 217—20. 1943.)
182.6300

Maume und Hébrard, *Über die Entwicklung und das Nährstoffbedürfnis der Sonnenblume im Mittelmeer-Languedoc*. Vff. geben folgende Richtlinien: Die schwarzsamige Sorte ist ertragsreicher als die mit gestreiften Samen. Die Verpflanzung der Keimpflanzen soll nach dem 4. Blatt erfolgen. Künstliche Bewässerung der Pflanzen ist von Vorteil. Eine Volldüngung mit N, P u. K steigert die Samenernte beträchtlich. Der Anbau als Zwischenkultur im Weinberg erscheint aussichtsreich. (C. R. hebdom. Séances Acad. Agric. France 29. 130—33. Febr. 1943. Montpellier, Labor. Recherches Chim.)
182.6300

C. S. Piper, *Manganmangelkrankheiten des Hafers*. Mangan gehört zu den zur guten Entw. des Hafers unbedingt notwendigen Spurenelementen. Im Original Bericht über den Nachw. von geringsten Mn-Spuren. (Nature [London] 153. 197. 12/2. 1944. Adelaide, Univ.)
182.6300

V. Vincent, *Untersuchungen über den rundblättrigen oder Népaubuchweizen*. Der rundblättrige Népaubuchweizen eignet sich gut für den Anbau in der Bretagne. Der Körnerertrag beträgt ca. 16 Ztr./ha. Das Korn ist größer als bei den üblichen Buchweizensorten, der Mehlg. ist mit 75,1% als gut zu bezeichnen. Die chem. Analyse ergab 11,2 (%) N-Substanz, 3,1 Fett, 8,9 Rohfaser, Stärke usw. 72,4, Asche 4,2 in der Trockensubstanz. (C. R. hebdom. Séances Acad. Agric. France 29. 227—23. 1943.)
182.6308

M. Volkonsky, *Über die „acidifuge“ Wirkung des Blatteextraktes von Melia Azedarach*. Die Blätter von *Melia Azedarach* L. enthalten einen Stoff, der kräftig abwehrend auf Heuschrecken wirkt. Die Verb. ist lösl. in sd. W., Methanol u. A., Chlf. u. Bzn., aber nicht in PAe. u. ist nicht ident. mit dem früher schon isolierten Alkaloid *Paraisin*, welches in PAe. lösl. ist. Es ist möglich, daß sie ein Deriv. des Alkaloids ist. Durch Trocknen der frischen Blätter wird das wirksame Prinzip nicht zerstört. Für die Praxis stellt man mit Vorteil einen Methanolextrakt dar durch Extraktion mit sd. Methanol u. Einengen des Auszugs. Grünlich schwarze, sirupöse Masse. Läßt sich leicht mit W. emulgieren nach Zusatz von 20% Glycerin. Verwendung als Spritzmittel in 10% ig. Lsg. Bei Großvers. ließen sich Obstbäume, Gemüse, Kartoffeln u. Getreide gegen Heuschreckenbefall absol. schützen. (Agric. and Live-stock India 9. 286—89. Mai 1939.)
182.6312

Fred Acree jr., Martin Jacobson und H. L. Haller, *Ein Amid mit insektiziden Eigenschaften aus den Wurzeln von Erigeron affinis DC.* Der PAe.-Extrakt der Wurzeln von *Erigeron affinis* DC., der als „Chilcuan“ in Mexiko zur Bereitung von einheim. insektiziden Mitteln benutzt wird, erwies sich im Test an „codling moth“-Larven, ausgewachsenen Moskitos u. verschied. blätterfressenden Insekten als tox., bei Hausfliegen in gleicher Größenordnung wie die Pyrethrine. Zur Isolierung des insektiziden Prinzips wurde (vgl. BARTHEL, HALLER u. LAFORGE, Soap Sanit. Chemicals 20. [7] [1944.] 121) der nitromethanolösl. Anteil des PAe.-Extraktes über A-Kohle filtriert. Das nach Abdampfen des CH_3NO_2 zurückbleibende Öl wurde im Vakuum dest. u. ergab in 1,08% ig. Ausbeute (bezogen auf Wurzelrockensubstanz) einen bei Kühlung kristallin., bei Zimmertemp. geschmolzenen Körper. Diese „Affinin“ genannte Substanz (I) ist lösl. in organ. Lösungsmitteln, unlösl. in wss. Alkali u. Säure. Sie entfärbt Br_2 -Lsg. u. ergibt bei Hydro-

lyse mit wss.-alkoh. HCl bei 100° (96 Stdn.) eine Säure u. eine Base, welch letztere als Isobutylamin identifiziert wurde. Hydrierung in A. an PtO₂ ergibt *Hexahydroaffinin*, C₁₄H₂₉ON (II), F. 38°, dessen Hydrolyse mit alkohol. HCl im Rohr neben Isobutylamin-HCl geringe Mengen freier Caprinsäure ergab neben Caprinsäureester, welch letzterer zu Caprinsäure verseift werden konnte. Es ergab sich ein Molverhältnis 1 : 1 für Base : Säure. Hiernach ist II ident. mit *N-Isobutylcaprinsäureamid* u. damit ident. mit Tetrahydro-pellitorin u. Tetrahydrospilanthol (vgl. GULLAND u. HOPTEN, J. chem. Soc. [London] 6, [1930]; ASANO u. KANEMATUS, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, [1932.] 1602). Das Absorptionsmaximum bei 2285 Å ($\epsilon = 31500$) läßt 2 Systeme konjugierter Doppelbindungen vermuten. Da 2 endständige Methylgruppen nachgewiesen werden konnten, sind 2 Formeln für I diskutierbar. (CH₃)₂CH—CH₂—NH—CO—CH=CH—CH₂—CH₂—CH=CH—CH=CH—CH₃ (Ia), (CH₃)₂CH—CH₂—NH—CO—CH=CH—CH₂—CH=CH—CH=CH—CH₂—CH₃ (Ib). Da Oxydation von I mit alkal. KMnO₄ in 36% ig. Ausbeute Bernsteinsäure ergibt, wird Formel Ia zu bevorzugen sein, wobei jedoch nicht ausgeschlossen werden kann, daß I eine konstant sd. Mischung von Ia + Ib ist. — *N-Isobutyl-2.6.8-decatrinsäureamid*, C₁₄H₂₃ON (I), bei schneller Dest. des Rohöls unter N₂ nur geringe Polymerisation, Kp_{0,3-0,5} 160—165°, n_D²⁷ = 1,5128. — II ist nicht ident. mit *N-Isobutylhendecansäureamid*, C₁₅H₂₁ON, E. 51°, Kp_{0,2-0,3} 136—137°, n_D⁵³ = 1,4414. (J. org. Chemistry 10, 236—42. Mai 1945. U. S. Dep. of Agric., Bur. of Entomol.) 107.6312

E. W. Constable und I. E. Miles, *Bodenuntersuchungsmethoden und -apparate zur Zeit- und Platzersparung*. Prakt. App. (Abb. im Orig.) zur Massenunters. von Bodenproben auf p_H u. organ. Substanz sowie Mineralnährstoffgeh. werden beschrieben. Die Zeitersparnis beträgt 70—80%. (J. Amer. Soc. Agronom. 33, 623—31. Juli 1941. Raleigh, N. C., Dep. of Agriculture.) 182.6324

Eugene L. Bailes und Merle G. Payne, *Colorimetrische Methode zur Bestimmung von DDT*. Die schnelle colorimetr. Meth. zur Best. von 1-Trichlor-2.2-bis-(p-chlorphenyl)-äthan, dem Hauptbestandteil von techn. DDT, wird bei Konz. von 0,001—0,01% unter Zuhilfenahme der FRIEDEL-CRAFTS Rk. durchgeführt. Diese Rk. erzeugt eine beständige orange Farbe bei durchscheinendem Licht u. eine grünstichig-orange Farbe bei reflektiertem Licht. Man löst 0,1 g reines DDT in thiophenfreiem Bzl., füllt auf 50 ml auf, erhitzt 10 ml dieser Lsg. auf dem Wasserbad 5 Min. auf 66°, behandelt die Lsg. mit 0,5 g wasserfreiem resublimiertem AlCl₃, erhitzt 1 Stde. auf 66°, zers. die Komplexverb. mit 3 ml W., fügt 30 ml Bzl. hinzu u. behandelt mit 1,5 g wasserfreiem CaCl₂. Nach dem Klarwerden der Mischung dekantiert man die Benzolschicht in ein 100 ml-Gefäß, wäscht den Rückstand bis zur Farblosigkeit mit Bzl., füllt damit u. wenn erforderlich noch mit frischem Bzl. auf 100 ml auf u. mißt die Lichtdurchlässigkeit im Lumetron photoelektr. Colorimeter. Die Ablesung erfolgt am besten bei 420 m μ , u. die Werte werden in einer Standardkurve festgelegt. Unbekannte DDT-Mengen z. B. auf mit DDT behandelten Früchten können dann nach dem Anschluß mittels der FRIEDEL-CRAFTSchen Rk. colorimetr. bestimmt u. ihr %-Geh. mittels der Standardkurve festgestellt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17, 438—40. 20/7. 1945. Fort Collins, Colorado, Agricultural Experiment Station.) 140.6328

Milton S. Schechter, S. B. Soloway, Robert A. Hayes und H. L. Haller, *Colorimetrische Bestimmung von DDT. Farbprobe für verwandte Verbindungen*. Zu dem durch Extrahieren der Probe mit Aceton u. Verdampfen des Lösungsm. bei Raumtemp. erhaltenen Rückstand von mindestens 0,5 mg DDT gibt man in einem Reagensglas 2—5 ccm Nitriersäure (1 : 1) hinzu, erwärmt ca. eine Stde. auf 100°, kühlt ab u. verd. mit 25 ccm W. von 0°; darauf wird der Inhalt des Reagensglases mit 25 ccm W. u. 50 ccm Ae. in einen Scheidetrichter gespült, nach gründlichem Durchschütteln die wss. Schicht abgelassen, der Ae. portionsweise mit je 10 ccm 2% ig. Natronlauge bis zur alkal. Rk. u. dann mit gesätt. NaCl-Lsg. gewaschen, durch einen Baumwollpfropf in einen Erlenmeyer filtriert u. der Ae. vorsichtig (Glasperle) vollständig verdampft. Den Rückstand löst man alsdann in 5 ccm Bzl. (bei größeren Mengen in 25 ccm u. Verwendung eines aliquoten Anteils) u. gibt 10 ccm trockenes Na-Methylat in Methanol (10% ig. Lsg.) hinzu, gießt in das Photometergefäß u. liest genau 15 Min. nach Zusatz des Methylats zur Benzollsg. ab. Wichtig ist die Vornahme einer Blindprobe. Die einzelnen Stufen des Analysenverf. mit ihren Fehlermöglichkeiten werden ausführlich besprochen u. es wird gezeigt, daß man unter Benutzung geeigneter Farbfiler u. Eichkurven auch die Ggw. von Isomeren u. Zerstellungsprodd. des DDT erkennen kann. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17, 704—09. Nov. 1945. Beltsville, U. S. Dep. Agric.) 116.6328

Henry A. Stiff jr. und Julio C. Castillo, *Prüfung im Gelände auf Oberflächen-DDT*. Mit einem mineralölgetränkten Wattebausch wird durch Abscheuern von 80 qcm einer zu prü-

fenden Fläche das DDT (2,2-Bis-[p-chlorphenyl]-1,1-trichloroethan) (I) von dieser entfernt. Man bringt 2 trockene KOH-Kügelchen u. dann 2 ccm Reagens, das aus einer 0,4%ig. Natrihydroxidlsg. in wasserfreiem Pyridin besteht, in ein Reagensglas u. erwärmt zum Sieden bis zu beginnender Grünfärbung; dann gibt man den Wattebausch zu u. läßt noch wenige Sek. lang weiter sieden. Bei Anwesenheit von I schlägt die Farbe nach rot um, bei Abwesenheit nach gelb. Die Empfindlichkeit beträgt 25 µg bei Vgl. mit Leerprobe, 75 µg durch deutliche Rosafärbung. Mit diesem Verf. wurden Baumaterialien geprüft, auf deren Oberfläche mit Pipette eine 5%ig. Lsg. von I in Leuchtpetroleum oder eine 5%ig. wss. Emulsion von I mit Triton-Xylol gleichmäßig aufgebracht war. Je nach der Porosität des Materials blieb mehr oder weniger I in der Oberfläche der Probe zugänglich, so daß positive Aussage auf Glas schon mit 3 mg I je sq. ft., dagegen auf Zelttuch erst mit 1500 mg I erhalten wurde u. die Werte auf anderen Materialien zwischen diesen Grenzen lagen. Die Probe eignet sich auch zur Prüfung auf pflanzlichem Material. (Ing. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 316—317. Mai 1946. Antilles Dep., Med. Labor., U. S. Army.) 129.6328

* Geo W. Pearce und Alfred W. Ayens, *Insektenbekämpfungsmittel*. Für Pflanzen u. Früchte unschädliche Cu-As-Verbb. erhält man durch 2std. Behandlung von CaHAsO_4 mit einem Überschuß von Cu oder unlösl. Cu-Salzen im Autoklaven bei 10—15 at Dampfdruck, wobei Cu-CO-Arsenat entsteht. Bei Verwendung von lösl. Cu-Salzen bildet sich unlösl. $\text{Cu}(\text{CuOH})\text{AsO}_4$. (A. P. 2 388 496, ausg. 6/11. 1945.) 805.6313

* U. S. of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Samuel I. Gertler und Herbert L. J. Haller, *Insektenbekämpfungsmittel*. Zur Bekämpfung von Obstschädlingen sind substituierte Semicarbazone mit der allg. Formel $\text{RR}'\text{C}=\text{NNH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ bes. geeigneter. Hierbei bedeuten R oder R' oder beide zugleich eine Arylgruppe, die durch Halogen, NO_2 , NH_2 oder OH substituiert sein kann. Beispiele hierfür sind die Semicarbazone von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ u. p-Cl-C₆H₄-CH₂COOH. Sie können zusammen mit As-, Nicotin-, pyrethrum- u. derris-haltigen Verbb. als Sprüh- u. Stäubemittel verwendet werden. (A. P. 2 388 684, ausg. 13/11. 1945.) 805.6313

* Dow Chemical Co., übert. von: Gerald H. Coleman und Gerald A. Griess, *Insektenbekämpfungsmittel*. Zur Bekämpfung von *Kartoffelkäferlarven* u. von *Fomes Annosus*, *Diplodia pinea*, *Sphaeropsis malorum* u. ähnlichen Schädlingen sind 4,4'-Diaminodiphenylmethanmonosalzen 2,4-Dinitro-6-R-phenolen von der allg. Formel $(\text{O}_2\text{N})_2\text{R}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2$ bes. geeignet. Hierin bedeutet R ein Alkylradikal mit 1—8 C-Atomen oder eine Phenyl- oder Cyclohexylgruppe. Diese Verbb. werden durch Erhitzen der Komponenten in Bzl., Chlorbenzol oder A. auf 40—120° hergestellt. Sie haben folgende FF.: R = Cyclohexyl: 106,4—107,2°, R = CH₃: 110—111°, R = sek. Butyl: 89—92°; ihre Löslichkeiten in W. betragen 0,016—0,035%. Sie können versprüht oder verstäubt werden u. verlangen den Zusatz der üblichen Verdünnungs- u. Netzmittel. (A. P. 2 369 137, ausg. 13/2. 1945.) 805.6313

* Cooper, McDougall & Robertson Ltd., übert. von: Henry J. Craufurd-Benson und John McLeod, *Insektenbekämpfungsmittel*. Ein Gemisch aus einem rotenhaltigen Pflanzenpräp., wie z. B. Derris in Pulverform, u. einer Steinkohlenteerfraktion mit dem Kp. 180 bis 360° wird mit medizin. verwendbarem Paraffin als Aktivator u. Kadin als Trägerstoff u. Füllmittel zu einem homogenen Material verarbeitet. Außerdem können noch pyrethrumhaltige Stoffe u. Naphthalin zugesetzt werden. (E. P. 564 729, ausg. 11/10. 1945.) 805.6313

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

M. N. Iwantschin, *Über die Richtung der Sucharbeit nach Zinn im Olginer Gebiet*. Vf. diskutiert von regional-geolog. u. lagerstättenkundlichen Standpunkt aus die Möglichkeit, in einigen Bezirken von Ostsibirien Sn-Lagerstätten zu finden. Als bes. aussichtsreich wird das Gebiet von Olgin u. Sichota-Alin bezeichnet. (Вестник Дальневосточного Филвала Академии Наук СССР. [Bull. Far Eastern Branch Acad. Sci. USSR] 33. 7—9. 1939.) 195.6354

S. Wolkowa, *Über die Gesetze bei den Trennungsprozessen von festen Substanzen verschiedener Flotierbarkeit*. Um Gesetzmäßigkeiten beim Flotationsprozeß aufzudecken, gibt Vf. verschied. Formeln an, um den Koeff. für die Mineralanreicherung von Luftblasen u. den für den Transport der Mineralteilchen an die Oberfläche der Luftblasen zu berechnen. Sie sind eine Funktion des Luftblasenvolumens. Vf. diskutiert die Leistungsfähigkeit seiner Meth. u. führt die Berechnung der Trennungskoeff. an einer Baryt-Quarz-Mischung für verschied. Blasenverteilungskurven durch. Mit Hilfe angegebener Formeln kann man den Einfl. des Verhältnisses feste Substanz/Fl. u. des Luftinhaltes pro g Mineral

in der Pulpe auf die Intensität des Schaumschwimmverf. untersuchen. Die Formel für den Koeff. des Teilchentransportes an die Luftblasenoberfläche vereinfacht sich unter gewissen Bedingungen u. wird nur noch vom W.- u. Luftvol. pro g Mineral abhängig. Aus ihrer graph. Darst. lassen sich Veränderungen im Ausbringen einer Flotation voraus-sagen. (Acta physicochim. URSS 21. 1105—13. 1946. Moskau, Pädagog. Inst., Abt. für Physik.) 311.6362

J. M. Ferguson, *Isolierung von Siemens-Martin- und Hochöfen*. Überblick. (Iron Coal (Trades Rev. 150. 245—47. 16/2. 280—82. 289. 23/2. 1945. Colvilles, Ltd.) 112.6370

Hans Jungbluth, *Die Beziehung zwischen Winddruck, Windmenge und Ofenabmessung bei Kupolöfen*. Es wird eine allg. Formel für den Winddruck bei Kupolöfen entwickelt, welche die Einfl. von Windmenge, Ofenquerschnitt, Ofenhöhe u. Stückgröße der Beschickung berücksichtigt. Diese neue Formel wird mit anderen älteren verglichen. (Arch. Eisenhüttenwes. 17. 1—4. Juli/Aug. 1943. Essen.) 112.6370

E. F. Watson, *Elektrisch beheizte Öfen für die Wärmebehandlung von Werkzeugen*. Besprochen werden die Elektroden-Salzbädöfen, bes. für die Behandlung von Werkzeugen aus Schnelldrehstahl, u. die bis zu Temp. von 750° brauchbaren Luftumlauföfen. (Machinery [London] 69. 361—65. 19/9. 1946.) 112.6370

Gustav Neumann, *Warum Wärmevernichtung durch Luftüberschuß, warum nicht Wärmeerhaltung durch Umwälzbeheizung?* Besprochen u. berechnet werden die Verluste u. der Gasmehrerverbrauch, die gegenüber dem Umwälzheizverf. eintreten, wenn in Feuerungen u. Öfen die Herabsetzung der Betriebstemp. auf das für den Einsatz u. die Einrichtung zulässige Maß durch Anwendung eines Luftüberschusses vorgenommen wird. (Stahl u. Eisen 65. 43—45. 18/1. 1945.) 112.6372

Gottlieb Eisenmann, *Gaseinsparungsmöglichkeiten beim Schmelzen von Metallen*. Überblick. (Gießerei verein. Gießerei-Z. 31. 8—11. Jan. 1944.) 112.6388

Kurt Guthmann, *Gasersparnis im Hochofen-Winderhitzerbetrieb durch Überwachung*. Es wird ein Nomogramm aufgestellt, in welchem aus den Betriebsangaben unmittelbar der Winderhitzerwirkungsgrad abgelesen werden kann. (Stahl u. Eisen 63. 860—64. 25/11. 1943. Wärmestelle des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute.) 112.6400

H. A. Sieveking, *Elektrostahlerzeugung*. Vergleichende Übersicht der techn. u. wirtschaftlichen Grundlagen u. Entwicklungstendenzen der Elektrostahlerzeugung mittels Lichtbogenöfen u. Hochfrequenzinduktionsöfen in Großbritannien. — Diskussionsbeiträge. (J. Instn. electr. Engr. Part I 86. 401—30. Mai 1940.) 122.6408

W. W. Kondakov, *Schmelzen von Stahl durch mit Sauerstoff angereicherten Wind im Bessemer-Konverter auf dem Kusnetzer Metallurgischen Kombinat „Stalin“*. Der O₂ wird bei der beschriebenen Anordnung durch 9 am Boden der Birne angebrachte Formen eingeführt. Zwischen einem Futter aus Dinassteinen u. dem Mantel befindet sich eine Zwischenschicht von Asbestit. Aus einem Gußeisen mit 4,22% C u. Stahlschrott (0,58% C) im Verhältnis 7—5:3—5 wird bei einem Ausbringen von 87—95% mit geringem Abbrand ein Stahl erschmolzen, der meist besser als die Norm ist u. durch Zulegerungen die Qualität von Elektrostahl erhalten kann. Der Guß ist sehr einheitlich. Der N-Geh. des Stahls beträgt bei Wind mit 100% O₂ nur 0,001—0,002% (bei 50% O₂ 0,006%). Die Wahl des feuerfesten Materials für die Formen bereitet noch Schwierigkeiten. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1946. 1401—20. Baikow-Inst. für Metallurgie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 185.6408

Heinrich Prediger, *Formel für das Erzen im basischen Lichtbogenofen*. Ausgehend von den wesentlichen Rkk. beim Frischen: $2\text{FeO} + \text{Si} = \text{SiO}_2 + 2\text{Fe}$; $\text{FeO} + \text{Mn} = \text{MnO} + \text{Fe}$; $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{C} = \text{CO} + 4\text{Fe}$; $5\text{FeO} + 2\text{Fe}_3\text{P} = \text{P}_2\text{O}_5 + 11\text{Fe}$ wird für die zuzusetzende Erzmenge eine Berechnungsgrundlage geschaffen, um einerseits Schwierigkeiten bei der Desoxydation zu vermeiden, weil zuviel Erz zugesetzt wurde, u. um andererseits das Ausbleiben des Kochens zu verhindern, weil zuwenig geerzt wurde. (Stahl u. Eisen 63. 663—64. 9/9. 1943.) 112.6408

J. N. Bradley und Hugh O'Neill, *Eisenbahnlagermetalle. Ihre Kontrolle und Wiederverwendung*. Ausführliche Wiedergabe des 1. Teils der C. 1945. II. 1807 ref. Arbeit (Metal Ind. [London] 61. 210—12. 2/10. 1942. Derby, L. M. S.-Res. Labor.) 118.6428

J. N. Bradley und Hugh O'Neill, *Eisenbahnlagermetalle. Ihre Kontrolle und Wiederverwendung*. Ausführliche Wiedergabe der vollständigen, C. 1945. II. 1807 ref. Arbeit, Schrifttum. Vgl. auch vorst. Ref. (J. Inst. Metals 63. 259—79. Aug. 1942. Derby, L. M. S.-Res. Labor.) 118.6428

—, *Korrosionsbeständige Nickellegierungen*. Es wird über 2 von der DURIRON Co. in Dayton, O., V. St. A., entwickelte Legierungen berichtet. „Chlorimet No. 2“ besteht in der Hauptsache aus Ni u. Mo. Bei guten mechan. Eig. ist sie widerstandsfähig gegen viele Säuren, z. B. gegen HCl aller Konz. bei allen Temp., auch gegen feuchte Dämpfe, ferner gegen 35–60%ig. H₂SO₄ bei Temp. bis zum Kp., bei 60–100%ig. Säure bei Temp. bis zu 80°. In „Chlorimet No. 3“ sind 50% des Mo durch Cr ersetzt. Die Legierung ist widerstandsfähig gegen Säuren unter oxydierenden Bedingungen, ferner gegen Chloride von NH₄, Na, Zn, Ni sowie gegen Hypochlorite bei bis zu 40°. (Materials and Methods 24. 1562. Dez. 1946.) 271.6434

B. L. Averbach, *Über Legierungen aus Elektrolytmangan, Nickel und Kupfer*. II. Mitt. (I. vgl. C. 1943. I. 2134.) Unter Zuhilfenahme von Röntgenunters. werden bei einer Anzahl von Mn-Ni-, Mn-Cu- u. Mn-Ni-Cu-Legierungen die Veränderungen der Atomstruktur beim Altern u. die daraus sich ergebenden Änderungen des spezif. elektr. Widerstands u. der Sprödigkeit verfolgt. Bes. hervorgehoben werden Legierungen mit 67 (%) Mn, 28 Ni, 5 Cu bzw. 60 Mn, 39 Ni, 1 Cu, die einen spezif. elektr. Widerstand aufweisen, der mehr als 4 mal so groß ist wie der von *Manganin*. Außerdem sind diese Legierungen bes. günstig in bezug auf den Temperaturkoeff. des elektr. Widerstands u. die thermoelektr. Kraft gegen Cu. (Metals and Alloys 14. 47–51. Juli 1941. Troy, N. Y., Rensselaer Polytechnic Inst.) 271.6436

L. G. Whybrow Palethorpe, *Metallurgie von Molybdän*. Nach einem Überblick über das Vork. von Mo in der Natur als MoS₂, PbMoO₄, CaMoO₄ u. 2Fe₂O₃·6MoO₃·15H₂O, die metallurg. Gewinnung von Mo u. seine Eig. u. Verwendung in der chem. Industrie wird näher eingegangen auf die Verwendung von Mo als Legierungselement. Für Nicht-eisenlegierungen werden genannt eine Legierung mit 60% Mo u. wechselnden Geh. an Cu, Ni, Pt u. W für die Spitzen von Goldschreibfedern, eine Legierung „Toncan“ mit Mo, Cu u. Fe sowie eine Legierung „Contraacid“ aus Ni mit Cr, Fe u. 10% Mo. Weiterhin wird die Wrkg. eines Mo-Geh. auf die Eig. von Stahl- u. Gußeisenlegierungen behandelt; genannt wird der Stahl „66“, ein Schnelldrehstahl mit 6% Mo u. 6% W. (Chem. Age 50. 315–17. 1/4. 1944.) 112.6440

W. C. Devereux, *Neue Fortschritte in der Metallurgie*. I. Mitt. Berichtet wird über die Entw. von Al- u. Mg-Legierungen u. hochtemperaturbeständigen Cr-Ni-Stählen. Erwähnt wird eine temperaturbeständige Al-Legierung mit 2,2 (%) Cu, 1,2 Ni, 1,6 Mg, 1,0 Fe, 0,1–0,2 Si u. 0,1 Ti, die sich für Schaufelräder von Gasturbinen eignet. Durch Verwendung von hochreinem Mg wird die Korrosionsbeständigkeit bedeutend erhöht. Auch bei den Mg-Legierungen mit Al, Mn u. Zn wird die gute Korrosionsbeständigkeit gewahrt, wenn die Legierungen nicht mehr als 0,002 Fe, 0,001 Ni u. 0,05 Cu enthalten. (Metal Ind. [London] 69. 28–29. 12/7. 1946.) 118.6442

O. Tichy, *Aluminium-Gußlegierung*. Eine für viele Zwecke geeignete Legierung mit 2,3–3,5 (%) Cu, 4,5–6 Si, ≤ 0,15 Mg, ≤ 1 Fe, ≤ 0,2 Ni, ≤ 0,5 Mn, ≤ 0,7 Zn, ≤ 0,5 Sonderelemente, ≤ 0,3 andere Elemente, Rest Al wird aus Flugzeugschrott hergestellt. Von einer in Sand- bzw. Dauerformen vergossenen Legierung mit 3 Cu u. 5 Si werden Festigkeitseigg. im Gußzustand bzw. nach der Vergütung mitgeteilt. Bei der vergüteten in Sand vergossenen Legierung wurde eine außerordentlich hohe Ermüdungsfestigkeit festgestellt. Falls hohe Stoßfestigkeit verlangt wird, soll der Mg-Geh. möglichst gering sein. Hohe Mg-Geh. sind bei Legierungen mit hoher Streckgrenze erforderlich. (Amer. Foundryman 10. 74–80. Sept. 1946; Materials and Methods 24. 1512. 1516. Dez. 1946.) 271.6442

—, *Aluminium in der chemischen Industrie*. Allg. Ausführungen über die Verwendungsmöglichkeiten u. das Verh. von unlegiertem Al gegenüber einigen anorgan. Stoffen. Verbesserung des Korrosionsschutzes der natürlichen Oxydschicht durch chem. u. elektrolyt. Behandlung. (Light Metals [London] 7. 267–73. Juni 1944.) 118.6442

B. J. Brajnikoff, *Aluminium in der Elektrotechnik*. Allg. Ausführungen über die elektr. u. Festigkeitseigg. von Freileitungen aus Stahl-Al, Al u. Al-Legierungen. (Light Metals [London] 7. 300–08. Juni 1944.) 118.6442

—, *Kabelmäntel aus Aluminium*. Es wird auf die Vorteile hingewiesen, die sich bei Verwendung von Al an Stelle von Pb im Hinblick auf Gewichtsersparnis u. erhöhte Festigkeitseigg., bes. höhere Ermüdungsfestigkeit, ergeben. Die geringere Biegefestigkeit des Al reicht für Kabelmäntel aus. Schwierigkeiten, die bei der Verarbeitung des Al noch überwunden werden müssen, bestehen in dem anzuwendenden höheren Druck u. den um ca. 150° höheren Arbeitstemp. beim Strangpressen. (Light Metals [London] 9. 474–482. 483–89. Sept. 1946; Materials and Methods 24. 1522. 1524. Dez. 1946.) 271.6442

C. E. Nelson, *Einschmelzen und Raffination von Magnesium*. Erörtert wird das Schmelzen, Behandeln mit Flußmitteln u. Gießfertigmachen von Mg in offenen Stahlguß-

töpfen, Tiegeln u. das Vorschmelzen in kippbaren Tiegelöfen, aus denen das Metall zum Gießfertigmachen in kleinere Tiegel abgefüllt wird. Diese Einrichtungen eignen sich für Sand- u. Dauerformen. Für Spritzgußzwecke sind wegen der häufigen Metallentnahme besondere Einrichtungen nötig, die einen Schutz der Metalloberfläche durch eine SO_2 -Atmosphäre ermöglichen. Weitere Ausführungen betreffen die Entw. der Flußmittel in Deutschland u. Amerika, die Art der Fe-Abscheidung u. den Einfl. der Überhitzung des Metalls auf die Gefügebildung. (Metal Ind. [London] 65, 261—63, 27/10. 1944.) 271.6444

F. A. Fox und E. Lardner, *Untersuchungen über die Wirkung einer Überhitzung von Schmelzen aus Magnesiumlegierungen*. Die Unterss. zeigen, daß eine Kornverfeinerung als Folge einer Überhitzung auf Al-haltige Legierungen beschränkt ist. Bei zu hohen Temp. u. zu langamer Erhitzungsdauer tritt Neigung zu Grobkornbildung auf. An bin. Al-Mg-Legierungen mit 3 u. 6% Al u. einigen Al-haltigen Mehrstoff-Mg-Legierungen wird der Einfl. der Überhitzungsbedingungen (Temp., Dauer) sowie der Korngröße auf die Festigkeitseig. gezeigt. Der Einfl. der Überhitzung auf das Gefüge bleibt auch nach dem Lösungsglühen u. sogar unter gewissen Bedingungen nach dem Umschmelzen erhalten. Durch Zusätze gewisser Elemente, wie Zr u. Be, wird die Wrkg. der Überhitzung aufgehoben. Ein Umrühren der Schmelze kurz vor dem Vergießen hat keinen Einfl. auf die durch die Überhitzung hervorgerufene Kornverfeinerung. D. Kussion (J. Inst. Metals 71, 1—22, 323—24, 455—6, 1945. Magnesium Elektron Ltd.) 271.6444

Claire C. Balke, *Die Herstellung von Pulvermetallen*. Die unter dem Namen „Pulvermetallurgie“ zusammengefaßten Methoden, feste Körper aus Metallpulvern mit oder ohne Beimengungen mit oder ohne Hitze zu pressen, werden beschrieben. Dieser Verb. des Pulvers zu einem festen Körper bereiten oft die unregelmäßige Oberfläche u. Lage der Einzelteile, sowie sie umschließende Oxydfilme, Verunreinigungen, hoher Feuchtigkeitsg. h., zu geringe Zähigkeit usw. erhebliche Hindernisse. Nach Erläuterung der Vorgänge beim Sintern (hierbei Volumenverringerung bis 45%) wird die Herst. eines Sintermetalles aus Ta beschrieben. (Metal Ind. [London] 58, 502—04, 13/6. 1941.) 393.6474

Herbert Chase, *Metallkeramische Herstellung von Teilen aus Kupfer und Kupferlegierungen*. In legierungstechn. Hinsicht wird über den Einfl. von P in Messingpulver berichtet, der eine Verbreiterung des Sintertemperaturintervalls bewirkt, ohne daß die Festigkeit herabgesetzt wird. Die weiteren Ausführungen befassen sich unter Hinweis auf zahlreiche Beispiele mit den Vorzügen u. Grenzen der pulvermetallurg. Herstellungsweise. Zum Schluß werden Gesichtspunkte erörtert, die bei der Formgebung der herzustellenden Teile zu berücksichtigen sind. (Materials and Methods 24, 1439—44, Dez. 1946.) 271.6474

Harald Sjövall, *Qualitätsprüfung von Stahl auf magnetischem Weg*. Als Stufen der Entw. von magnet. Härteprüfern, bes. für Kugellagering, werden folgende Typen beschrieben: einfache Induktionsmessung, axial verschobene Spulen oder Abschirmung, näherungsweise Nullkompensation, Gleichrichterbrücke mit einem u. mit zwei Nullpunkten. — 1 Tafel. (Jernkontorets Ann. 128, 610—16, 1944.) 185.6480

August Thum und Kurt Richard, *Vielproben-Prüfeinrichtungen für Langzeit-Dauerstandversuche*. Beschreibung von 2 Vielproben-Versuchsständen für das gleichzeitige Prüfen von bis zu 400 Proben. Versuchsdurchführung u. Auswertung der Versuchsergebnisse. (Arch. Eisenhüttenwes. 17, 29—33, Juli/Aug. 1943. Darmstadt.) 112.6480

Jacques Benard, *Ein neues Verfahren zur Untersuchung oxydierter Oberflächen mit Röntgenstrahlen*. Das Verf. mit Diagrammen der reflektierten Strahlung an mit der Vergleichssubstanz überzogenen Proben gibt sehr genaue Werte für den Parameter kleinster Oberflächenelemente, wenn man eine wenig durchdringende Strahlung benutzt u. eine Beugungsbank mit einer Anordnung verwendet, bei der der lichtempfindliche Film sich während der Aufnahme langsam um die Achse des auffallenden Lichtbündels dreht. Hiermit konnte nachgewiesen werden, daß die durch Erhitzen von Eisen in oxydierender Atmosphäre auf 900° gebildete Oberflächenschicht aus FeO besteht, das metall. Fe homogen in fester Lsg. enthält, u. zwar daran gesätt. in unmittelbarer Berührung mit dem kompakten Metall, abnehmend dagegen mit der Entfernung, was ein weiterer Beweis für die Diffusion des Metalls durch das Oxydhäutchen während des Vorgangs ist. Nur die äußerste Schicht zeigt auch eine schwache Strahlung, die auf geringe Mengen Fe_2O_3 in dieser hindeutet. (Métaux Corrosion Usure 18, (19), 117—21, Juli 1943.) 129.6484

Charles Crussard, *Die Rolle der Korngrenzen bei der Verformung der Metalle. Anwendung auf Kriechen und Dauerfestigkeit*. Vgl. von Al, Mg u. Zn bzgl. ihres plast. Verh. unter- u. oberhalb der Äquikohäsionstemp., die für Al mit 150—200°, Zn 20° u. Mg 170—270° (alle gültig für mittlere Kriechgeschwindigkeiten) angegeben wird. Die hexagonalen

Metalle unterscheiden sich von den kub. im wesentlichen nur durch höheren Verformungs-
widerstand bzw. stärkeren Wrkg. einer gleich großen Verformung (z. B. bei Mg: leicht
Rekrystallisation während des Kriechens, Textur schon nach 5% Verformung, großer
Aquihäsionstemperaturbereich u. kleinerer krit. Reckgrad). Erörterung der Form der
Kriechkurven, der Aktivationsenergien u. der Energieverhältnisse an den Korngrenzen.
Kurze Darst. der Wechselfestigkeit als unterste Spannung für „normales“ Kriechen im
Gegensatz zum „Mikrokriechen“, das durch hin- u. herwandernde Versetzungen verursacht
auch unterhalb der Wechselfestigkeit vorhanden sein kann. (Rev. Métallurg. 43. 307—317.
1946; Metal Treatment 14. 149—60. Herbst 1947.) 305.6490

Edward W. Mulcahy, *Das Beizen von Stahl*. II. Mitt. *Beizbehälter und säurebeständige
Bodenbeläge*. Überblick über die Bauart u. die Auswahl der Werkstoffe. (Sheet Metal Ind.
20. 2085—93. Dez. 1944. Nordac, Ltd.) 118.6512

— *Überwachung von Beizbädern für nichtrostende Stähle*. Die Beizbäder enthalten
etwa 1% HF u. 12% HNO₃. Die laufende Überwachung erstreckt sich auf die Best.
der Gesamtsäure, der Fe-, F- u. NO₃-Ionen. Bei Raumtemp. sollten folgende Bedingungen
eingehalten werden: 0,15—0,35 g-Äquivalente Gesamtsäure, 7,5—20 g NO₃-Ionen/100 ccm,
Molekularverhältnis von F:Fe wie 6:1. (Steel 118. 110—12. 10/6. 1946. R f. nach
Materials and Methods 24. 982. 984. Okt. 1946.) 118.6512

L. C. Conradi, *Korrosionsschützende Metallüberzüge*. Ni-Zn- u. Ni-Sn-Überzüge zeichnen
sich aus durch hohen Widerstand gegen Korrosion. Während die Ni-Zn-Überzüge haupt-
sächlich verwendet werden als Schutz gegen den Angriff durch Hitze, SO₂, SO₃ u. a.
korrodierende Gase u. Salzlgg., werden die Ni-Sn-Überzüge benutzt an Stelle von Sn,
z. B. bei Nahrungsmittelbehältern u. in Fäßen, wo es bes. auf gutes Aussehen ankommt.
Nach dem a's „Corronisieren“ (Corronizing) bezeichneten Verf. werden die Überzüge
nacheinander elektrolyt. aufgebracht u. anschließend durch Wärmebehandlung mehr
oder weniger miteinander legiert. (Prod. Engng. 17. 127—29. Sept. 1946. — Materia s and
Methods 24. 1524. Dez. 1946.) 118.6516

Wilhelm Freudenthal, *Beizanlagen mit pendelnder und wälzender Bewegung des Beiz-
gutes*. Behandelt werden Schaukelbeizen, Ringbahnanlagen, Dampf- u. Preßluftbetrieb,
Turmbeizen, Bundrollmaschinen sowie Stangen- u. Rohrbeizanlagen. (Stahl u. Eisen 64.
233—40. 13/4. 1944.) 112.6512

H. Kalpers, *Plattierte Stahlbleche, ihre Erzeugung, Eigenschaften und Verwendung*.
Überblick. (Industrie-Rdsch. 1. Nr. 4. 8—10. Okt. 1946.) 112.6516

P. W. Geld und **O. A. Jessin**, *Über den Mechanismus der Schutzwirkung von Legierungs-
elementen bei der Sulfidkorrosion des Eisens*. Der bisher kaum untersuchte Mechanismus
der Sulfidkorrosion wird den Vorgängen bei der Oxydkorrosion analog erklärt. Folgende
Faktoren werden betrachtet: die Diffusionskoeffizienten D des Fe-Ions u. des Legierungs-
metalls; die chem. Verwandtschaft der Ionen beider Metalle zum S; die Art der entstehen-
den Kristallgitter der Sulfide; endlich die Ionendurchmesser u. ihr Verhältnis zu den Para-
metern des Sulfidgitters. Je größer die Differenz zwischen D_{Fe} u. D_{Me} ist, um so geringer
ist die erforderliche Konz. an Legierungsmetall, um Schutzwrgk. hervorzubringen. Von
wesentlicher Bedeutung ist die Art der Gitterstruktur. Falls es ein „Differenz“gitter ist,
kann durch Eintritt von Ionen des Legierungsmetalls bei deren geringerem Vol. ein Aus-
füllen der „Löcher“, somit Schutzwrgk. gegen Korrosion erfolgen, bes. bei größerer
Ionengeschwindigkeit des Legierungsmetalls. Es wird gezeigt, warum Ni u. Mn keine,
Cr u. Al hingegen eine ausgesprochene Schutzwrgk. ergeben. (Журнал Прикладной
Химии. [J. appl. Chem.] 19. 861—68. 1946. Uraler Industrie-Kirow-Inst.) 261.6538

○ **New Jersey Zinc Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Ernest W. Steckel**, Slat-
ington, und **George T. Mahler**, Palmerton, Pa., V. St. A., *Gewinnung von flüchtigen Me-
tallen*. Bei der Gewinnung von flüchtigen Metalloxyden aus einer C-haltige Reduktions-
mittel enthaltenden Beschickung in einem rotierenden Ofen wird, kurz bevor der Rück-
stand der Beschickung aus dem Ofen ausgetragen wird, ein Strom oxydierenden Gases
in den Ofen eingeleitet, um Bestandteile des Rückstandes zu oxydieren u. eine Zone
starker Hitze zu erzeugen, u. weiterhin oxydierendes Gas durch diese Zone in den Ofen
eingeführt. (A. P. 2 310 471 vom 1/8. 1940, ausg. 9/2. 1943. Ref. nach Off. Gaz. Unit.
States Patent Office vom 9/2. 1943.) 813.6381

Climax Molybdenum Co., übert. von: **Arthur Linz**, New York, N. Y., *Erzeugung von
für die Legierungsherstellung geeigneten selbstreduzierenden Briketten aus Metalloxyd
und Reduktionsmittel*. Fein verteilte Oxyde von Mo, W oder V werden zusammen mit einem
verflüssigten C-haltigen Bindemittel (Pech oder Asphalt) u. gegebenenfalls geringen Mengen

anderer Bestandteile (Al, Ca, Si oder Mg) in eine Kammer eingeblasen. Die Mischung wird zu Briketten verpreßt. (A. P. 2 381 675 vom 12/12. 1941, ausg. 7/8. 1945.) 818.6381

Peerpatco, Inc., Indiana, Pa., übert. von: **Arnold Edward Pavlish** und **Chester Ronald Austin**, Columbus, O., V. St. A., *Gießereiformwerkstoff* enthält nach A. P. 2 389 538 ein Bindemittel aus nichtquellendem Montmorillonit-Ton (Bentonit) mit 5—30% trockener Borsäure u. besteht vorzugsweise aus Sand, 2—5% W. u. 0,5—8% des Bindemittels. Das Bindemittel besteht nach A. P. 2 389 539 aus Bentonit mit 0,5—50% CaSO₄ oder Gips, nach A. P. 2 389 540 aus einem Bindeton, vorzugsweise dem im A. P. 2 389 538 genannten, der bei erhöhtem Druck, z. B. 1 Stde. bei 30—500 lbs./sq. in. (0,035—0,21 kg/qmm), in Autoklaven behandelt ist, nach A. P. 2 389 541 aus trockenem, pulverisiertem Montmorillonit-Ton (Bentonit) oder Kaolinit, der mehrere Stdn. bei mindestens 200° F (93° C) behandelt ist u. auch noch 5—30% Borsäure enthalten kann. Die gemäß A. P. 2 389 540 bei erhöhtem Druck u. gemäß A. P. 2 389 541 bei erhöhter Temp. behandelten Bindetone können nach A. P. 2 389 542 u. 2 389 543 noch 5—30% CaSO₄ enthalten. (A. P. 2 389 538, 2 389 539, 2 389 540, 2 389 541, 2 389 542, 2 389 543 vom 23/7. 1943, ausg. 20/11. 1945.) 801.6383

Treadwell Engng. Co., übert. von: **John W. Juppenlatz**, Easton, Pa., V. St. A., *Masse für Sandgußformen*. Natürlichem oder synthetischem Formsand mit oder ohne Bindemittel wird 0,01—5,0% der wss. Lsg. eines Alkalisulfates oder -sulfonates von aliph. Alkoholen, Säureamiden, Säureestern, aliph. bzw. aromat. sek. Alkoholen oder von Alkyl-Arylverb. zugesetzt. (A. P. 2 313 697 vom 7/9. 1939, ausg. 9/3. 1943.) 835.6383

Austenal Laboratories, Inc., übert. von: **Paul F. Collins**, Chicago, Ill., V. St. A., *Verfahren zur Beeinflussung der Fließfähigkeit von Naßgußsand*. Zur Wiedergewinnung seiner ursprünglichen physikal. Eig. (bes. Fließfähigkeit u. Bildsamkeit) wird benutztem grünen Formsand, sowohl Natursand als auch mit 2—5% Bentonit vermischem synthet. Sand (z. B. für Magnesiumguß) 0,1—2 Gew.-% Natriumfluorid u./oder Kaliumfluorid zugegeben. (A. P. 2 381 242 vom 21/11. 1941, ausg. 7/8. 1945.) 835.6383

Arthur Tregoning Cape, Herman Alexander Brassert und **Liewellyn Hilleth Thomas**, V. St. A., *Reduktion von Eisenerzen mit Gasen*. Als Reduktionsgas wird eine Mischung von H₂ u. CH₄ verwendet, die geringe Mengen CO u. CO₂, H₂S u. Wasserdampf enthält, bei einer Temp. zwischen 480 u. 730° C. Die Geh. an CO + CO₂ sollen geringer als 15% sein, was z. B. bei Koksofengas ohne weiteres der Fall ist. Die Abgase werden mit Frischgas gemischt u. im Kreislauf wieder benutzt, wobei jedoch die CO + CO₂-Geh. auf 15% herabgesetzt werden müssen. (F. P. 912 313 vom 12/7. 1945, ausg. 6/8. 1946. A. Prior. 29/8. 1942.) 802.6391

Hans Galluser, Schweiz, *Herstellung von kohlenstofffreiem Eisen*. Man zerkleinert Eisenerz auf ca. 1 mm Korngröße u. röstet es in einem Induktionsofen, um W. u. CO₂ auszutreiben, wobei durch Anwendung eines Vakuums die Temp. erheblich unter 1000° C gesenkt werden kann. Anschließend erfolgt die Red. des Fe₂O₃ ebenfalls in einem Induktionsofen, mit Hilfe von H₂. Hierbei entsteht reines Fe ohne eine Spur von C, das durch Magnetscheidung von allen nichtmetall. Stoffen befreit werden kann. Das so erzeugte reine Fe hat sehr gute magnet. Eigenschaften. (F. P. 896 672 vom 2/5. 1944, ausg. 28/2. 1945. Schwz. Prior. 5/2. 1942.) 802.6393

Johannes Haag, Neunkirchen, Deutschland, *Verringerung des Chromgehalts im Roheisen*. Da selbst geringe Cr-Geh. die Schweißbarkeit u. Kaltverarbeitbarkeit des Stahls, z. B. beim Kaltwalzen oder -ziehen, beeinträchtigen, wird der Cr-Geh. auf weniger als 0,1% verringert durch Zusatz von Fe- u. Mn-Oxyden zum fl. Roheisen. So wurden 19000 kg Roheisen mit 0,22% Cr 200 kg Walzensinter zugesetzt u. dadurch der Cr-Geh. auf 0,05% verringert. (A. P. 2 347 557 vom 22/7. 1939, ausg. 25/4. 1944. D. Prior. 30/1. 1939.) 802.6401

Société Industrielle et Commerciale des Aciers et Métaux Durs, Frankreich, *Entschwefelung von Roheisen* wird durchgeführt mit einer Ca-Ferrit-Schlacke, die 25—30 (%) Fe₂O₃ + FeO, 40—45 CaO, 8—12 Al₂O₃, 3—5 MgO u. 12—18 SiO₂ enthält. Die Schlacke wird in einen THOMAS-Konverter eingegossen u. darauf das Roheisen zugegeben. Um eine gute Vermischung von Eisen u. Schlacke zu erzielen, wird kurze Zeit geblasen, bis der Si-Geh. ca. 0,1—0,3 beträgt. Die Schlacke, die dann 40—50 CaO, 5 MgO, 10—12 Al₂O₃ u. 30 SiO₂ enthält, wird abgegossen. Da der Wind keine Frischwrk. ausüben soll, wird er mit N₂ angereichert. Man kann auf diese Weise den S-Geh. von 0,2 auf 0,06 erniedrigen. (F. P. 899 743 vom 13/11. 1943, ausg. 8/6. 1945.) 802.6401

Vanadium Corp. of America, übert. von: **Henry T. Chandler**, New York, N. Y., V. St. A., *Gußeisenveredelung*. Dem Gußeisen wird eine Legierung zugesetzt, die Cr, Mn,

Si, Fe u. gegebenenfalls Ca enthält. Die Zus. dieser Legierung ist z. B.: 30 (%) Cr, 15 Mn, 22 Si, 1,25 Ca, 2 C u. Rest Fe. Sie bewirkt neben einer Verringerung der Abschreckempfindlichkeit des Gußeisens eine Erhöhung der Zugfestigkeit, Härte u. des Verschleißwiderstandes. Der Graphitierungsfaktor G kommt in folgender Formel zum Ausdruck: $G = Si - (Mn + \frac{1}{2} Cr)$. Er beträgt bei dem angegebenen Beispiel also -8 . Durch Änderung der Geh. der Legierung wird entweder ein mehr graues oder mehr weißes Gußeisen erzeugt. Bei Hartguß kann also die Abschrecktiefe erhöht oder verringert werden. G kann zwischen $+35$ u. -35 schwanken. (A. P. 2 276 287 vom 11/10. 1940, ausg. 17/3. 1942.) 802.6405

Meehanite Metal Corp., Chattanooga, Tenn., übert. von: **Oliver Smalley**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung von perlitischem Gußeisen*. Einem grauen, ferrit., im Kupolofen erschmolzenen Gußeisen mit über 3,3 (%) C u. über 5 C + Si wird so viel Te u. CaSi zugesetzt, daß das Gefüge durchweg perlit. wird. Das Te wird entweder in Form von Tabletten, die neben $9\frac{1}{8}$ g inorcer M. $\frac{1}{2}$ g Te enthalten oder legiert mit Fe, Cu oder Al zugesetzt. $\frac{1}{3}$ g Te genügt für 100 lbs., jedoch hängt der Te-Bedarf von der Menge des Ferrits ab. Bei 3,4 C u. 1,8 Si betrug der Ferritanteil 20%, bei 3,45 C u. 2,15 Si 50%, u. bei 3,6 C u. 2,6 Si überwog der Ferrit völlig. Der Te-Geh. im Fertigprod. schwankt zwischen Spuren u. 0,2%, im allg. soll er unter 0,1% liegen. Das Te kann zum fl. Metall in der Pfanne oder in der Form zugesetzt werden. 0,1—5% Ni, Cu u./oder Mo erhöhen die Härte u. Zähigkeit des Materials. (A. P. 2 364 922 vom 11/8. 1941, ausg. 12/12. 1944.) 802.6405

Electro Metallurgical Co., übert. von: **David B. Reeder**, Evanston, Ill., V. St. A., *Verringerung der Gasblasenbildung in Gußeisen*. Dem fl. Gußeisen wird zusammen mit ca. 0,2—2% Mn ein leicht reduzierbares Metalloxyd, wie Fe_2O_3 , NiO, MnO oder Cr_2O_3 in einer Menge von 0,25—10% des Mn-Zusatzes zugesetzt. Das Verf. eignet sich bes. zur Herst. von perlit. Temperguß. (A. P. 2 333 741 vom 29/9. 1942, ausg. 9/11. 1943.) 802.6407

Marvin J. Udy, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Stahlherstellung*. Fl. Roheisen vom Hochofen mit mindestens 2,5 (%) C u. 1 Si wird vor dem Eingießen in den Stahlerzeugungs-ofen mit einer Mischung von Fe_3O_4 , CaO u. $NaNO_3$ behandelt, wodurch ca. 80 des Si u. 75 des C oxydiert werden. Beispiel: 35,6 lbs. Walzensinter (Fe_3O_4) u. 14,5 lbs. $NaNO_3$ werden gemischt, in Brikettform gebracht u. über den F., aber unter den Zersetzungspunkt des $NaNO_3$ erhitzt. Diese Formlinge werden in eine Pfanne gebracht u. 200 lbs. fl. Roheisen vom Hochofen mit 3 (%) Si u. 3,7 C u. einer Temp. von $3000^{\circ} F$ ($1650^{\circ} C$) darübergegossen. Nach Beendigung der Rk. wird das Eisen, das noch 0,6 Si u. 2,8 C enthält, von der Schlacke getrennt u. in den Stahlofen gegossen. (A. P. 2 345 222 vom 26/5. 1941, ausg. 28/8. 1944.) 802.6409

Metallgesellschaft A. G., Deutschland, *Siemens—Martin-Verfahren*. An Stelle von Schrott werden Feinerze mit hohem Fe-Geh., z. B. schwed. Konzentrate, Gichtstaub, Walzensinter oder Hammerschlag verwendet, die mit Hilfe von Kalk zu Kügelchen von 5—50 mm zusammengefrittet sind. Auf diese Weise wird auch der für das Verf. erforderliche Kalk dem Ofen zugeführt. (F. P. 900 121 vom 25/11. 1943, ausg. 20/6. 1945. D. Prior. 15/9. 1942.) 802.6409

Deutsche Eisenwerke A. G., Deutschland, *Martinofenbetrieb mit vorgewärmtem Gas*. Während die Verbrennungsluft in Regeneratoren, die miteinander abwechseln, erhitzt wird, wärmt man das Gas, vorzugsweise Koksgas, in einem Rekuperator vor. Der Rekuperator wird parallel geschaltet, wobei ihm von jedem der Regeneratoren ein Teil der den Ofen verlassenden heißen Gase zugeleitet wird. Die in den Regeneratoren u. die im Rekuperator abgekühlten Gase gelangen in den Abgaskanal u. entweichen durch den Schornstein. — Zeichnung. (F. P. 903 404 vom 17/4. 1944, ausg. 4/10. 1945. D. Prior. 6/5. 1943.) 802.6409

Dortmund-Hoerder-Hüttenwerke A. G., Deutschland, *Windfrischverfahren*. Um die Aufnahme von N_2 durch das Stahlbad zu verringern, wird mit höherer Pressung geblasen als üblich, d. h. mit mehr als 2,5 at. Hierdurch dringt die Frischluft tiefer in das Metallbad ein u. durchquert es schneller als bei der üblichen Pressung. Infolge der großen Affinität des O_2 geht die Oxydation vollständig vor sich, während die N_2 -Teilchen keine Zeit zur Absorption haben. Man kann den Durchmesser der Winddüsen im Konverterboden u. ihre Zahl verringern, was die Haltbarkeit des Bodens erhöht. (F. P. 905 690 vom 6/7. 1944, ausg. 11/12. 1945. D. Prior. 5/6. 1943.) 802.6409

Fagersta Bruks Aktiebolag, Schweden, *Herstellung von stickstoffarmem Bessemer- oder Thomasstahl*. Vor Beendigung des Blasens wurden dem Metallbade oxydierende Stoffe, vorzugsweise Eisenerze, zugefügt, u. gleichzeitig läßt man den Gebläsewind nur durch einen Teil der Schmelze streichen. In dem nicht vom Gebläsewind durchströmten Teil

der Schmelze findet infolge der Entw. von CO eine Denitrierung statt. Bei Verwendung der üblichen Konverter werden diese soweit geneigt, daß nur ein Teil der Schmelze den Boden bedeckt. Der über die Badoberfläche strömende Teil des Gebläsewindes verbrennt die CO-Gase u. erhöht die Temp. des Bades. (F. P. 911 513 vom 15/6. 1945, ausg. 10/7. 1946. Schwed. Prior. 10/7. 1944.) 802.6909

Reichswerke A. G. für Erzbergbau und Eisenhütten „Hermann Göring“, Deutschland, *Zweistufiges Thomasverfahren*. Zu Beginn des Blasens wird ein Teil des erforderlichen Kalkes in den Konverter eingeführt, u. das Blasen wird einige Minuten vor Beendigung der Entphosphorung eingestellt. Die an P₂O₅ reiche, an FeO arme Schlacke wird entfernt u. die Charge mit dem Rest des Kalkes fertiggeblasen. Dann wird der Stahl abgegossen, während die Schlacke im Konverter für die folgende Charge verbleibt. Der Stahl enthält ca. 0,03% P. (F. P. 906 138 vom 28/7. 1944, ausg. 24/12. 1945. D. Prior. 30/7. 1943.) 802.6409

Soc. d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine, übert. von: René Perrin, Paris, Frankreich, *Schwefelarme Stähle* mit weniger als 0,015% S werden wirtschaftlich u. schnell erzeugt durch heftiges Mischen eines Stahlbades u. einer bas., aus CaO, Al₂O₃ u. SiO₂ bestehenden Schlacke. Dabei soll der Stahl so viel Si enthalten u. die Schlackenmenge so groß sein, daß nach dem Mischen die Schlacke nicht mehr als 1% FeO enthält. Der End-Si-Geh. im Stahl beträgt über 0,05%. Das heftige Mischen erfolgt durch Eingießen des Stahls in starkem Strahl in die in einer Pfanne befindliche Schlacke. — Schaubild. (A. P. 2 288 836 vom 17/10. 1939, ausg. 7/7. 1942. F. Prior. 17/11. 1938.) 802.6409

Oberhütten Vereinigte Oberschlesische Hüttenwerke A. G., Deutschland, *Herstellung von Titanstählen*. Bei Zusatz von Ferrotitan zu Stahlbädern in Lichtbogen- oder Induktionsöfen werden die Verluste durch Verbrennung beträchtlich vermindert, wenn der Zusatz bei Ggw. einer neutralen oder bas. Schlacke vorgenommen wird. Bes. günstige Ergebnisse wurden erzielt mit Schlacken, die aus reinem Dolomit oder Magnesit bestanden. Dabei wird auch der Stahl selbst verbessert. Das Ofenfutter, auch wenn es sauer ist, wird nicht angegriffen. (F. P. 899 404 vom 4/11. 1943, ausg. 30/5. 1945. D. Prior. 6/11. 1942.) 802.6411

Gesellschaft für Elektrometallurgie Dr. Heinz Gehm, Deutschland, *Herstellung von Vanadinstahl*. Nach dem F. P. 901 225 wird reine, pulverförmige Vanadinsäure (I) bei einer Temp. von 660—750° geschmolzen u. zu Blöcken in Formen gegossen. In dieser Form kann die I leicht u. ohne Verluste durch Staubldg. in Stahlbäder eingeführt werden. Nach dem F. P. 901 226 werden Formlinge aus I durch Brikettieren oder durch Schmelzen u. Gießen unter Zusatz von Ferrosilicium oder Al oder Calciumsilicium hergestellt. Diese Formlinge müssen soviel Si oder Al enthalten, daß die gesamte I red. wird. Sie werden ohne weiteres von dem Stahlbad aufgenommen. (F. P. 901 225 vom 14/1. 1944, ausg. 20/7. 1945. D. Prior. 18/12. 1941.) 802.6411

General Motors Corp., Detroit, übert. von: Otto N. Peterson, Flint, Mich., V. St. A., *Stahllegierung*. Dem Stahlbad werden je Tonne Stahl bis zu 4 lbs. (1,8 kg) eines Zusatzmittels beigelegt, welches V, Ti u. Al enthält. Z. B. werden für jede Tonne eines geschmolzenen Stahles mit 0,35—0,45 (%) C, 1—1,9 Mn u. 0,15—0,3 Si zugesetzt 0,5—1 lb. (0,23—0,45 kg) V, 0,3—0,6 lbs. (0,14—0,27 kg) Ti u. 0,24—0,24 lbs. (0,11—0,22 kg) Al. Dieses Zulegen kann mit Hilfe einer Vorlegierung aus 2 (%) C + Si, 25 V, 15 Ti u. 12 Al vorgenommen werden. — Der Stahl besitzt hohe Festigkeit u. Zähigkeit u. gute Härtebarkeit. (A. P. 2 360 271 vom 2/8. 1940, ausg. 10/10. 1944.) 801.6411

Joseph C. Eckel, Ingram, Pa., V. St. A., *Hitze- und korrosionsbeständiger Stahl* mit hoher mechan. Festigkeit, angemessener Dehnbarkeit u. guten Formgebungs- u. Schweiß-eigg. enthält 0,05—0,15 (%) C, 0,3—0,65 Mn, bis 0,05 P u. S, 0,5—2 Si, bis 0,2 Cu, 4—6 Ni u. 2—6 Cr. Durch eine Verb. von Warmwalzen u. Kaltbearbeiten wird unter Erhöhung der Härte des Stahls eine hohe Streckgrenze erreicht. Hoher Widerstand gegen Kerbwirkg., bes. bei tiefen Temp., macht den Stahl für Automobilteile u. dgl. geeignet. (A. P. 2 388 128 vom 11/2. 1944, ausg. 30/10. 1945.) 802.6411

General Electric Co., übert. von: Rudolf H. Thielemann, Portland, Oreg., V. St. A., *Kupferhaltiger, nichtrostender Stahl* enthält 0,1—0,2 (%) C, 12—14 Cr, 2,5—3,5 W, 0,2 bis 1 Mn, 0,2—0,8 Si, 1,8—2,2 Ni u. 0,5—3 Cu. Der Stahl besitzt außer einer hohen Korrosionsbeständigkeit auch hohe Zugfestigkeit u. Elastizitätsgrenze, gute Dehnbarkeit, Dauerfestigkeit u. innere Dämpfungsfähigkeit sowie leichte Bearbeitbarkeit. Er kann z. B. zur Herst. von Turbinenschaufeln verwendet werden. (A. P. 2 382 273 vom 28/4. 1944, ausg. 14/8. 1945.) 802.6411

Allegheny Ludlum Steel Corp., übert. von: Vere B. Browne, Brackenridge, Pa., V. St. A., *Austenitischer Chrom-Nickel-Stahl*. Um zu verhüten, daß Nb-haltige austenit. Cr-Ni-Stähle bei der Warmbearbeitung oder -verformung Risse oder Spalten bekommen u. zerfallen, ist folgende Zus. erforderlich: 16—20(%) Cr, 8—14 Ni, nicht wesentlich über 0,2 C u. 6—10 mal soviel Nb wie C. Das Verhältnis von Cr: Ni soll 2:1 nicht übersteigen u. der C-Geh. vorzugsweise ca. 0,07—0,08 betragen. Unter diesen Umständen kann die übliche Warmbearbeitung des Materials bei Temp. von 2100—2300° F (1150 bis 1260° C) ohne die gefährliche Bldg. von δ -Ferrit durchgeführt werden. (A. P. 2 320 260 vom 22/11. 1940, ausg. 25/5. 1943.) 802.6411

Ford Motor Co., übert. von: Russell H. McCarroll und Gosta Vennerholm, Dearborn, Mich., V. St. A., *Warmbehandlung von Stahlgußlegierungen* mit 0,75—1,2(%) C, 1—1,5 Si u. 0,5—0,7 Mn, gegebenenfalls 0,15—0,25 Mo. Das Gußstück wird in 2 Std. auf 1725° F (940° C) erhitzt. Nach einer Haltezeit von ca. 1 Stde. wird es in 15 Min. auf 1200° F (650° C) abgekühlt, in 1 Stde. auf 1400° F (760° C) gebracht, 2½ Std. bei 1400—1460° F (760—795° C) gehalten, dann mit 25° F/Stde. (15° C/Stde.) auf 1300° F (705° C) u. schließlich von dieser Temp. auf Raumtemp. abgekühlt. — Das erhaltene, gleichmäßig feine u. körnige Zementitgefüge ohne prim. Graphit bedingt eine wesentliche Verbesserung der physikal. Eig., bes. der Zugfestigkeit, Elastizität, Dehnung u. Bearbeitbarkeit. (A. P. 2 368 418 vom 6/11. 1942, ausg. 30/1. 1945.) 835.6411

Crucible Steel Co. of America, New York, übert. von: Lewis S. Bergen, Chappaqua, und Janet Z. Briggs, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Schnelldrehstählen*. Um die Entkohlung Mo-haltiger Schnelldrehstähle an der Oberfläche bei der Warmbehandlung ganz zu beseitigen, ist ein Verhältnis $W + V:Cr + Mo$ über 0,77 erforderlich. Beträgt dieses Verhältnis 0,55—0,77, dann ist der Stahl nur leidlich entkohlungsfest; bei einem Verhältnis unter 0,55 ist der Stahl gegen Entkohlung unbeständig. Der Stahl enthält 0,7—1,25(%) C, 3—8 Cr, 2,5—7 Mo, 3—10 W, 1—6 V, unter 0,5 Si. (A. P. 2 291 943 vom 23/4. 1941, ausg. 4/8. 1942.) 802.6411

Braeburn Alloy Steel Corp., Braeburn, übert. von: John Nelson, Oakmont, Pa., V. St. A., *Gesenkstahl* enthält 0,05—0,35(%) C, 0,1—1,25 Si, 0,1—0,6 Mn, 2,5—10 Cr, 2—8 Mo, 2—8 Mo, 0,1—0,6 V u. bis 2 Co. Bes. geeignet sind Stähle mit 0,1—0,2 C, 0,1 bis 0,4 Si, 0,1—0,4 Mn, 4—8 Cr, 4—6 W, 4—6 Mo, 0,1—0,4 V, 0,25—0,7 Co, z. B. ein Stahl mit 0,15 C, 0,15 Si, 0,26 Mn, 6,25 Cr, 4,11 W, 4,23 Mo, 0,27 V u. 0,5 Co. Wenn die Stähle von einer Temp. von 2000—2200° F (ca. 1095—1205° C) in Luft oder Öl abgeschreckt werden, besitzen sie eine Rockwell C-Härte von 34—37, so daß sie leicht bearbeitet werden können. Durch das Anlassen bei Temp. von 1100—1250° F (ca. 595 bis 675° C) steigt die Rockwell C-Härte auf 39—43. Die Stähle sind sehr widerstandsfähig gegen Rißbldg. beim Arbeiten bei hohen Temp. u. eignen sich gut für Messing-spritzgußformen u. zu Lochdornen bei der Herst. von Gehäusen. (A. P. 2 289 449 vom 16/4. 1941, ausg. 14/7. 1942.) 802.6411

Heppenstall Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: Howard W. Russell und Lloyd R. Jackson, Columbus, Ohio, V. St. A., *Silberhaltige Gesenkstähle*. Durch Einführung von Ag in Gesenkstähle üblicher Zus. in einer Menge, die die feste Löslichkeit des Ag in dem Stahl bei Raumtemp. übersteigt, aber nicht mehr als 2% beträgt, wird die Bearbeitbarkeit dieser Stähle im gehärteten Zustand beträchtlich erhöht. Beim Abkühlen nimmt die Löslichkeit des Ag ab u. der Überschuß wird gleichmäßig in feinstverteilter Form in dem Werkstoff ausgeschieden. Eine Verschlechterung der mechan. Eig. ist mit dem Ag-Zusatz nicht verbunden. Beispiel: Der Stahl enthält 0,3—1,1(%) C, 0,25—1,25 Cr, 0,6—1 Mn, 0,15 bis 2 Mo u. 0,05—0,5 Ag, zweckmäßig 0,1 Ag. (A. P. 2 327 561 vom 8/5. 1942, ausg. 24/3. 1943.) 802.6411

American Foundry Equipment Co., übert. von: Chester E. Unger, Mishawaka, Ind., V. St. A., *Flügel für Zentrifugalschleuderräder* für Stahlschrot oder Quarzsand zum Reinigen von Metallteilen, bes. Gußstücken, oder zum Härten oder Kaltbearbeiten der Oberflächen werden gegossen aus Stahl mit < 1,5(%) C, 0,5—0,9 Si, 0,5—0,9 Mn, 0,9 bis 1,4 Cr, 1,4—1,9 Mo, < 0,05 P u. < 0,05 S. Bes. geeignet ist ein Stahl mit 1,2—1,35 C, 0,6—0,8 Si, 0,6—0,8 Mn, 1—1,3 Cr u. 1,5—1,8 Mo. Nach dem Gießen werden die Flügel mit einer Temp. von ca. 1600° F (872° C) aus den Formen entfernt u. an der Luft oder in Öl abgekühlt. Auch können die so gehärteten Flügel anschließend eine Oberflächenbehandlung in einer Hämmermaschine mit Stahlschrot erfahren. — Hohe Verschleißfestigkeit. — Zeichnungen. (A. P. 2 376 639 vom 14/12. 1943, ausg. 22/5. 1945.) 802.6411

Revere Copper & Brass Inc., übert. von: Edward S. Bunn, Rome, N. Y., V. St. A., *Zinklegierung* besteht aus 0,1—5(%) Cu, 0,02—0,8 Te oder Se, Rest Zn. Die Legierungen

nach A. P. 2 380 920 enthalten außerdem noch 0,05—0,3 Ag. Sie zeichnen sich durch hohe Festigkeit, Geschmeidigkeit u. Zähigkeit im vergüteten Zustand aus. Außerdem verändern sie nicht ihre Abmessungen beim Altern u. neigen nicht zu interkristalliner Korrosion. (A. PP. 2 380 920 u. 2 380 921 vom 16/6. 1943, ausg. 7/8. 1945.) 818.6427

* **J. Stone & Co. Ltd., Alfred J. Murphy und Albert H. R. French, Raffinieren von Weißmetall.** Zn u. Pb werden aus Weißmetall, das auf Sn als Grundlage aufgebaut ist, entfernt, indem man die geschmolzene Legierung mit einer Schicht von SnCl_2 bedeckt u. Luft in feiner Verteilung durchleitet. (E. P. 572 484, ausg. 10/10. 1945.) 802.6429

Electro Manganese Corp., Knoxville, übert. von: Elmer M. Wanamaker, Harold L. Chamberlain, Knoxville, Tenn., u. Robert H. Cromwell, East Orange, N. J., V. St. A., Vorbehandlung von Manganerzen, die höhere Mn-Oxyde enthalten, vor der Säurelaugung. Die fein verteilten Erze werden mit C, vorzugsweise fein gemahlener Holzkohle oder Koks, in zur Red. der höheren Mn-Oxyde überschüssiger Menge gemischt. Die möglichst trockne Mischung wird in einem von außen beheizten Drehrohr auf eine Temp. zwischen 850 u. 1050° erhitzt u. die Durchgangsgeschwindigkeit der Mischung so eingestellt, daß in dem am gekühlten Ofenende ausgetragenen Gut mindestens 95% des Mn in H_2SO_4 lösl. sind. Der Abzug der aus der Mischung entwickelten Gase wird gedrosselt, so daß im Ofen ein Überdruck entsteht, der einen Luftertritt verhindert u. außerdem eine Beschleunigung der Red. bewirkt. (A. P. 2 384 862 vom 4/8. 1942, ausg. 18/9. 1945.) 818.6437

Molybdenum Corp. of America, New York, N. Y., übert. von: Thomas A. Mitchell, Torrance, Calif., V. St. A. Elektrolytische Manganerzeugung aus einer Schmelze, die Doppelfluoride von Al mit K, Na oder Ca sowie geringe Mengen (2—5%) Al- oder Mg-Oxyde u. Mn-Oxyde (vorzugsweise MnO) gelöst enthält, die während der Elektrolyse ständig ergänzt werden. Das Mn wird an einer den Boden der Zelle bildenden Platte (Kathode) aus Cu, Fe oder einem anderen Stoff, ausgenommen C, abgeschieden. Entsprechend dem Anwachsen des Mn-Blockes senkt man die Zelle unter Drehen. Die Anode aus C taucht von oben her in den Elektrolyten. Das zum Ersatz des abgeschiedenen Mn erforderliche Mn-Oxyd bringt man zweckmäßig mit anderen Ergänzungsstoffen als Auskleidung an der Zelleninnenwand unter, die allmählich aufgezehrt wird. Es wird angenommen, daß Al u. Mg prim. aus dem Elektrolyten niedergeschlagen werden u. sich mit dem MnO unter Mn-Bldg. umsetzen. Das abgeschiedene Metall ist verhältnismäßig rein (96% Mn) u. besitzt einen niedrigen C-Geh. (0,8%). Das Verf. eignet sich auch zur Herst. von Ferromangan. (A. PP. 2 398 589 u. 2 398 590 vom 11/1. 1939, ausg. 16/4. 1946.) 818.6437

^k **Frank H. Wilson, übert. von: Hugh S. Cooper, Cleveland, O., V. St. A., Entgasen und Entkohlen von Metallbädern,** bes. von Cu-haltigen Al-Legierungen. In das Metallbad werden Gasgemische aus BCl_3 u. 5—20 Cl_2 eingeleitet. Durch die Bldg. von atomarem Cl bei der therm. Zers. des BCl_3 wird eine bes. wirksame Entkohlung erreicht, indem B die Löslichkeit von C, O u. N im Metall herabsetzt u. Cl die Gase austreibt. Außerdem wird durch den Cl_2 -Zusatz die B-Aufnahme durch das fl. Metall geregelt u. eine Verschlechterung der Eigg. durch zu hohen B-Geh. verhütet. Die Behandlung mit dem Gasgemisch wird abgebrochen, wenn eine weiße pulverige Krätze auf der Badoberfläche erscheint. Bei einer Al-Legierung mit 4—5% Cu wurde durch Behandlung mit einer Mischung aus BCl_3 u. 12% Cl eine porenfreie feinkörnige Legierung mit 0,03—0,05% B erreicht, bei welcher die Zugfestigkeit um 35—38% erhöht war. Die Dehnung war von 3 auf 5,5% angestiegen. (A. P. 2 369 213 vom 28/3. 1944, ausg. 13/2. 1945.) 818.6443

* **Fiat Soc. per Azioni, Turin, übert. von: Luigi Losana, Raffinieren von Leichtmetalllegierungen.** Die geschmolzenen Metalle werden mit Salzmischungen aus der Gruppe der Alkali- u. Erdalkalichloride u. MgO bei Temp. von 600—900° behandelt. Bes. werden BaCl_2 u. CaCl_2 verwendet, um ein spezif. Gewicht der fl. Mischung von 2,1—2,8 zu erzielen. Die Temperaturbedingungen werden so gewählt, daß das Flußmittel u. die Metallschmelze miteinander emulgiert werden. Durch Änderung des Temp. oder Zugabe von Salzen wird anschließend eine Trennung von Schlacke u. Metall erreicht. (It. P. 412 916, ausg. 27/2. 1946.) 802.6443

Aluminum Co. of America, Pittsburgh, Pa., übert. von: Walter A. Dean, Lakewood, O., V. St. A., Vergütung von Aluminiumlegierungen mit >70% Al u. Mg als Hauptlegierungsbestandteil. Nach dem Lösungsglühen werden die Legierungen in kochendem W. auf eine Temp. abgeschreckt, die über dem Knick in der Abkühlungskurve (Temperaturzeit) des betreffenden Gegenstands liegt u. dann an Luft auf Raumtemp. abgekühlt. Der Knick, hinter dem die Abkühlungsgeschwindigkeit stark ansteigt, ist wahrscheinlich auf das Auhören der Dampfentw. an der Berührungsstelle des Gegenstands mit dem W. zurückzuführen. Legierungen mit 6—15% Mg werden z. B. bei über 200° aus dem

Bad genommen. Sie weisen gleichzeitig hohe Festigkeit u. hohen Widerstand gegen Spannungskorrosion auf. (A. P. 2 390 238 vom 1/2. 1943, ausg. 4/12. 1945.) 818.6443

Aluminum Co. of America, Pittsburgh, übert. von: **Charles F. Fiscus**, Arnold, Pa., V. St. A., *Walzen von Aluminiumlegierungen* mit 3—10% Sn. Zur Erzeugung von heißgewalzten Brammen, aus denen bei dem bei ca. 315—450° erforderlichen Glühen kein Sn ausseigert, wärmt man Gußbarren aus der Legierung 1—12 Stdn. bei ca. 300—350° vor u. verwalzt sie dann bei 150—230° mit einer Querschnittsverminderung von 50—90% zu 6—13 mm dicken Brammen. (A. P. 2 391 401 vom 11/4. 1945, ausg. 25/12. 1945.) 818.6443

North Carolina Magnesium Development Corp., Asheville, übert. von: **Fritz J. Hansgig**, Black Mountain, N. C., V. St. A., *Magnesiumgewinnung* aus Mg-Silicaten mit Ca₂ als Reduktionsmittel. Um in Erzen, die neben Mg noch Oxyde von Schwermetallen, z. B. Fe, Ni, Cr, Mn u. Ti enthalten, einen Verbrauch des Carbids zur Red. dieser Stoffe zu verhüten, führt man eine Vorred. des Erzes mit C oder einem reduzierenden Gas durch u. mischt dem gemahlenen Gut CaC₂ nur im zu dem vorhandenen MgO stöchiometr. Verhältnis zu. Das Carbid soll höchstens 85% CaC₂ enthalten, so daß überschüssiges CaO zur Verschlackung der SiO₂ vorhanden ist. Die Reduktionsrückstände werden mit Ton in einem Drehofen erhitzt, worauf man ihnen Fe u. die übrigen Schwermetalle durch magnet. Behandlung entzieht. Das Konzentrat läßt sich auf legierten Stahl verarbeiten. Der Aufbereitungsrückstand stellt einen Zement dar. (A. P. 2 372 571 vom 19/10. 1943, ausg. 27/3. 1945.) 818.6445

Dominion Magnesium Ltd., Toronto, übert. von: **Lloyd Montgomery Pidgeon**, Rockcliffe Park, Ontario, Canada, *Kondensation von Magnesiumdämpfen*, die durch Red. von Mg-haltigen Stoffen mit Ferrosilicium in Metallretorten bei stark vermindertem Druck erhalten wurden. Zum mindesten an einem Ende der waagerechten Retorte ist ein Kondensator angebracht, in welchem durch 2 Kühlsysteme 2 Zonen zur getrennten Abscheidung von Mg u. Na aufrechterhalten werden. In jeder Zone befindet sich eine herausnehmbare Metallmanschette, auf der sich die Metalle abscheiden. Zwischen Kondensator u. Retorte bringt man zweckmäßig mehrere senkrechte Bleche mit versetzten Öffnungen an, um den Wärmefluß von der Retorte in den Kondensator weitgehend zu unterbinden. In den Blechzwischenräumen bringt man Mg-Abfälle unter. Vor Beginn der Red. verdampft das Mg u. wirkt als Fangstoff für oxydierende Gase. (A. P. 2 387 677 vom 11/5. 1942, ausg. 23/10. 1945. Can. Prior. 30/4. 1942.) 818.6445

Handy & Harman, New York, N. Y., übert. von: **Robert H. Leach**, Fairfield, Conn., V. St. A., *Silberlegierung* besteht aus 44—47,5(%) Ag, ferner Cu in einer solchen Menge, daß der Ag-Geh. das 2,6- bis 3,5fache des Cu-Geh. beträgt, sowie Zn u. Cd in einer Gesamtmenge von ≤ 40 . Der Zn-Geh. beträgt das 0,9- bis 1,2fache des Cd-Gehalts. Eine geeignete Legierung besteht z. B. aus 45,5 Ag, 16,5 Cu, 18 Zn, 20 Cd. Wegen ihrer hohen Dünflüssigkeit bei niedrigen Temp. (ca. 620°) eignet sich die Legierung bes. als Hartlot u. zu Schweißarbeiten. Außerdem ist sie gut hämmerbar u. besitzt hohe Festigkeit. (A. P. 2 383 976 vom 26/9. 1942, ausg. 4/9. 1945.) 818.6461

Aluminum Co. of America, Pittsburgh, Pa., übert. von: **Walter A. Dean**, Lakewood, O., V. St. A., *Hartlot*, bes. zum Verbinden von Gegenständen aus Al u. seinen Legierungen oder aus Al u. solchen aus anderen Metallen. Es handelt sich um Legierungen aus Ag u. Al mit Zusätzen von Cd + Cu oder Cd + Zn oder Cu + Zn in Mengen von je mindestens 0,1(%), in denen das Verhältnis der Gehh. von Ag zu Al wie 2—3:1 beträgt, u. die einen F. zwischen 450 u. 540° besitzen. Die Gehaltsgrenzen sind bei einem konstanten Verhältnis von Ag zu Al wie 2,2:1 aus beigefügten Schaubildern zu entnehmen. Die Lote nach A. P. 2 376 579 enthalten neben Ag u. Al noch Cd u. Cu, u. zwar vorzugsweise 2—17 bzw. 5—15, die nach A. P. 2 376 580 Cd u. Zn, vorzugsweise 5—15 bzw. 20—35, die nach A. P. 2 376 581 Cu u. Zn, vorzugsweise 5—10 bzw. 5—30. Alle Legierungen können zur Entw. besonderer Eig. 1—10 Sb, Pb, Sn, Bi, einzeln oder zu mehreren enthalten. Der F. der Lote liegt im Bereich n. Lösungsglühtemp. von Al-Legierungen, so daß man das Löten nach Aufbringen des Lotes auf die zu verbindenden Stellen gleichzeitig mit dem Lösungsglühen vornehmen kann. Die Lote besitzen höhere Festigkeiten als die bisher verwendeten niedriger schm. Legierungen. (A. PP. 2 376 579, 2 376 580 und 2 376 581 vom 10/3. 1943, ausg. 22/5. 1945.) 818.6461

* **Abraham C. H. Faurie**, *Gewinnung von Gold aus goldhaltigen Erzen*. Das pulverisierte Au-haltige Erz wird mit einer Cyanidlsg. behandelt. Zu dieser Lsg. wird ein Hg-Salz zugefügt. Nachdem das Au in Lsg. gegangen ist, wird die Lsg. durch Behälter geleitet u. dabei mit Cu-Platten in Berührung gebracht, die period. herausgeholt werden. Das abgeschiedene metall. Hg wird durch Erhitzen entfernt, u. nach einer bestimmten Zeit wird das abgeschiedene metall. Au von den Platten abgeschieden. (E. P. 572 578, ausg. 15/10. 1945.) 802.6463

* **Charles M. Moore**, *Reinigen von Metallgegenständen*. Um Oberflächenablagerungen aus Metalloxid oder Schlacke auf Metallgegenständen zu entfernen, wird ein Bad verwendet, das aus einer wss. Lsg. von Glycerin mit Bisulfat besteht. (E. P. 572 336, ausg. 3/10. 1945.) 802.6513

* **Norman Swindin**, *Gewinnung von Eisensalzen aus Beizflüssigkeiten*. Die heiße, verbrauchte Beizfl. wird in einen Behälter gepumpt, in dem durch Abkühlen ein Teil des Fe-Salzes entfernt wird. Aus diesem Behälter fließt die Fl. in einen Vorerhitzer, um die flüchtige Säure auszutreiben. Dann wird die vorerhitzte Fl. in einen Krystallisationsbehälter gebracht u. kommt dort mit heißen Gasen in unmittelbare Berührung. Auf diese Weise findet eine Entwässerung unter Konz. der Säure statt, u. das teilweise entwässerte FeSO₄ wird ausgefällt. (E. P. 575 776, ausg. 5/3. 1946.) 802.6513

* **Willard W. Hodge**, *Erneuerung verbrauchter Beizflüssigkeiten*. Aus verbrauchten Beizen wird durch Zusatz von wasserlös. Ketonen zur kalten Lsg. FeSO₄ ausgefällt. Der Nd. wird entfernt. Die freie Säure kann auf diese Weise weiter ausgenutzt werden. (E. P. 576 501, ausg. 8/4. 1946.) 802.6513

* **American Chemical Paint Co.**, *Sparbeize. Zur Verringerung der Einw. saurer Beizlsgg. auf Metalle* wird ein Reaktionsprod. aus einer chlorierten aliph. oder araliph. Verb., in der das Cl in Form einer Chlormethylgruppe anwesend ist, einer heterocycl. N-Base aus dem Steinkohlenteer u. einem anorgan. Thiocyanat oder Thioharnstoff verwendet. (E. P. 572 577, ausg. 15/10. 1945.) 802.6513

Carl Dittmann & Co., Deutschland, *Herstellung von rostschtützenden Phosphatschichten auf Eisen, Stahl oder Zink* bei einer Temp. unter dem Kp. der Lsg., vorzugsweise bei Raumtemp., dad. gek., daß die Lsg. neben einem Phosphat von Zn, Fe oder Mn u. einem oder mehreren Beschleunigern noch Stoffe enthält, die eine gleichmäßige Wrkg. des Beschleunigers sicherstellen u. infolgedessen konstante Arbeitsbedingungen schaffen. Neben Na-Nitrit-Zusätzen als Beschleuniger kommt z. B. ein Zusatz von NaF in Betracht, das durch Rk. mit freier Säure zu NaHF₂ umgesetzt wird u. dabei den Säuregeh. der Lsg. bei einem konstanten p_H-Wert zwischen 2 u. 3,5 erhält. Bei Temp. zwischen 20 u. 30°, bei denen eine Zers. des Nitrits nicht eintreten kann, wird schon nach wenigen Min. ein dichter, feinkörniger Phosphatüberzug erreicht. (F. P. 904 325 vom 17/5. 1944, ausg. 2/11. 1945. D. Prior. 2/3. 1943.) 818.6533

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Edwin Hastings Keller**, Chester Heights, Pa., V. St. A., *Korrosionsschutz von Metallen gegen den Angriff von Gefrierschutzlösungen*. Automobilzylinder, Zylinderköpfe u. Radiatoren werden durch Äthanolgefrierschutzlösungsgemische, bes. denaturierten Alkohol, der häufig verwendet wird, angegriffen. Durch Zusatz von Borax wird dies verhindert. Mehrwertige, normalerweise fl. Alkohole, bes. Äthylenglykol, dienen dabei als Lösungsmittel. Beispiele: 2 bis 7 (Teile) Äthylenglykol, 100 Äthanol, 1—5 Borax u. 1—60 H₂O oder 1,3—1,5 g Borax auf 100 cem wss. Äthanol u. etwa 77 Teile Äthylenglykol auf 23 Teile Borax. (A. P. 2 338 155 vom 17/12. 1942, ausg. 30/10. 1945.) 802.6539

IX. Organische Industrie.

Harry E. Westlake jr., *Die Schwefelung von ungesättigten Verbindungen*. Übersicht über die Rk. von S mit Olefinen u. Terpenen, ferner mit trocknenden Ölen zu *Faktis*, die Vulkanisation von *Kauschuk* u. die Schwefelung von *Asphalten* u. *Pechen*. 94 Literaturzitate. (Chem. Reviews 39. 219—40. Okt. 1946. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst. of Ind. Res.) 101.6600

* **S. L. Kukuretschenko** und **W. F. Lewandrowski**, *Nitriergemisch*. Ein Nitriergemisch erhält man durch Absorption von N-Oxyden u. SO₂ enthaltenden Gasen in konz. H₂SO₄. Die N-Oxyde werden durch Oxydation von NH₃ bei der Herst. von HNO₃ erhalten. Die SO₂ enthaltenden Gase sind die Abgase, die beim H₂SO₄-Kontaktverf. anfallen. (Russ. P. 67 289, ausg. 31/10. 1946.) 813.6575

* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: **Joseph H. Brown** und **Wm. B. Whalley**, *Fluoridivate des Methans* erhält man durch Behandeln eines nur mit Halogen (aber nicht F) substituierten Methans mit prakt. wasserfreiem HF in Abwesenheit eines Katalysators unter erhöhtem Druck bei 100—400°. — Behandelt man CCl₄ unter einem Druck von 1000 lbs./sq. in. bei 230—240° mit wasserfreiem HF, so erhält man unter Entw. von HCl in 63% ig. Ausbeute (bezogen auf die Menge des behandelten CCl₄) CCl₃F. (E. P. 576 189, ausg. 22/3. 1946.) 813.424

* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: Joseph H. Brown und Wm. B. Whalley, *Fluoriderivate aliphatischer Kohlenwasserstoffe* erhält man dadurch, daß man einen halogenierten aliphät. KW-stoff mit 2 oder mehr C-Atomen, der mindestens 4 Halogenatome (aber nicht F), von denen 3 an ein C-Atom gebunden sind, enthält, u. der keine anderen Substituenten aufweist, bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck in Abwesenheit eines Katalysators mit prakt. wasserfreiem HF behandelt. — Aus $\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ u. HF erhält man bei 200° u. einem Druck von 500—600 lbs./sq. in. $\text{CCl}_2\text{FCH}_2\text{Cl}$, Kp.₇₅₃ 85—89°. Bei 225° u. 500—600 lbs./sq. in. ergeben $\text{CCl}_3\text{CHCl}_2$ u. HF $\text{CCl}_2\text{FCHCl}_2$, Kp.₇₄₂ 115—120°. Durch Einw. von HF auf 455 (g) CCl_3CCl_2 erhält man bei 155° u. 500—600 lbs./sq. in. $120 \text{CF}_3\text{CCl}_2$, Kp.₇₅₇ 87—92°, $15 \text{CClF}_2\text{CCl}_2$, Kp.₇₅₇ 126—130°, u. $15 \text{CCl}_2\text{FCCL}_2$, Kp.₇₅₇ 167—168°. (E. P. 576 190, ausg. 22/3. 1946.) 813.424

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland (Erfinder: **Erich Schäffer**), *Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Monochloräthylen und Polychloräthylenen*. Bei der gleichzeitigen Herst. von Vinylchlorid u. einem Polychloräthylen durch Überleiten eines Gemisches von gasförmigem Acetylen u. chlorierten Äthanen mit 3—5 Cl-Atomen bei 200—300° über poröse Körper, die geeignete Katalysatoren, wie Metallchloride, enthalten können, wird die Ausbeute erhöht u. die Lebensdauer des Katalysators verlängert, wenn man den Ausgangsstoffen Hg-Dämpfe beimischt oder den Katalysator mit kleinen Mengen Hg u. bzw. oder Hg-Chlorid versieht. (F. P. 52 475 vom 24/8. 1942, ausg. 16/4. 1945. D. Prior. 25/10. 1941. Zusatz zu F. P. 821 523; C. 1938. I. 4533.) 813.425

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Herstellung von Vinylchlorid*. Bei der Herst. von Vinylchlorid (I) durch Überleiten von Acetylen (II) u. HCl über einen Katalysator, z. B. auf Silicagel aufgebracht Hg, bei 200° , macht es Schwierigkeiten, das zur Herst. erforderliche HCl trocken herzustellen. Das kann behoben werden, wenn man das Verf. zur Herst. von I aus II u. HCl mit dem Verf. zur Herst. von I durch Pyrolyse von Dichloräthan (III), bei der trockenes HCl frei wird, verbindet. — Man trägt fraktioniertes III ($n_D^{20} = 1,449-1,4452$) mit einer Geschwindigkeit von 3,5 Liter pro Stde. (4,4 kg) in ein eisernes in einem auf 515° erhitzten Salzbad befindliches, mit Schamotte gefülltes Reaktionsgefäß von 7 cm innerem Durchmesser u. 300 cm Länge ein. Unter diesen Bedingungen werden 85% des III umgewandelt. Man führt das Reaktionsgas durch einen auf 0° gekühlten Turm, in dem sich der Hauptteil des nicht umgesetzten III absetzt. Das aus dem Turm austretende Gas (ca. 1,850 Liter pro Stde.), das zu 46% aus I u. zu 50% aus trockenem HCl besteht, vermischt man mit trockenem II (Geschwindigkeit 900 Liter pro Stde.) u. leitet es durch ein 50 Liter fassendes Reaktionsgefäß, in dem sich ein Katalysator befindet, der durch Sublimieren von HgCl_2 in CO_2 bei 225° auf trockenes Silicagel erhalten worden ist. Die Anlagerung von HCl an II findet bei ca. 200° statt, überschüssige Wärme wird abgeführt. Nach dem Waschen mit W. u. Komprimieren bei 5 at erhält man pro Stde. 4,7 kg rohes I. (F. P. 906 869 vom 31/8. 1944, ausg. 22/2. 1946. Holl. Prior. 5/10. 1943.) 813.425

* **Standard Oil Development Co.**, *Abtrennen und Konzentrieren von Diolefinen*. Man trennt Diolefine aus KW-stoff-Gemischen ab u. konz. sie gleichzeitig, indem man die Behandlung mit einer ammoniakal. kupferhaltigen Lsg. vornimmt, die 2—5 Mol Cu auf den Liter, NH_3 u. ein Anion (a's Lactat, Formiat oder Glykolat), das ein in der ammoniakal. Lsg. lösl. Cu-Salz zu bilden vermag, enthält. Mit dieser haltbaren u. nichtkorrodierenden Lsg. kann man in Stahlgefäßen Diolefine von Monoolefine oder Paraffinen selektiv trennen. (E. P. 569 526, ausg. 29/5. 1945.) 813.427

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Diolefine mit konjugierten Doppelbindungen* erhält man in guter Ausbeute durch Behandlung mindestens 5 C-Atome enthaltender γ -chlorierter Äther mit dehydratisierenden Katalysatoren — Durch ein auf $250-300^\circ$ erhitztes Rohr, das mit 10% Bariumchlorid (Katalysator) enthaltendem Silicagel beschickt ist, leitet man unter einem Druck von 100 mm Hg Dämpfe des γ -Chlor- γ -methylbutylmethyläthers (I), den man aus Chlordimethyläther u. Isobutylene erhält, mit einer solchen Geschwindigkeit, daß pro Stde. ein Flüssigkeitsvol. durchströmt, das der Hälfte des Katalysatorvol. entspricht. Befreit man die austretenden Dämpfe durch Waschen mit W. von der HCl u. kühlt dann auf tiefe Temp. herunter, so scheidet sich ein Kondensat ab, das durch fraktionierte Dest. Methylchlorid u. Isopren ergibt. Aus 500 (Teilen) I erhält man so 192 reines I. (F. P. 905 156 vom 20/6. 1944, ausg. 27/11. 1945. D. Prior. 21/8. 1942.) 813.427

* **Procter & Gamble Co.**, *Hydrieren von Fettsäuren und deren Estern*. Zur Herst. von Alkoholen hydriert man Fettsäuren, Fettsäureester oder deren Gemische katalyt. bei erhöhter Temp. u. hohem Druck in Ggw. von Cu enthaltenden Katalysatoren u. einer

Cd-Seife. Die Cd-Seife soll in großer Menge zugegen sein. Ihre Menge soll aber geringer sein als die Menge der zu hydrierenden Substanz. (E. P. 569 923, ausg. 14/6. 1945.) 813.449

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Alkoholen der Acetylenreihe. Höhere KW-stoffe der Acetylenreihe, z. B. *Methyl-, Phenyl- oder Vinylacetylen* bzw. *Diacetylen* (I) oder auch Gemische dieser KW-stoffe, werden in fl. Phase mit Aldehyden in Ggw. von festen Ätzalkalien umgesetzt u. die entstehenden Alkoholate mit W. zersetzt. Als Aldehyde eignen sich bes. niedrige aliph. Aldehyde, wie Form-, Acet-, Propionaldehyd (höhere Alkohole reagieren langsamer u. unvollständig); als Lösungsm. Diäthyl-, Dipropyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Pyridin usw., unter Ausschluß von W. u. Alkoholen. Auch überschüssiger Acetylen-KW-stoff kann als Lösungsm. dienen. Das Ätzalkali wird zweckmäßig in äquimol. Menge verwendet (z. B. auf 1 Mol Methylacetylen usw. 1 Mol. Ätzalkali); I vermag 1 oder 2 Mol Aldehyd zu binden, doch kann auch bei Ggw. von nur 1 Mol Ätzalkali in diesem Falle das Diacetylen glykol im Überschuß über den Diacetylenmonoalkohol entstehen. Die Reaktionstemp. soll im allg. zwischen 20 u. 50° liegen. — Man setzt bei 0° eine Suspension von 120 g gepulvertem KOH in 1 Liter Ae. mit 50 g I, das 10% *Vinylacetylen* (II) enthält, um, gibt unter Rühren u. Rückflußkühlung in 2 Stdn. 70 g gepulverten *Paraformaldehyd* (III) zu, erwärmt nach Abklingen der Rk. $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden, fügt nach Abkühlen die berechnete Menge 20%ig. H₂SO₄ zu, hebt die obere äther. Schicht ab, extrahiert die untere mit Ae., verjagt den Ae. u. das nicht umgesetzte I aus den vereinigten äther. Lsgg. u. gewinnt *Hexadien-2.4-diol-1.6* als kristallin. Substanz (F. nach Umkrystallisierung aus W. 112°), die noch etwas *Pentadien-2.4-ol-1* (aus I u. 1 Mol Aldehyd) u. *Penten-4-in-2-ol-1* (aus II) enthält. — Aus *Phenylacetylen* u. III *3-Phenylpropin-2-ol-1*, Kp.₁₃ 135—140°. (F. P. 890 317 vom 2/1. 1943, ausg. 4/2. 1944. D. Prior. 22/1. 1942.) 832.471

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Alkoholen der Acetylenreihe. *Vinylacetylen* (I) oder andere höhere Acetylen-KW-stoffe, die mindestens ein an ein Acetylenkohlenstoffatom gebundenes H-Atom enthalten, z. B. *Diacetylen* (II), werden in Ggw. einer wss. Ätzalkalilsg. mit Ketonen, bes. mit solchen der aliph. oder alicycl. Reihe, umgesetzt. Bevorzugte Reaktionstemp.: 10—50°. Die Ätzalkalilsg. soll ziemlich konz. sein, damit die Acetylenalkohole sich als Alkoholate abscheiden. — Z. B. leitet man durch 1 Liter KOH (50%ig), aus der die Luft mit N₂ vertrieben wurde, bei 40° pro Stde. 400 ccm eines Gemisches aus 50 (Teilen) II, das 10% I enthält, u. 118 *Aceton* (III), wobei die KOH umgepumpt wird (Geschwindigkeit: 60 Liter/Stde.). Das *2.7-Dimethyloctadiin-3.5-diol-2.7* wird als festes *Mono-K-Salz* isoliert u. mit H₂SO₄ zersetzt. *Dimethyloctadiindiol*, F. 133°; daneben *5-Methylhexen-1-in-3-ol-5* (aus I), Kp.₁₇ 66 bis 70°. — Wird III durch *Methyläthylketon* ersetzt, so bildet sich *3.8-Dimethyldecadiin-4.6-diol-3.8*, F. 91°. (F. P. 890 423 vom 28/1. 1943, ausg. 8/2. 1944. D. Prior. 23/2. 1942.) 832.471

Schaffgotsch-Benzin G. m. b. H., Deutschland, Herstellung von aliphatischen Sulfonsäuren aus gesättigten nichlaromat. KW-stoffen durch Einw. von SO₂ u. O₂ unter der Einw. von photoakt. Strahlen unter Ausschluß von jeglichem Wasserdampf. — *n-Heptan* wird mit einem trockenen Gasmisch, welches 2 Mol SO₂ u. 1 Mol O₂ enthält u. welches mit konz. H₂SO₄ u. anschließend mit P₂O₅ getrocknet worden ist, in Jenaer Glasflaschen unter der Einw. einer im Abstände von 20 cm befindlichen Lichtbogenlampe 12 Stdn. sulfoniert. Dabei scheidet sich eine Sulfonsäureschicht aus. Es entstehen aus 170 g *n-Heptan* 24 g *Heptansulfonsäure*. (F. P. 902 855 vom 21/3. 1944, ausg. 14/9. 1945. D. Prior. 23/3. 1943.) 808.514

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Metallsalzen von organischen Sulfonsäuren, welche frei von Alkali-, NH₄- u. Aminalsalzen sind, die bei der Umsetzung der entsprechenden Sulfonate mit den Metallsalzen als Nebenprodd. entstehen. Die Umsetzung wird in Ggw. eines Lösungsm. durchgeführt, in welchem die als Nebenprodd. gebildeten Salze unlösl. sind. Hierfür geeignete Lösungsmittel sind z. B. fl. oder tiefschm. aliph., aromat. oder cycloaliph. Alkohole, z. B. Äthyl-, Propyl- oder Isopropylalkohol, die verschied. Butylalkohole, Benzylalkohol, Cyclohexanol, Glykole, Glycerin, Cyclohexantriol. — In eine erhitzte Suspension von 56 (Teilen) wasserfreiem CaCl₂ in 1000 Isopropylalkohol wird ein Gemisch aus 300 des Na-Salzes eines sulfonierten KW-stoff-Gemisches von der CO-Hydrierung (Kp. 285—345°) u. aus 3000 Isopropylalkohol eingetragen. Danach wird 1 Stde. unter kräftigem Rühren gekocht. Dabei scheidet sich das als Nebenprodd. entstehende NaCl ab, während das gebildete Ca-Sulfonat in Lsg. bleibt. Nach dem Filtrieren wird das *Ca-Sulfonat* durch Verdampfen des Lösungsm. als weißes Pulver gewonnen. — In gleicher Weise wird mit BeCl₂ das entsprechende *Be-Sulfonat* u. aus dem Benzylaminsulfonat mit CaCl₂ das Ca-Sulfonat erhalten. (F. P. 901 971 vom 15/2. 1944, ausg. 14/8. 1945. D. Prior. 18/1. 1943.) 808.514

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Sulfimiden. Mindestens 3 Mol NH₃ oder prim. Amin werden auf 2 Mol eines Sulfonsäurehalogenids zur Einw. gebracht, wobei eine schwache Konz. an NH₃ bzw. Amin aufrechterhalten wird. Die Sulfimide können mit mineral. oder organ. Basen in ihre Salze übergeführt werden. Als Ausgangsstoffe eignen sich beliebige aliph., alicycl., arom. oder heterocycl. Sulfonsäurehalogenide, z. B. diejenigen von Propansulfonsäure, Propan-1,3-disulfonsäure, Dodecyl-, Cetyl-, Tetrahydronaphthalin-, Benzyl-, Benzol-, Cyclohexan-, p-Toluolsulfonsäure, Benzol-1,3-disulfonsäure, Dimethylanilin-p-sulfonsäure, 2,5-Dichloranilin-4-sulfonsäure, p-Stearylaminobenzol-, p-Octadecyloxybenzolsulfonsäure, Thiophen-2-sulfonsäure, Einwirkungsprodd. von Halogen u. SO₂ auf aliph., gesätt. KW-stoffe oder auf Halogen-KW-stoffe, u. Gemische. — Die Rk. mit NH₃ erfolgt z. B. in der Weise, daß NH₃ langsam der Oberfläche des Sulfonhalogenids, das gut gerührt wird u. geschmolzen oder in einem indifferenten Lösungsm. gelöst vorliegt, zugeführt oder, mit Luft verd., in die Reaktionsfl. eingeleitet wird. An Aminen sind Methyl-, Äthyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Octadecylamin u. Anilin genannt. — Aus *Dodecylsulfochlorid* (100 g) u. NH₃ (9 g) bei 90° *Dodecylsulfimid*, F. 86°, dessen wasserlös. Alkalisalze als *Schaummittel* verwendet werden können. — Aus Sulfochlorierungsprodd. von aliph. KW-stoffen u. NH₃ als *Emulgiermittel* brauchbare Produkte. — *Sulfimide* aus *p-Toluolsulfochlorid* u. NH₃; aus *p-Dodecylbenzolsulfochlorid* (I) u. NH₃ (für die Herst. von I wird *p-Dodecylbenzolsulfonsäure* dadurch gewonnen, daß *Lauraphenon* zu *Dodecylbenzol* hydriert u. dieses sulfoniert wird). — Aus *Propansulfochlorid* u. NH₃ *NH₄-Salz von Propansulfimid* als hochviscose Flüssigkeit. — Aus *Octylsulfochlorid* u. NH₃ *Diocylsulfimid* als *wachsartige Masse*. (F. P. 891 460 vom 23/2. 1943, ausg. 8/3. 1944. D. Prior. 24/2. 1942.) 832.514

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Hellfarbige Ester aus Fettsäuren und mehrwertigen Alkoholen erhält man in einfacher Weise dadurch, daß man Entfärbungsmittel, wie Entfärbungskohle (a) u. bzw. oder Bleicherden (b), in Mengen von mindestens 1% dem Veresterungsgemisch bereits vor der Veresterung zusetzt. — Zu 470 (Teilen) einer durch Oxydation von Paraffin erhaltenen Säure mit der SZ. 500 u. einer Kettenlänge von C₄ bis C₆ fügt man 136 Pentaerythrit, 3,5 a u. 1 b, erhitzt das Gemisch unter Rühren auf 180°, entfernt die nicht umgesetzte Säure mit einer verd. wss. NaOH-Lsg., wäscht den Ester, trocknet ihn u. filtriert dann das Entfärbungsmittel ab. Man erhält einen fast farblosen Ester, der einem Ester entspricht, der durch Dest. gereinigt worden ist. — In ähnlicher Weise erhält man ein hellfarbiges Estergemisch, wenn man 750 eines Gemisches höherer Fettsäuren mit der SZ. 160, 145 Hexantriol, 4 a, 4 b u. 0,8 Zn oder Mg unter Rühren bei 210° erhitzt, bis die errechnete Menge des freiwerdenden W. abdest. ist. — Durch Verestern von 845 Oleinsäure u. 100 Glycerin in Ggw. von 5,4 a u. 1,8 b, bei Temp. von 200° erhält man einen Ester von schöner heller gelber Farbe. (F. P. 899 846 vom 17/11. 1943, ausg. 12/6. 1945. D. Prior. 22/9. 1942.) 813.654

* **Shell Development Co.,** übert. von: **Kenneth E. Marple, Theodore W. Evans und Bert Borders, Nitrile.** Man behandelt ein ungesätt. Amin, das wenigstens eine durch eine einfache Bindung mit dem N-Atom verbundene CH₂-Gruppe enthält, in Ggw. eines Oxydationskatalysators bei mindestens 450° mit O₂. — Eine 30%ig. wss. Lsg. von *Methallylamin* (I) wird verdampft u. mit O₂ im Molekularverhältnis 1:0,83 vermischt. Dieses Gemisch wird bei einer Temp. von ca. 500° durch ein schwaches, stählernes, mit Ag-Spänen gefülltes Reaktionsgefäß geschickt. Die Umsatzgeschwindigkeit von I beträgt ca. 0,585 g in der Minute. In ca. 492 Min. werden 76 Mol-% I in *Methacrylonitril* übergeführt. (E. P. 570 835, ausg. 25/7. 1945.) 813.660

* **Wingfoot Corp., Alkoxypropionitrile.** Ein α-monoalkyl- oder -halogensubstituiertes Acrylonitril kondensiert man mit einem aliph. Alkohol in Ggw. eines Katalysators, der aus einem Alkalimetall, Alkalimetallhydroxyd oder tert. Amin besteht. Das Alkalimetall kann Na sein, das in Form eines Alkalialkoholats verwendet wird. Man erhält α-mono- u. α,β-disubstituierte Propionitrile der allg. Zus. ROCH₂CR'CN, worin R Alkyl u. R' Alkyl, Alkoxy oder Halogen bedeutet. — So ergibt CH₃ONa u. CH₂:CBrCN ein Prod., das bei 36 mm von 96—101° sd., u. zu 6,4% aus *Methoxybrompropionitril* u. 93,6% aus *Dimethoxypropionitril* besteht. Aus Iso-C₄H₉ONa u. CH₂:CCH₃CN erhält man β-*Isobutoxyisobutyronitril*, Kp₆₀ 117°, D₁₅²⁶ = 0,851, n_D^{25,5} = 1,4125. (E. P. 572 101, ausg. 24/9. 1945.) 813.681

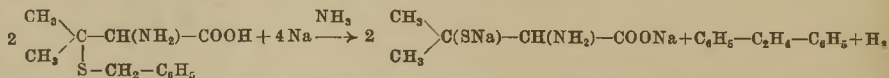
* **Titanium Alloy Manufacturing Co.,** übert. von: **Cecil E. Every, Titanium- und Zirkoniumverbindungen.** Man gibt eine wss. Lsg. eines Zr- oder Ti-Salzes zu einer Lsg. eines Alkalimetall- oder NH₄-Carbonats u. rührt die Mischung, bis ein pH-Wert von wenigstens 6 erhalten worden ist. Die erhaltenen Ndd. werden gewaschen u. zu einer wss. Lsg. einer Säure, z. B. (COOH)₂, gegeben, die eine Dissoziationskonstante besitzt, die

größer ist als die von H₂CO₃. Die saure Lsg. enthält eine kleine Menge Octylalkohol. Es wird eine Verb. der allg. Zus. (MO)_nX₂ (M = Zr oder Ti, X ist die Säure, die mit dem Carbonat in Rk. tritt, u. n die Wertigkeit des Säurerestes) in wesentlichen Mengen erhalten. (E. P. 569 054, ausg. 2/5. 1945.) 813.693

* American Cyanamid Co., übert. von: Hans Z. Lecher und James K. Dixon, *Acetylieren von Cyanhydrinen*. $\alpha\alpha'$ - u. $\alpha\beta$ -Cyanhydrine (I), wie CH₃CH(OH)CN, (CH₃)₂C(OH)CN (II), CH₂:CHCH(OH)CN, C₆H₅CH₂CH(OH)CN, Cyclohexanolcyanhydrin usw., acetyliert man durch Behandeln von I mit CH₂:CO bei 25–40° mit oder ohne Verdünnungsmittel. Die Reaktionsprodd. werden durch Dest. im Vakuum abgetrennt u. gereinigt. — Aus Ketten u. II erhält man (CH₃)₂C(CH₃COO)CN. HOCH₂CH₂CN ergibt CH₃COOCH₂CH₂CN, u. mit CH₃CH(OH)CH₂CN erhält man CH₃CH(CH₃COO)CH₂CN. (A. P. 2 383 137, ausg. 21/8. 1945.) 813.735

American Cyanamid Co., Lindley Clair Beegle und Edwin Oscar Hook, V. St. A., *Herstellung von Estern von β -(Benzylmercapto)-valinestern*, von β -(Benzylmercapto)-valin und von Estern von α -Nitro- β -(benzylmercapto)-isovaleriansäure. In den Estern der zuletzt genannten Säure (mit aliphatic, cycloaliphatic oder aromatic Oxyverb.), die durch Umsetzung von Estern von α -Nitrodimethylacrylsäure mit Benzylmercaptan (I) gewonnen werden, wird die Nitro- zur Aminogruppe red., z. B. mit Sn u. HCl in Methanol bei unterhalb 50° liegenden Temperaturen. — 192 g α -Nitrodimethylacrylsäureäthylester werden mit 1–2 g Piperidin u. langsam unter Rühren mit 138 g I versetzt, wobei die Temp. ca. 50° betragen soll. Man läßt über Nacht stehen u. red. das Rohprod., α -Nitro- β -(benzylmercapto)-isovaleriansäureäthylester, mit Sn u. HCl. Bei der Aufarbeitung des komplexen Sn-Salzes fällt β -(Benzylmercapto)-valinäthylesterhydrochlorid in 63,6% ig. Ausbeute an. Hieraus durch Verseifung mit 6 n HCl β -(Benzylmercapto)-valinhydrochlorid, dann durch Behandlung mit NaOH freies β -(Benzylmercapto)-valin, F. 208–209°. — In analoger Weise können der Methyl-, Butyl-, Hexyl-, Cyclohexylester usw. von β -(Benzylmercapto)-valin hergestellt werden. (F. P. 913 736 vom 27/8. 1945, ausg. 18/9. 1946. A. Prior. 17/7. 1944.) 832.834

American Cyanamid Co., Lindley Clair Beegle und Edwin Oscar Hook, V. St. A., *Herstellung von β -Mercaptovalin (I) und seinen Metallsalzen*. β -(Benzylmercapto)-valin (II) (vgl. F. P. 913 736; vorst. Ref.) wird mit metall. Na z. B. in fl. NH₃ oder in wasserfreiem Butanol reduktiv gespalten, gemäß:



Als Nebenprod. entsteht *Dibenzyl*, III. Freies I wird durch Behandlung der ammoniakal. Lsg. mit NaCl u. dgl. erhalten. Man isoliert es zweckmäßig in Form eines seiner Säuresalze, etwa mit HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ oder Essigsäure u. neutralisiert dieses mit Alkali. Aus freiem I lassen sich die Salze mit K, Na, Ca, Mg, NH₄, Pyridin, Morpholin, Diäthanolamin usw. herstellen. Mit Schwermetallen, wie Cu, bilden sich komplexe Salze, auch bei geringen Metallionenkonzentrationen. Die neuen Verb. eignen sich daher als *Desaktivierungsmittel für Metalle*. Überläßt man I sich selbst in Ggw. eines geeigneten, mit HCl gesätt. Alkohols, so entstehen die Ester, z. B. der Methyl-, Äthyl-, n Propylester. — Die Prodd. können auch in der *experimentellen Medizin* u. als *Zwischenprodd. für die Herst. von chemotherapeut. u. pharmazeut. Substanzen* verwendet werden. Ferner eignen sie sich für die *Strukturforschung von komplizierten organ. Verbindungen*. — Z. B. werden 45 g β -(Benzylmercapto)-valinäthylesterhydrochlorid 3 Stdn. mit 200 cem 6n NaOH am Rückfluß behandelt, die Lsg. mit Aktivkohle versetzt u. filtriert, II durch Zugabe von NaOH bis p_H 6 gefällt, das Gemisch gekühlt, filtriert, der Nd. mit wenig kaltem W., A. u. Ae. gewaschen. 20 g II werden in 300 cem fl. NH₃ gelöst u. unter Rühren mit 4,3 g Na in kleinen Anteilen versetzt, bis eine mindestens 20 Min. vorhaltende Blaufärbung auftritt. Dann gibt man in kleinen Mengen die äquivalente Menge NH₄Cl zu, verdampft überschüssiges NH₃ zunächst auf dem Wasserbad, dann im Vakuum, gibt zum Rückstand 150 cem Methanol, leitet durch das Gemisch trockenes HCl-Gas bis zur kongosauren Rk., rührt, filtriert, dampft das Filtrat im Vakuum ein. 17 g I-Hydrochlorid, F. 170–175° (aus Methanol). (F. P. 913 737 vom 27/8. 1945, ausg. 18/9. 1946. A. Prior. 17/7. 1944.) 832.834

* Eastman Kodak Co., übert. von: Harold Von Bramer und Lee G. Davy, *N-sek.-Butyl-p-nitroanilin*. Erhitzt man ein Gemisch von 236,4 (g) p-ClC₆H₄NO₂, 328 sek. C₄H₉NH₂, 109 H₂O, u. 1 K₂Cr₂O₇ 8 Stdn. bei 185°, so erhält man *N-sek.-Butyl-p-nitroanilin*, Kp.₁₀ 140 bis 145°, D. 1,105. (A. P. 2 388 886, ausg. 13/11. 1945.) 813.1164

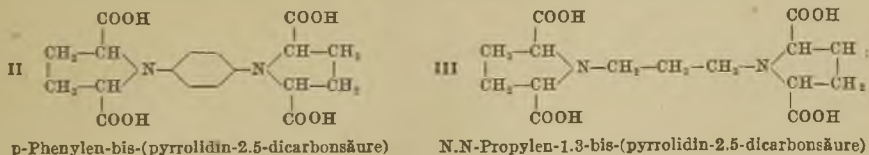
* **Universal Oil Products Co.**, übert. von: William J. Mattox, *Styrol aus Benzol und Äthylen*. Man alkyliert C_6H_6 mit C_2H_4 bei 200–400° in Ggw. eines Katalysators, wie H_3PO_4 , $AlCl_3$, $AlBr_3$, $ZnCl_2$ oder $ZrCl_4$, unter überatmosphär. Druck (900 lbs./sq.in.) u. erhält ein Gemisch von Mono- u. Polyäthylbenzolen. Dieses Gemisch führt man durch Erhitzen auf 450–700° in Ggw. eines Katalysatorgemisches aus SiO_2 , Al_2O_3 u. einer dehydrierenden Verb., wie Cr-Oxyd, in Styrol über. Nicht umgesetztes Äthylbenzol wird in die zweite u. C_2H_4 in die erste Verfahrensstufe zurückgeführt. Der Entalkylierungs-Dehydrierungskatalysator kann aus 100 (Mol) SiO_2 , 15 Al_2O_3 u. 12 Cr-Oxyd bestehen. Man erhält, bezogen auf C_2H_4 , Ausbeuten an Styrol von 90–95%. (A. P. 2 389 444, ausg. 20/11. 1945.) 813.1784

* **Herbert Stelner und Sydney Whincup**, *Styrol oder alkylsubstituierte Styrolé erhält man aus $C_6H_5C_2H_5$ oder alkylsubstituiertem $C_6H_5C_2H_5$ durch katalyt. Dehydrierung.* Der Katalysator besteht aus auf Oxyden des Be, Mg, Ca, Sr oder Ba niedergeschlagenem CoO_2 . MgO ist eine bes. gute Trägersubstanz für das CoO_2 . Die CoO_2 -Menge macht 10–25 Gewichts-% der Gesamtmenge von Trägersubstanz u. Katalysator aus. (E. P. 576 416, ausg. 3/4. 1946.) 813.1784

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *4.4'-Substituierte Benzophenone* können aus ih. techn. Isomerengemischen rein erhalten werden, indem man die Gemische mit sulfonierenden Mitteln, z. B. Oleum u. Chlorsulfonsäure bei gewöhnlicher Temp. oder konz. Schwefelsäure bei 120–170°, behandelt. Es tritt dabei eine Sulfonierung der Isomeren ein, während die 4.4'-Derivv. nicht sulfoniert werden. — Man trägt das techn. Gemisch von isomeren Dichlorbenzophenonen, das man in Ggw. von $AlCl_3$ durch Umsetzen von Chlorbenzol mit Phosgen erhalten kann, in die ca. 4 fache Menge konz. Schwefelsäure ein, erhitzt 6 Std. auf 150–170°, gibt das Gemisch auf Eis, saugt den entstandenen Nd. ab u. neutralisiert ihn durch Waschen mit alkal. Mitteln. Man erhält nach dem Trocknen prakt. reines 4.4'-Dichlorbenzophenon, F. 138°. Die Ausbeute beträgt 67% des Rohprodukts. Aus den entsprechenden Isomerengemischen erhält man ferner 4.4'-Dimethoxybenzophenon, F. 132–135°, in einer Ausbeute von 90% der theoret. möglichen Menge, u. prakt. reines 4.4'-Dimethylbenzophenon, F. 89–91°. (F. P. 899 334 vom 30/10. 1943, ausg. 28/5. 1945. D. Prior. 23/9. 1942.) 813.2522

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Aralkylnaphthalinen*. Man läßt Naphthalin, Alkylbenzol u. Cl_2 in einem einzigen Arbeitsgang aufeinander einwirken, derart, daß die Chlorierung des Alkylbenzols in der Gasphase, die Einw. des chlorierten Prod. auf das Naphthalin dagegen in der fl. Phase vor sich geht. (F. P. 900 932 vom 3/1. 1944, ausg. 12/7. 1945. D. Prior. 15/7. 1942.) 819.2638

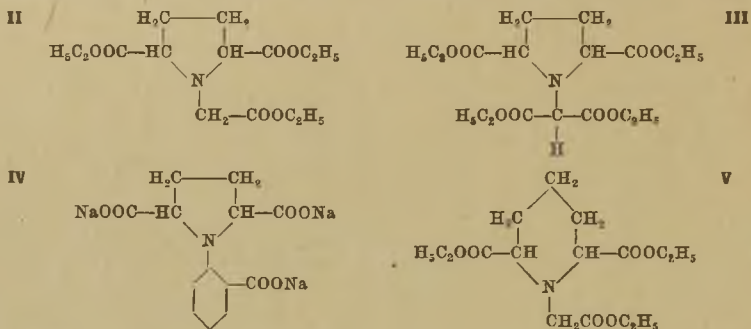
Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung stickstoffhaltiger Polycarbonsäuren der heterocyclischen Reihe und ihrer funktionellen Derivate*. Läßt man Verb. der allg. Formel $R \cdot CH(X) \cdot (CH_2)_n \cdot CH(X) \cdot R_1$ (I), in welcher R u. R_1 Carboxylgruppen oder funktionelle Derivv. dieser Gruppen, X ein Halogenatom u. n die Zahl 2 oder 3 bedeuten, mit prim. Diaminen, die gegebenenfalls ihrerseits Carboxylgruppen oder funktionelle Derivv. dieser Gruppen besitzen können, reagieren oder behandelt man Verb. der Formel I mit NH_3 oder NH_3 liefernden Stoffen u. das dabei gebildete Reaktionsprod. hierauf mit Dihalogenverb. mit einem reaktionsfähigen Halogenatom, die gleichfalls ihrerseits Carboxylgruppen oder funktionelle Derivv. dieser Gruppen besitzen können, so erhält man Polycarbonsäuren der Formeln II u. III. Verb. der Formel I, welche für



die Rk. in Frage kommen, sind z. B.: α,α' -Dibromadipinsäure, α,α' -Dibrompimelinsäure, α,α' -Dibrom- β -methyladipinsäure, das Nitril der α,α' -Dichloradipinsäure. Als Diamine sind zu nennen: Äthylendiamin, 1.4-Butylendiamin, p-Phenylendiamin u. Diaminobornsteinsäure. Als Dihalogenverb. kommen schließlich in Frage: Dichloräthylen, Dibromtrimethylen, 1.5-Dichlorpentan, Xylylenbichloride u. α,α' -Dibromdiäthyladipat. Es werden z. B. Äthylen-bis-(pyrrolidin-2.5-dicarbonsäure), II, N,N'-Äthylen-bis-(piperidin-2.6-dicarbonsäure) u. III hergestellt. (F. P. 900 726 vom 22/12. 1943, ausg. 6/7. 1945. D. Prior. 5/12. 1939.) 819.2956

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung stickstoffhaltiger cyclischer Polycarbonsäuren und ihrer funktionellen Derivate*. Läßt man auf Verb. der Formel $R \cdot CH$

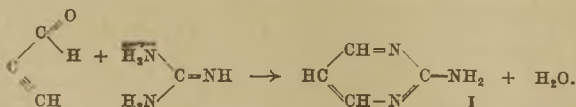
(X)·(CH₂)_n·CH(X)·R₁ (I), worin X ein Halogenatom, R u. R₁ Carboxylgruppen oder ihre funktionellen, durch Verseifung leicht in Carboxylgruppen umwandelbaren Derivv. u. n die Zahl 2 oder 3 bedeuten, prim. Amine mit mindestens einer Carboxylgruppe oder einem funktionellen Deriv. dieser Gruppe, z. B. auf α,α'-Dibromadipinsäure, α,α'-Dibrompimelinsäure, das Dinitril der α,α'-Dichloradipinsäure u. α,α'-Dibrom-β-methyladipinsäure als prim. Amine Aminoessigsäure, ihre Ester u. Amide, Aminoacetonitril, α-Aminopropionsäure, α-Aminobuttersäure, β-Oxy-α-aminopropionsäure, Aminomalonsäure, Anthranilsäure u. ihre Ester, einwirken oder bringt man auf Verb. der Formel I zunächst NH₃ oder NH₃ abgebende Stoffe, wie (NH₄)₂CO₃, u. auf das hierbei gebildete Reaktionsprod. organ. Verb. mit mindestens einem austauschbaren Halogenatom u. mindestens einer Carboxylgruppe oder einem ihrer funktionellen Derivv., z. B. Chloressigsäure, Chlormalonsäure, Brombernsteinsäure, α-Chlorphenylessigsäure, ihre Ester oder ihre Amide, o-Chlorbenzonnitril, zur Einw., so erhält man Verb. der Formeln II—V. So z. B. aus



α,α'-Dibromdiäthyladipat u. Äthylglykolat den *Triäthylester der Pyrrolidin 2.5-dicarboxy-N-essigsäure* (II), aus Aminodiäthylmalonat u. α,α'-Dibromdiäthyladipat den *Tetraäthylester der Pyrrolidin-2.5 dicarboxy-N-malo säure* (III), aus Äthylanthranilat u. Dibromdiäthyladipat nach Verseifung das Tricarbonsäure-Na-Salz der Formel IV u. aus α,α'-Dibromdiäthylpimelat u. Äthylglykolat den *Triäthylester der Piperidin 2 6 dicarboxy-N essigsäure* gemäß Formel V. (F. P. 900 759 vom 21/12. 1943, ausg. 9/7. 1945. D. Prior. 5/12. 1939.) 819.2956

Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: Charles Oechslin), Frankreich (Seine), *Herstellung von 2-Aminopyrimidin (I)* durch Red. von *2-Amino-4.6-dichlorpyrimidin* (II) mit Zn-Staub in alkal. Medium, bes. in Lsgg. von Na₂CO₃ oder Di- u. Tri-Na-Phosphat u. bei ca. 100°. Der Zn-Staub kann verkupfert sein (2% Cu). — Z. B. erhitzt man 66 cem Na₂CO₃-Lsg. (1,4% ig) mit 1 g Zn-Staub auf 95—98° u. gibt nach u. nach abwechselnd 12,8 cem Na₂CO₃-Lsg. (13% ig.) u. 3,3 g II, gemischt mit 10 g Zn-Staub, innerhalb 30 Min. hinzu. Dann erwärmt u. rührt man noch weitere 30 Min., filtriert, wäscht, macht mit H₂SO₄ kongosauer, dampft im Vakuum ein, nimmt den Rückstand in 50 cem A. auf, neutralisiert mit Na-Äthylat auf p_H 7,5, filtriert, dampft zur Trockne, gibt 70 cem Bzl. zu, dest. 10 cem ab, filtriert, dampft abermals ein. Der Rückstand wird getrocknet u. besteht aus I vom F. 123—124°. Ausbeute: 42,1%. — Weitere Beispiele. (F. P. 907 635 vom 22/7. 1943, ausg. 18/3. 1946.) 832.3502

Schering A. G., Deutschland, *Herstellung von 2-Aminopyrimidin (I) und seinen Homologen. Guanidin* (II) oder ein Salz desselben wird mit einer Carbonylverb. der nebenst. Zus., in der R u. R' Wasserstoff oder KW-stoff-Reste bedeuten, oder mit Derivv., die unter den Reaktionsbedingungen freie Carbonylverb. liefern können, bes. Acetalen, Ketalen oder Mercaptalen, vorzugsweise in saurer Lsg., umgesetzt. Die Herst. von I aus II u. *Propargylaldehyd* (IV) verläuft z. B. nach untenst. Schema. — Z. B. werden 12,8 g *Propargylaldehyddiäthylacetal* (III) u.



21,6 g II-Sulfat 10 bis 12 Stdn. in 500 cem n. H₂SO₄ geschüttelt, das Gemisch mit NaOH schwach alkal. gemacht, mit Ae. extrahiert, der Ae. verjagt, der Rückstand aus Bzl. umkrystallisiert. 50% ig. Ausbeute an I. — Auch die Umsetzung von II-Carbonat mit III oder IV; ferner von IV-Methyläthylacetal mit II-Carbonat führt zu I. (F. P. 896 889 vom 30/7. 1943, ausg. 6/3. 1945. D. Prior. 30/7. 1942.) 832.3502

* **Manchester Oxide Co. Ltd.**, übert. von Denis E. Wheeler und Pavel Krug, *2-Amino-pyrimidin*. 2-Amino-4,6-dichlorpyrimidin (I) kann in wss. Dispersion unter alkal. Bedingungen mit fein verteiltem metall. Zn zum *2-Aminopyrimidin* red. werden. — 8 (g) NaOH in 500 ccm H₂O läßt man sd., fügt sehr langsam 10 I, vermischt mit 100 Zn-Staub, hinzu u. versetzt gleichzeitig aus einem Tropftrichter mit 13 NaOH in 100 H₂O. Nachdem alles I zugegeben worden ist, setzt man das Sieden weitere 2 Stdn. fort. Das Gemisch wird dann heiß filtriert, das Filtrat mit verd. HCl angesäuert u. auf ein kleines Vol. konzentriert. Macht man dann mit verd. NaOH alkal. u. kühlt ab, so erhält man einen Nd. von 2 *Aminopyrimidin*. (E. P. 577 119, ausg. 6/5. 1946.) 813.3502

N. V. Cosmopharma, Mij. voor Chemisch-Pharmazeutische Industrie, Holland, Herstellung von 3-Methyl-4-amino-2,6-dioxyypyrimidin (I) durch Kondensation von *N-Acetyl-N'-methylharnstoff* (II) u. *Cyanessigsäureäthylester* (III), dad. gek., daß eine der beiden Reaktionskomponenten im Überschuß vorhanden ist, u. zwar vorzugsweise III. Die Ausbeute an I steigt dabei bis auf 67—69%. — Z. B. löst man 51 (Gewichtsteile) Na in 900 Volumenteilen absol. A., fügt 135 III u. 116 II in gut getrocknetem Zustand hinzu, erhitzt unter Rühren u. Feuchtigkeitsausschluß 3—4 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden, kühlt ab, trennt das Na-Salz von I von der Mutterlauge, dampft diese unter vermindertem Druck ein, löst den Rückstand zusammen mit dem Na-Salz in W., säuert mit 560 Essigsäure (25%ig) an, läßt 12 Stdn. bei 0° stehen u. isoliert das krystallin. I. Weitere Anteile aus den Mutterlauge. — Verwendung für die *Synth. von Theophyllin, Theobromin u. Coffein*. (F. P. 891 263 vom 17/2. 1943, ausg. 2/3. 1944. Holl. Prior. 12/12. 1942.) 832.3502

N. V. Cosmopharma, Mij. voor Chemisch-Pharmazeutische Industrie, Holland, Herstellung von 1,3-Dimethyl-4-amino-5-formylamino-2,6-dioxyypyrimidin (I), 1,3-Dimethyl-4-amino-5-isonitroso-2,6-dioxyypyrimidin (II) wird der Red., vorzugsweise mit Ammoniumsulfid, unterworfen, die erhaltene M. teilweise unter vermindertem Druck eingedampft, während ein inertes Gas, z. B. N₂, durch die M. geschickt wird, u. der Rückstand mit Ameisensäure formyliert. Hierbei wird die Oxydation des in dem Reaktionsgemisch anwesenden *1,3-Dimethyl-4,5-diamino-2,6-dioxyypyrimidins* vermieden. Das NH₄-Sulfid soll nicht im Überschuß vorhanden sein, die Konz. der Ameisensäure 50% betragen. — Z. B. gießt man über 25 (Teile) II eine solche Menge an NH₄-Sulfid-Lsg., daß das gesamte II red. wird. Die Temp. darf 70° nicht übersteigen. Dann dampft man bei 20 mm Hg im N₂-Strom ein, erhitzt den Rückstand 1—2 Stdn. mit 200 Ameisensäure (50%ig) zum Sieden am Rückflußkühler, filtriert unmittelbar warm, trennt den Schwefel durch zweimaliges Aufkochen mit je 100 W. u. Filtrieren ab, dampft die vereinigten Filtrate bei n. Druck ein u. kocht den Rückstand mit A. auf. Ausbeute: 22,5 I, das für die *Synth. von Theophyllin oder Coffein* verwendet werden kann. (F. P. 891 262 vom 17/2. 1943, ausg. 2/3. 1944. Holl. Prior. 30/11. 1942.) 832.3502

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

E. Waters, Färbertreffen. — *Was der Färber sieht.* Vortrag. Einleitend werden Fragen u. Probleme, die den Färber bes. hinsichtlich der Musterung interessieren, behandelt. Die weiteren Ausführungen beschäftigen sich mit den Beziehungen zwischen Färberei u. Physik, wie Abhängigkeit der Färbung von der Wellenlänge, die Farbunterschiede bei natürlichem u. künstlichem Licht u. a. m. Schließlich werden noch Verss. beschrieben, die sich mit dem Ausmustern glänzender u. matter Textilmaterialien beschäftigen. (J. Soc. Dyers Colourists 59. 261—66. Dez. 1943.) 104.7002

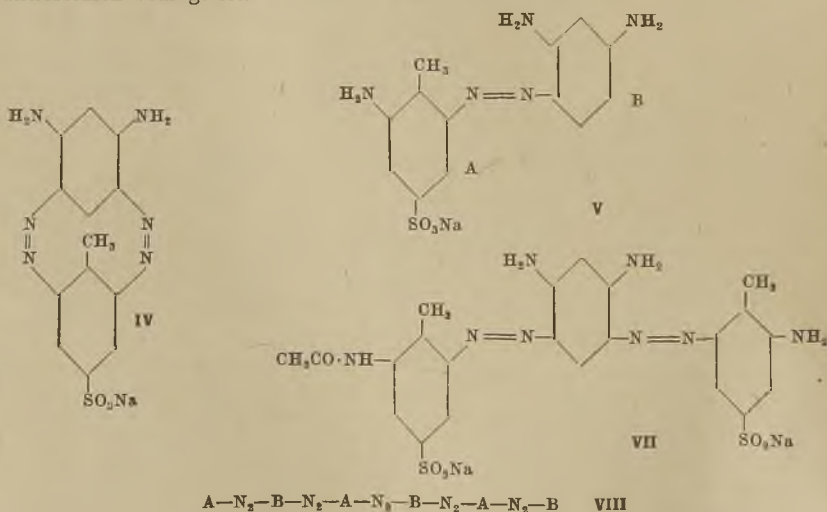
—, *Farbe und Verdunklung.* Nachdem die Zusammenhänge zwischen Licht und Farbe, bes. die verschied. Durchdringungskraft der einzelnen Arten farbiger Lichtstrahlen, die Möglichkeit, durch Zusammenwirken verschiedenfarbiger Filter die Durchlässigkeit der Lichtstrahlen abzuschwächen oder auszuschalten, erörtert u. darauf hingewiesen worden ist, daß eine größere Lichtdurchlässigkeit durch Verwendung matterer Gewebe verhindert werden kann, wird vorgeschlagen, auf Grund dieser Erkenntnisse wirksam erkannte farbige Gewebe für Verdunklungszwecke zu verwenden u. von den bisher gebrauchten, für die Verdunklung wirksamen, aber im Aussehen deprimierenden schwarzen Geweben abzugehen. (Text. Colorist 62. 106. 127. Febr. 1940.) 140.7018

J. Boulton und T. H. Morton, Anwendung von Küpenfarbstoffen auf Viscosekunstseide. Küpenfarbstoffe werden von Viscoseseide infolge Oberflächenabsorption unter fast vollständiger Erschöpfung des Färbebades bes. anfänglich sehr schnell aufgenommen, wobei die Kunstseide auf Grund der Leichtigkeit der Diffusion des Farbstoffes gleichmäßig aufzieht. Diese Versuchsergebnisse werden in Vgl. zum Färben mit Direktfarbstoffen

gesetzt. Untersucht wird auch der Einfl. der Färbebedingungen auf das Erschöpfungsverhältnis, den Erschöpfungsgrad, das Diffusionsverhältnis u. die Bedeutung der Temp. sowie andere Faktoren beim Küpenfärben. Besprochen werden ferner beim Färben weiter auftretende Fehler. (Text. Colorist 62. 12—13. Jan. 1940.) 138.7020

G. O. Linberg, *Fortlaufendes Indigofärben von Wollstückgut*. Kurz behandelt wird die frühere Färbetechnik von Wollstückgut mit Indigo u. auf deren Vor- u. Nachteile hingewiesen. Es wird dann ein neues wirtschaftlicheres, kontinuierlich arbeitendes Verf. zum Stückfärben von Indigo auf Wolle beschrieben, das im Grundieren der Wolle mit Nachchromierfarbstoffen u. Nachbehandeln mit Indigo besteht. Einzelheiten über das Verf. werden ausgeführt u. die Arbeitsweise an Hand eines Beispiels erläutert. (Text. Manufacturer 69. 269—70 264. Juni 1943.) 138.7020

Paul Rugli und Roland Fischer, *Über die Struktur von Tolulylenbraun G*. 28. Mitt. über die Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte. (27. vgl. Helv. chim. Acta 27. [1944.] 1711.) Unters. über den aus tetrazotierter 2,6-Diaminotoluol-4-sulfonsäure (I) mit einer äquimol. Menge des doppelt kupplungsfähigen m-Phenylendiamins (II) entstehenden Farbstoff. Diffusionsvers. in 2%ig. Gelatineslg. ergaben die Wanderungsgeschwindigkeit der koll. Teilchen eines substantiven Farbstoffs, so daß nur eine längere kettenförmige Anordnung von über Azogruppen miteinander verbundenen Toluolsulfonsäure- u. m-Phenylendiaminresten (III), nicht aber das mit IV dargestellte 10-Ringsyst. vorliegen kann. Zum Aufbau einer dem Schema III entsprechenden Kette wurden aus I u. II einige definierte Teilstücke hergestellt. Aminogruppen, die hierbei nicht in Rk. treten sollten, wurden durch Acetylierung geschützt. Zur Synth. kamen: 1. Ein brauner Monoazofarbstoff (V) durch Diazotierung von monoacetyliertem I u. Kupplung mit II bei nachfolgender Abspaltung des Acetylrests. 2. Ein Disazofarbstoff (VI) durch Tetrazotierung von I u. Kupplung mit 2 Moll. II. 3. Ein Monoacetyldisazofarbstoff (VII) durch Kupplung diazotierter Monoacetylverb. I mit dem Farbstoff V. — Die Kette, die sich durch Diazotierung der einen freien Aminogruppe von VII (Aminogruppen in o-Stellung zu Azogruppen reagieren nicht) u. Kupplung mit dem Farbstoff VI bei nachfolgender Verseifung der Acetylgruppe als Pentakisazofarbstoff VIII erhalten ließ, wurde mit dem techn. Tolulylenbraun G verglichen. Die Ausfärbung, Lichtechtheit, Lösungsfarbe u. Diffusionsgeschwindigkeit zeigten, daß in dem techn. Prod. (III) eine ähnliche Kettenlänge vorliegen muß. Im Chromatogramm zeigte VIII eine bemerkenswerte Uneinheitlichkeit, die durch die große Zahl der Reaktionsstufen bedingt ist.



Versuche: *Tolulylenbraun G*, durch Tetrazotierung von techn. *Tolulylen-2,6-diamin-4-sulfonsäure* (I) u. Kupplung mit der äquimol. Menge m-Phenylendiaminsulfat. Braunschwarzes „Zwischenprod.“, das sich nach 2 Tagen, eventuell nach Zusatz von Na-Acetat, in den Farbstoff (III) verwandelt. — *Monoacetyl-2,6-diaminotoluol-4-sulfonsäure*, C₉H₁₂O₄N₂S · 2 H₂O, durch Behandeln von mit verd. NaOH genau neutralisierter I mit Acetanhydrid, Temp. zuletzt 60°; Diazotierung nach Neutralisation mit NaOH in bekannter Weise zum *Diazoniumsalz*, hellgelb, kristallin, Verpuffung bei 92—95°. —

Herst. der Farbstoffe nach den bekannten Vorschriften. — Abspaltung der Acetylgruppe durch 6std. Kochen mit 5%ig. NaOH. — Chromatographie mit Al₂O₃ MERCK unter Verwendung von 0,5%ig. Farbstofflösung. Entw. mit Wasser. (Helv. chim. Acta 28. 445 bis 450. 2/5. 1945. Basel, Univ.) 255.7050

H. H. Hodgson und E. Marsden, *Der Mechanismus der Diazokupplungsreaktion*. IV. Mitt. *Die Zersetzung von diazotiertem Anilin bei verschiedenen p_H-Werten*. In der II. Mitt. (C. 1945. II. 1723) wurde bereits über die den Kupplungsmechanismus zwischen Diazohydroxyd u. Phenol begünstigende Zerlegung wss. diazotierter Amine in Ggw. von CaCO₃ berichtet. Die dort erhaltenen Werte werden nun durch weitere experimentelle Verss. bei p_H-Werten von 10,5, 8,8, 6,7, 5,3, 5,2 u. 4,2, die durch Zugabe eines Überschusses an Metallhydroxyden, die die Stelle des in der vorigen Arbeit verwendeten CaCO₃ einnehmen, ergänzt. Die diazotierte Anilinslg. (9,3 g Anilin) wird in eine Suspension des Metallhydroxyds, das durch Lösen des entsprechenden Metallsulfats in W. u. Zugabe von Natriumhydroxyd bei 0° erhalten wird, eingerührt. Die Zers. wird bei Raumtemp. unter Rühren vorgenommen u. die Beendigung der Zers. durch das Ausbleiben der Kupplungsrk. mit alkal. β-Naphthol festgestellt. Nach dem Ansäuern mit verd. HCl, Abfiltrieren des erhaltenen Nd. der Azoverbb. u. Waschen mit W. bis zur Phenolentfernung wurden die gesammelten Filtrate mit Dampf dest. u. das Phenol als 2.4.6-Tribromphenol bestimmt. Der Nd. an Azoverbb. wurde bei 60—70° mit 5%ig. wss. Natriumcarbonat, in dem 2.4-Bis- u. 2.4.6-Tris-benzolazophenole unlösl. sind, extrahiert u. das gelöste 4-Benzolazophenol durch Zugabe von Säure gefällt, gewaschen, getrocknet u. gewogen. Das Gemisch aus Bis- u. Tris-azophenol wird dann mit heißem A. extrahiert, wobei die unlösl. Tris-azoverb. von der lösl. Bis-azoverb. abgeschieden wird. — Die erhaltenen Werte werden tabellar. wiedergegeben. Aus einer anderen Tabelle II sind weitere Werte, die sich auf die Gesamtmenge des Phenols (in den gekuppelten Azoprod. enthaltenes u. ungekuppeltes Phenol) beziehen, zu ersehen. Die Verss. bestätigen die bekannte Tatsache, daß das Kupplungsvermögen mit dem Ansteigen des p_H-Wertes bis zu einem Grenzwert dieses p_H-Wertes unter Abnahme der Mengen der monogekuppelten Prodd. u. einer entsprechenden Zunahme der di-gekuppelten Prodd. wächst. Eine ähnliche Zunahme der Menge an tri-gekuppeltem Prod. tritt ein. bis bei einem p_H-Wert von etwa 8,8 die Mengen wieder abnehmen. Hier kann das kuppelnde Diazohydroxyd im Gleichgewicht mit dem nicht kuppelnden Diazotat bei p_H 10,5 $C_6H_5-N=NOH \rightleftharpoons C_6H_5-N=N-O^-$ } $\overset{+}{H}$ stehen. (J. Soc. Dyers Colourists 61. 20—21. Jan. 1945. Huddersfield, Technical Coll.)

140.7052

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verbesserung der Lichteinheit substantiv gefärbter Cellulosefasern*. Man behandelt das Fasergut nach der Färbung mit lösl. Salzen der Ortho-, Pyro- oder Hexametaphosphorsäure. (F. P. 906 700 vom 8/8. 1944, ausg. 16/1. 1946. D. Prior. 26/5. 1943.) 819.7005

Courtaulds Ltd. (Erfinder: Jacques Corbière), England, *Färben von Textilfasern*. Mischfasern aus Wolle u. Cellulose, die durch Einverleibung eines Reaktionsprod. aus Cyanamid u. Formaldehyd animalisiert worden ist, werden mittels eines metallisierten Azofarbstoffes in einem Bad gefärbt, welches Tanninsäure enthält. Solche Farbstoffe sind *Neolan* der GES. FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE IN BASEL u. *Palatin* der I. G. FARBEN-INDUSTRIE AKT.-GES. Die Animalisierung kann nach Mischung der Wolle mit den Cellulosefasern erfolgen. (F. P. 913 595 vom 24/8. 1945, ausg. 13/9. 1946. E. Prior. 12/1. 1940.) 819.7021

Soc. Rhodiaceta (Erfinder: Jacques Corbière), Frankreich, *Färben von Textilgut aus Cellulosederivaten oder aus synthetischen Polymeren*. Fäden, Fasern, Haare, Platten, Stapelfasern u. Gewebe sowie andere Gegenstände aus Celluloseestern u. -äthern oder synthet. Polymeren werden unter weitestgehender Ausnutzung des Farbstoffes bzw. einer Farbstoffmischung gefärbt, wenn man die vorher mit einer Suspension oder wss. Lsg. der Farbstoffe oder Farbstoffmischungen befeuchteten bzw. imprägnierten Stoffe in Abwesenheit eines Verdickungsmittels einer Wasserdampfbehandlung unterwirft, die so geregelt ist, daß das zu färbende Gut selbst auch nicht stellenweise trocken wird, bevor die Farbstoffe vollständig entwickelt worden sind. (F. P. 913 158 vom 22/4. 1941, ausg. 30/8. 1946.) 819.7021

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Waschen von Textilfärbungen*. Zusatzmittel zu Waschbädern, durch die die Eigg. der mit substantiven Farbstoffen erhaltenen Färbungen verbessert werden, sind die Kondensationsprodd., die man durch Kondensation von Formaldehyd (I) mit Verbb. erhält, die mindestens einmal die Gruppierung $-C \begin{array}{l} \diagup N \\ \diagdown HN \end{array}$

enthalten, bes. die Kondensationsprodd. von I u. Biguaniden oder auch Amino- oder Iminoverbb., die O oder S enthalten (vgl. F. P. 689 410; C. 1931. I. 170 u. F. P. 857 429; C. 1941. I. 450). — Eine mit 3% des grünen Polyazofarbstoffs 1-Amino-2.4-dimethylbenzol-6-sulfonsäure → 1-Amino-2.5-dimethylbenzol → 1-Amino-2-äthoxynaphthalin-6-sulfonsäure → 1-Acetylamino-8-naphthol-3.6-disulfonsäure gefärbte Baumwollsträhne wäscht man $\frac{1}{2}$ Stde. bei 40—45° in einem Bad, das pro Liter 3 g des Reaktionsprod. aus ca. 13 Mol Äthylnoxid mit 1 Mol. Isododecylphenol u. 10 g des Kondensationsprod. aus 2 Mol Dicyandiamid (II) u. 3 Mol I u. 1 cm HCOOH enthält. Auf weißem Grund färbt die Färbung nach dieser Behandlung im Gegensatz zu einer Wäsche, die ohne das Kondensationsprod. aus I u. II durchgeführt wird, nicht ab. An Stelle des Kondensationsprod. aus I u. II kann das aus I u. Biguanid verwendet werden. (F. P. 52 630 vom 5/12. 1942, ausg. 2/5. 1945. D. Prior. 5/12. 1941. Zusatz zu F. P. 786 390.) 813.7021

Jeanne Marie Julie Gilmant, née Van Den Nieuwenborg, Frankreich, *Gewebedruck*. In den zur Herst. von Reliefdrucken verwendeten Pasten ersetzt man Latex durch synthet. Harze, Acetylcellulose oder andere plast. MM. u. erhält eine sowohl gegen W. als auch gegen Licht unempfindliche Paste. Diese Paste führt zu reibechteren u. im Aussehen schöneren Produkten. (F. P. 53 773 vom 21/11. 1944, ausg. 6/9. 1946. Zusatz zu F. P. 863 814; C. 1942. I. 295.) 813.7021

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Bedrucken von Textilstoffen*, bes. von *Kunstseide*, unter Verwendung einer Druckpaste, welche neben den üblichen Bestandteilen, eine konz. Lsg. eines *Kunstharzes* enthält. Das Harz besteht aus den Kondensationsprodd. von *Carbonylverb.* mit solchen Verb., die damit unter Harzbdg. reagieren. Die Kondensationsprodd. enthalten noch mit Säuren salzbildende bas. Gruppen. — In dem Beispiel wird ein Harz verwendet, welches aus 1 Mol *Dicyandiamid*, 2 Mol *Guanylharzstoffchlorid* u. 4 Mol *Formaldehyd* erhalten wird. — Zur Herst. einer Druckpaste werden 100 (Gew.-Teile) einer wss. Lsg. des Na-Salzes von Alky'schwefelsäuren mit 8—10 C-Atomen, was einem Geh. von etwa 15% an aliphat. Alkoholen entspricht, mit 250 ZnS (Sachtolith) zu einer Paste angerührt. Davon werden 40 (Gewichtsteile) mit einer 35% ig. Lsg. des *Chlormethyls vom Dimethylaminoessigsäuredoderylester* angerührt u. in 104 einer warmen 50% ig. Lsg. des vorbezeichneten Harzkondensationsprod. eingetragen. Schließlich wird noch so viel Tetrahydrofuranalkohol oder Äthylenglykol zugegeben. Das damit bedruckte Gut wird in eine Lsg. eingetaucht, welche 5 g Na₂CO₃ u. 5 g Na₂SO₄ im Liter enthält, u. schließlich in einer Na₂CO₃ enthaltenden Seifenlg. gekocht, um die nicht fixierten Teile zu entfernen. (F. P. 903 972 vom 4/5. 1944, ausg. 23/10. 1945. D. Prior. 17/8. 1939.) 808.7021

* *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Monoazonaphthalinfarbstoffe*. Es werden o-Oxybenzoldiazoniumsalze mit im Kern unsubstituierten Monoalkyläthern von 2.6-Dioxy-naphthalinen gekuppelt. — Kupplungsprodd. von 4-Nitro-2-amino-1-phenol-6-sulfonsäure mit 2-Oxy-6-methoxynaphthalin (Ia) u. mit Mono-(6-oxy-2-naphthyl)-glycerin-äther (I), von 4.6-Dinitro-2-amino-1-phenol mit Ia, von 5-Nitro-2-amino-1-phenol mit I, von 6-Nitro-4-chlor-2-amino-1-phenol mit I, von 4-Chlor-2-amino-1-phenol-6-sulfonsäure mit I, von 5-Nitro-2-amino-1-phenol mit 2-Oxy-6-naphthoxyessigsäure (II) u. von 6-Nitro-4-chlor-2-amino-1-phenol mit II werden beschrieben. — I wird wie folgt hergestellt: Man löst 160 (Teile) 2.6-Dioxy-naphthalin in 1500 H₂O, die 56 KOH enthalten, u. gibt im Verlauf einer Stde. bei 75—80° 120 in 500 H₂O gelöstes Glycerinchlorhydrat hinzu. Nach 4std. Erhitzen der Lsg. bei 80—85° u. dem Abkühlen erhält man eine hellgraue Suspension, die filtriert u. dann in ein Gemisch von 600 H₂O u. 150 30% ig. NaOH eingerührt wird. Durch Aussalzen mit NaCl erhält man I als Na-Salz. — Schließlich wird das Färben mit den erhaltenen Farbstoffen beschrieben. (E. P. 583 043, ausg. 5/12. 1946.) 813.7053

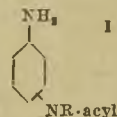
* *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Polyazonaphthalinfarbstoffe* erhält man durch Umsetzung eines Kondensationsprod. (erhältlich durch Kondensation von 1 Mol einer 6-gliedrigen heterocycl. Verb., die 2 oder 3 ersetzbare Halogenatome enthält, mit 1 Mol 1-Amino-8-oxynaphthalin-3.6-, -4.6- oder -2.4-disulfonsäure oder 1-Amino-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure, mit 1 Mol einer 4-Amino-4'-oxyazobenzol-3'-carbonsäure u. gegebenenfalls mit 1 Mol eines prim. oder sek. Amins) in alkal. Lsg. mit der Diazoniumverb. eines Aminoazofarbstoffs der allg. Zus. R'N : NR''NH₂, worin R' einen Salicylsäurerest u. R'' einen p,p'-disubstituierten Arylenrest bedeutet. — So diazotiert man die Azoverb. aus diazotierter 4-Amino-1-oxylbenzol-2-carbonsäure u. 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol u. kuppelt sie mit dem tern. Kondensationsprod. aus Cyanurchlorid, 1-Amino-8-oxynaphthalin-3.6-disulfonsäure, 4-Amino-4'-oxyazobenzol-3'-carbonsäure u. Anilin. Die Kupplung wird durch Zugabe der Azodiazoniumverb. zu einer 10% ig. wss. Lsg. der tern. Verb. gemischt mit einer 30% ig. wss. NH₃-Lsg. bei 0° durchgeführt. —

In ähnlicher Weise wird die aus diazotierter 4-Amino-6-sulfo-1-oxybenzol-2-carbonsäure u. 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol erhaltene Aminoazoverb. diazotiert u. mit deren Verb. aus Cyanurchlorid, 1-Amino-8-oxynaphthalin-3.6-disulfonsäure, 4-Amino-4'-oxy-1.1'-azobenzol-3'-carbonsäure u. Anilin gekuppelt. — Die Herst. weiterer Farbstoffe ist beschrieben. (E. P. 582 977, ausg. 4/12. 1946.) 813.7055

* Imperial Chemical Industries Ltd., Arthur H. Knight und Wm. E. Stephen, *Diazo-farbstoffe*. Ein prim. Arylamin der Benzol- oder Naphthalinreihe, das wenigstens ein Halogenatom oder eine Carbalkoxy-, Carboxy- oder Carbamylgruppe enthält, aber frei von Nitro-, Acylamino-, Aminosulfonyl-, Sulfo- u. Sulfongruppen ist, wird diazotiert. Die entstandene Diazo-verb. wird in saurem Medium mit 1-Amino-8-naphthol-3.6- oder -4.6-disulfonsäure zur Monoazoverb. gekuppelt. Die Monoazoverb. wird in alkal. Medium mit einem diazotierten Arylamin der allg. Zus. $X-CO-NY-R-NH_2$ gekuppelt. In $X-CO-NY-R-NH_2$ ist R ein m- oder p-Phenylrest, der einfache Azofarbstoffsubstituenten, aber keine Aryloxygruppen enthalten kann, X ist ein Monochlor- oder Monobromalkylrest, der nicht mehr als 3 C-Atome enthält, u. Y H, Alkyl (mit 1—6 C-Atomen), Cycloalkyl, Aralkyl, Alkoxyalkyl oder Aryl. Die erhaltenen Farbstoffe dienen zum Färben von Wolle u. a. tier. Fasern. Vgl. hierzu auch E. P. 557842. (E. P. 569 771, ausg. 7/6. 1945.) 813.7055

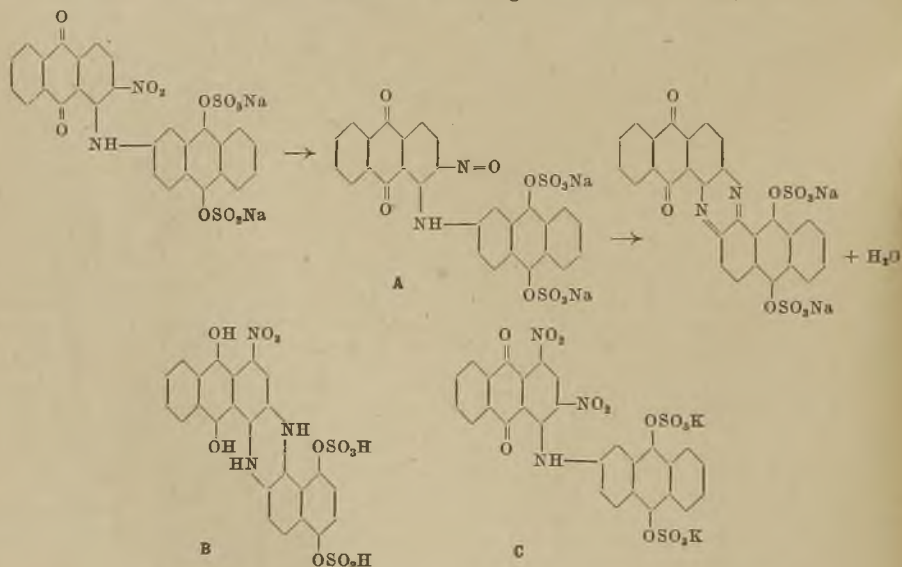
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, *Tetrakisazofarbstoffe*. Man kuppelt diazotierte Aminoazofarbstoffe, die man aus diazotierten 1-Amino-8-oxynaphthalinsulfonsäuren (I) u. aus Dimethyl- oder Diäthylätheroxyden des 2-Amino-1.4-dioxybenzols oder asymm. Ätheroxyden, wie 1-Methoxy-2-amino-4-äthoxybenzol, Ätheroxyden der Glykolsäure, wie 1-Amino-3'-methoxybenzol-5-oxyessigsäure, oder 1-Amino-2-methoxy-naphthalin-6-sulfonsäure usw. erhält, mit 5.5'-Dioxy-2.2'-dinaphthylamin-7.7'-disulfonsäure (II). I kuppelt man vorteilhaft in Form der Arylsulfonsäureester zu den Monoazofarbstoffen u. spaltet den Arylsulfonsäurerest ab, wenn die Kupplung stattgefunden hat. — Die erhaltenen Farbstoffe sind den nach F. P. 380 540 erhältlichen sek. Diazo-farbstoffen, die man durch Kuppeln von diazotierten Aminoazofarbstoffen der obengenannten Art mit 2-Amino-5-oxynaphthalin-2-sulfonsäuren herstellen kann, überlegen u. zeichnen sich durch lebhaftere echte Töne aus, die lagerfest u. wassertropfenecht sind u. eine ausgezeichnete Lichtechtheit besitzen. — In 500 (Gewichtsteilen) W. löst man 63.7 des Monoazofarbstoffs, den man aus dem p-Toluolsulfonsäureester (a) der 1-Amino-8-oxynaphthalin-3.6-disulfonsäure (III) u. 1-Amino-2.5-dimethoxybenzol (IV) erhalten hat, diazotiert mit 6,9 Na-Nitrit u. 26 konz. HCl bei 5°, trägt die Diazolsg. in eine überschüssige Na-Carbonat enthaltende kalte Lsg. von 23 II ein. Nach mehreren Stdn. trennt man den Tetrakisazofarbstoff ab. Er stellt, getrocknet, ein schwarzes Pulver dar, das in konz. H₂SO₄ blau lösl. ist u. Baumwolle (A) in ausgezeichnete lichtechte, blaugrüne Töne färbt. Ersetzt man IV durch 1-Amino-2.5-diäthoxybenzol u. den a der III durch den a der 1-Amino-8-oxynaphthalin-4.6-disulfonsäure, so erhält man ähnliche Farbstoffe. — Ein Beispiel erläutert das Färben von A mit den neuen Farbstoffen. (F. P. 909 623 vom 8/3. 1945, ausg. 14/5. 1946. Schwz. Prior. 5/4. 1944.) 813.7055

Sandoz Akt.-Ges., Schweiz, *Farbstoffe der Anthrachinonreihe*, die in guten Ausbeuten bes. walk- u. lichtechte Färbungen ergeben, erhält man in an sich bekannter Weise entweder durch Kondensation von 2.6- oder 2.7-disulfonierten 1-Amino-4-halogenanthrachinonen mit einem Monoacylphenyldiamin der allg. Zus. I, worin R H oder Alkyl bedeutet u. der Benzolkern noch weitere Substituenten enthalten kann, oder durch Kondensation von 6- oder 7-sulfonierten 1-Amino-2.4-dihalogenanthrachinonen mit I u. anschließende Behandlung der erhaltenen monosulfonierten Farbstoffe nach bekannten Methoden mit Sulfit. — Man erhitzt 15 (Gewichtsteile) 1-amino-4-bromanthrachinon-2,7-disulfonsaures Na (II), 9 p-Aminoacetanilid (III), 4,8 Na-Bicarbonat, 0,2 Cu-Pulver, 75 H₂O u. 5 A. 2 Stdn. bei 80°. Der erhaltene Farbstoff färbt Wolle, Haarfilze, Seide, Nylon u. Leder in grünstichig blauen Tönen. In ähnlicher Weise erhält man ebenfalls in grünstichig blauen Tönen färbende Farbstoffe durch Kondensation von: 1-amino-4-bromanthrachinon-2.6-disulfonsaurem Na (IV) u. III; II u. 3-Acetylamino-4-(methylcarboxy)-anilin (V); IV u. V; II u. 3-Acetylamino-4-methylanilin (VI); IV u. VI; II u. 3-Acetylamino-4-chloranilin (VII); IV u. VII. — Kondensiert man 10 1-amino-2.4-dibromanthrachinon-6-sulfonsaures K u. 7,3 3-(Methylacetylamino)-anilin in Ggw. von 4,8 Na-Bicarbonat, 0,2 Cu-Pulver, 50 H₂O u. 15 A. 20 Stdn. bei 80°, trennt den erhaltenen monosulfonierten Farbstoff ab u. behandelt ihn in der Wärme mit einer Na-Sulfit-Lsg., bis das Br in 2-Stellung durch eine Sulfonsäuregruppe ersetzt ist, so erhält man einen Farbstoff, der auf tier. Fasern grünstichig blaue Färbungen mit guten Eigg. ergibt. Denselben Farbstoff erhält man, wenn man vom 1-amino-4-bromanthrachinon-2.6-disulfonsaurem Na ausgeht. Das



2.7-Isomere ergibt ähnliche Färbungen. Durch Kondensation von 1-amino-2.4-dibrom-anthrachinon-7-sulfonsaurem K mit 2.4-Dimethyl-3-acetylaminoanilin u. anschließende Behandlung des erhaltenen monosulfonierten Farbstoffs mit einer Sulfitlg. erhält man einen tier. Fasern ebenfalls in grünstichig blauen Tönen färbenden Farbstoff. Der isomere 2.6-disulfonierte Farbstoff färbt etwas grünstichiger. (F. P. 905 327 vom 22/6. 1944, ausg. 30/11. 1945. Schwz. Prior. 16/7. 1943.) 813.7059

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Schwefelsäureestern von Anthrachinonanthrahydrochinonazinen. Schwefelsäureester von 1-Anthrachinonyl-2-anthrahydrochinonylaminen mit einer freien 1'-Stellung, die in 2-Stellung eine Nitrogruppe tragen, werden in alkal. oder neutralem Medium mit Reduktionsmitteln, wie Zn- oder Fe-Pulver, Alkalisulfiden oder Hydrosulfiten, reduziert; vgl. Schema A. — Die Metallsalze der Schwefelsäureester können mit Na-Hydrosulfit in Ggw. von Alkali zu Leukoverbb., z. B. der Zus. B, red. werden. Die Prodd. eignen sich zum Färben u. Drucken von Geweben. — Z. B. löst man in 610 (Teilen) W. 61 Schwefelsäureester von 2-Nitro-1-anthra-chinonyl-2'-anthrahydrochinonylamin (durch Kondensation von 1-Chlor-2-nitroanthrachinon mit 2-Aminoanthrahydrochinonschwefelsäureester erhältlich), der 34 2-Nitro-1.2'-dianthra-chinonylamin enthält, u. trägt langsam bei 80° eine Lsg. von 60 Na-Sulfid in 500 W. unter Rühren ein. Der entstehende Anthrachinonanthrahydrochinonazinschwefelsäureester wird mit KCl gefällt; aus der roten Lsg. in W. fällt beim Ansäuern das Indanthren in blauen Flocken aus. Der Ester färbt Baumwolle in roten Tönen. — Das Kondensationsprod. C, das bei der Umsetzung von 1-Chlor-2.4-dinitroanthrachinon mit dem K-Salz des Leukoschwefelsäureesters von 2-Aminoanthrachinon erhalten wird, wird red., die Reduktionslg. mit Luft behandelt, mit NaOH versetzt, das Prod. mit NaCl ausgefällt. Beim Lösen in W. u. Ansäuern mit Mineralsäure scheiden sich grünblaue Flocken aus, die wahrschein-



lich aus 4-Amino-1.2.2'.1'-dianthrachinondihydroazin bestehen. (F. P. 891 366 vom 19/2. 1943, ausg. 6/3. 1944. D. Prior. 20/1. 1940.) 832.7059

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

Harry E. Outcault, Zinkoxyd für Anstrichfarben. Herstellungsverfahren und Anwendungsweisen. Anlagen zur Gewinnung von ZnO nach dem indirekten (französ.) u. direkten (amerikan.) Verf. (PALMERTON-, WEATHERBILL-, CORNILLAT-, elektrotherm. Öfen); Naßverfahren. Korngröße u. Kornform. ZnO wirkt infolge seines amphoteren Charakters als Stabilisator in Anstrichfarben u. ist für UV undurchlässig. Knötchen- oder Nadelkornform ist zugünstiger als sphärische. ZnO scheint Polymerisations- u. Trockenvorgänge katalyt. zu begünstigen. In Metallschutzfarben wird es in Verb. mit Zinkchromat, Bleimennige u. bas. Bleicarbonat angewandt. (Chem. Trade J. chem. Engr. 112. 471—72. 21/5. 507—08. 28/5. 1943. New York, St. Joseph Lead Co.) 253.7090

—, *Stahlschutz in saurer Atmosphäre. — Der Wert von Chlorkautschuk.* „D.M.U.“ ist ein Oberflächenschutzmittel für Eisen u. Stahl gegenüber der Einw. von starken u. verd. Säuren u. Alkalien. Es handelt sich hierbei um eine Lsg. eines Spezialchlorkautschuks in einem organ. Lösungsm., die beträchtliche Mengen von metall. Zn enthält. Anstriche hiervon zeigen eine Temperaturbeständigkeit bis zu 212° F (100° C). Ein weiteres Oberflächenschutzmittel, das sich jedoch besser für andere Massen eignet, ist „*Deitel*“, gleichfalls ein in einem organ. Lösungsm. gelöster Spezialchlorkautschuk. Weitere Vorzüge u. Verwendungszwecke des Chlorkautschuks werden angeführt. (Silk and Rayon 17. 796. Nov. 1943.) 138.7092

—, *Neuzeitliche plastische Massen. Ihre Herstellung und Verwendung.* Allgemeines über plast. Massen u. geschichtlicher Überblick über deren Entwicklung. Es wird eine systemat. Einteilung der plast. MM. gegeben, u. die verschied. Anwendungsmöglichkeiten bes. von Kunstharzen werden beschrieben. (Silk and Rayon 17. 166. 168. März 1943.) 138.7176

R. B. Gibney, *Korrosionsschnellprüfung von Eisen mit Farbanstrich.* Als Kriterium für die durch Farbanstriche erzielte Korrosionsfestigkeit von Eisenplatten dient die zeitliche Änderungsgeschwindigkeit ihres Potentials gegenüber einer Bezugslektrode. Je nach dem Fortschritttempo der Korrosion des Metalls nimmt dessen Potential bei Ausschluß von O in wenigen Stdn. oder langsamer immer höhere elektronegative Werte an, während es bei einem nicht korrodierenden Metall elektropositiv wird oder bleibt. Zur Potentialmessung wird auf die Farbschicht ein mit W. gefülltes Röhrchen aufgesetzt, das mit einer von N₂ durchspülten Glocke umgeben ist. Die Wasserfüllung stellt die Verb. zu einer Kalomel-Bezugslektrode her, die über einen registrierenden Spannungsmesser mit Verstärker an die Rückseite der farbbestrichenen Eisenplatte angeschlossen ist. — Vgl. bei 26 verschied. Trockenfarben in einem mit Lack verstärkten Firnislösungsm. mit über 1 Jahr erstreckten Freiluftdauerverss. ergaben gute Übereinstimmung der Gütebefunde. Gelegentliche Abweichungen hingen mit nachträglichen Veränderungen der Farbanstriche durch Wettereinfl. zusammen. (Bell Lab. Rec. 20. 35—37. Okt. 1941. Bell Chemical Laboratories.) 122.7204

National Titanium Pigments, Ltd., England, *Titandioxydpigmente.* Zur Herst. von lichtechten TiO₂-Pigmenten wird die übliche Zugabe von Zn oder Zn-Verbb. erst nach der Calciniierung ausgeführt, u. zwar nach Anfeuchtung des Materials. Dann wird das Gemisch getrocknet, feingemahlen u. nochmals calciniert. Die Temp. bei der 1. Calcination soll 600—900° betragen, die bei der zweiten 850—950° u. darf auf keinen Fall überschritten werden. Die zuzusetzende Menge soll 0,8—2,8%, berechnet als metall. Zn, betragen: man verwendet z. B. 1½—2% ZnO, 2—7% wasserfreies ZnSO₄ oder 3,5—12,5% kryst. ZnSO₄. Eine weitere Verbesserung der Lichtechtheit kann erreicht werden, wenn man das ausgefällte TiO₂ außer der üblichen Waschung noch so lange auswäscht, bis 500 ccm des Schwassers nicht mehr als 0,1 ccm 0,1 n KMnO₄ verbrauchen. Als Bindemittel für das erfindungsgemäße Pigment verwendet man vorzugsweise ein Harnstoff- oder Thioharnstoff-Formaldehyd-Harz. (F. P. 905 391 vom 17/5. 1940, ausg. 3/12. 1945. E. Prior. 18/5. 1939.) 805.7093

Société d'Application Pratique de Produits Chimiques, G. m. b. H., Frankreich, *Zusätze zu Wasserglaslösungen.* Zur Herbeiführung einer schnelleren Trocknung u. Verbesserung der Haftfestigkeit u. Wasserbeständigkeit setzt man Wasserglaslsg., die als Bindemittel u. Anstriche verwendet werden sollen, O-haltige Äthylenderiv. mit offener oder geschlossener Kette oder Polymerisationsprod. davon zu. Auf 1000 (Teile) handelsübliche Wasserglaslsg. verwendet man z. B. ein Gemisch von 1 Pyridin u. 2 Dioxan. Diese Stoffe müssen in kleinen Portionen unter beständigem Rühren zugesetzt werden, da sonst eine Ausfällung von SiO₂ eintritt. Der Geh. an Pyridin kann zwischen 1 u. 5 auf 1000 Wasserglas, der von Dioxan zwischen 2 u. 20 schwanken. Als Weichmachungsmittel kann man außerdem noch Diphenylcarbazid zusetzen, u. zwar in Mengen von 0,6⁰/₁₀₀ zu der auf 60° erwärmten Silicatlsg. vor Zumischung von Pyridin u. Dioxan. (F. P. 905 260 vom 25/1. 1944, ausg. 29/11. 1945.) 805.7093

Auergesellschaft A.-G., Deutschland, *Verlängerung der Haltbarkeit von Leuchtfarben.* Zur Verhinderung des Grauerdens von Leuchtfarben, das nicht nur, wie bisher angenommen, durch den UV-Anteil des Tageslichts, sondern auch durch das sichtbare Violett u. einen Teil des Blau verursacht wird, ist es nötig, die Einw. auch dieser Spektralzonen auf die Leuchtpigmente auszuschließen. Dies geschieht durch Zusatz von schwach gefärbten Salzen seltener Erden, die Violett u. Blau absorbieren. Vorzugsweise verwendet man dazu Salze solcher organ. Säuren, die selbst auch in diesem Spektralgebiet absor-

bieren, z. B. Carbonsäuren von Cumarin u. seinen Derivv., gegebenenfalls im Gemisch mit den betreffenden COOH-freien Verbindungen. Es kommen hierfür z. B. in Frage *Umbelliferon*, *Methylumbelliferon*, *Daphnetin*, β -*Methyl-daphnetin*, *Asculetin*, *Ory-methylcumarin*. Als salzbildende seltene Erden werden verwendet: *Ce*, *Gd*, *Nd*, *Pr*, *Sm*, *Eu*, *Ho*, *Dy*, *Er* u. *Tu*. Da sich diese Salze an der Luft leicht oxydieren u. damit ihre Wrkg. verlieren, ist es nötig, Antioxydationsmittel zuzusetzen. Hierfür sind vor allem Amine, Amide u. Aldehyde brauchbar, z. B. *Methylamin*, *Äthylamin*, *Triäthanolamin*, *Äthylendiamin*, *Hexamethylentetramin*, *Diphenylamin*, *Harnstoff*, *Acetamid*, *Malonamid*, *Formaldehyd* u. *Acetaldehyd*. Die Salze sind leicht aus W. krystallisierbar; sie werden zusammen mit den Reduktionsmitteln mit dem als Bindemittel für die Leuchtfarben verwendeten Lack gut verrieben u. zuletzt das Leuchtpigment zugesetzt. Man verreibt z. B. 1 g *Praseodym-Umbelliferonacetat* u. 1 g Harnstoff in 100 g Nitrolack oder 1 g *Samarium- β -Methylumbelliferonacetat* u. 0,5 g Äthylendiamin in Polyvinylharzlack. Dann werden die Leuchtstoffe zugesetzt. (F. P. 898 263 vom 23/9. 1943, ausg. 18/4. 1945. D. Prior. 25/9. 1945.) 805.7093

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Bindemittel für Leuchtfarben*. Für Außenanstriche mit Leuchtfarben wird als Bindemittel *Wasserglas* verwendet u. die Kieselsäure durch an sich bekannte Mittel nach dem Auftragen der Farbe ausgefällt. Bei Anstrichen mit ZnS kann man als Fällmittel *Essigsäure* verwenden, für solche auf der Basis von Erdalkalisulfiden jedoch nur neutrale Verbb., wie *Salze von H_2SiF_6* . Das Fällmittel kann der Anstrichfarbe unmittelbar vor dem Gebrauch zugesetzt werden, vorzugsweise verfährt man jedoch so, daß die aufgetragene Leuchtfarbe nachträglich damit behandelt wird. Als Anstrich verwendet man z. B. ein Gemisch aus 90 (Teilen) ZnS, 10 Quarzmehl u. 23 Wasserglas von 33° B \acute{e} u. behandelt ihn nach dem Auftragen u. Trocknen mit 10% ig. Essigsäure. Die Härtung wird beschleunigt, wenn man der Farbe 6% Na_2SiF_6 zusetzt. (F. P. 904 589 vom 25/5. 1944, ausg. 9/11. 1945. D. Prior. 27/1. 1943.) 805.7093

* **Ernest Bader**, *Druckerschwärze*. Zur Herst. von Druckerschwärze wird ein Prod. verwendet, das durch Einw. von S oder S-Chlorid auf fette Öle in Ggw. von ZnO oder MgCO₃ als Beschleuniger entsteht. Das Prod. ist lösl. in organ. Lösungsmitteln. (F. P. 572 366, ausg. 4/10. 1945.) 809.7105

Pierre Falek, Frankreich, *Tiefdruckfarben*. Eine schnelltrocknende leichtfl. Farbe für den Rotationstiefdruck erhält man in Form einer wss. Emulsion durch Dispergierung von Harzölen zusammen mit Alkaliseifen, stark sauren Pflanzengummiarten u. pflanzlichem oder tier. Leim in W., außerdem können noch Schaumverhütungsmittel wie A., Triacetin oder Terpentinöl zugesetzt werden. Als Pigmente verwendet man die für Tiefdruckfarben üblichen anorgan. oder organ. Farbstoffe. Man stellt z. B. bei n. Temp. in den üblichen Apparaturen eine Emulsion von 10 kg *Harzöl*, 15 kg *Na-Abietat*, 3 kg *Leim* u. 10 kg *Lampenruß* in 64 Liter W. her. Die genannten Bestandteile können auch in entsprechender Weise durch NaOH, KOH, *Alkalicarbonate* u. *Silicate*, *Knochenleim*, *Gummi arabicum*, *Stärke*, *Dextrin* usw. ersetzt werden. (F. P. 889 912 vom 16/9. 1942, ausg. 24/1. 1944.) 805.7105

Paul Knichalik, Magdeburg (Erfinder: Benjamin Böhme, Jastow). *Extraktion von Harz aus Holz mit Terpentinöl als Lösungsmittel* mit anschließender Dest. des Holzes, gek. durch folgende zeitlich voneinander getrennte Verfahrensstufen: 1. Die mit zerkleinertem Holz beschickte u. zum Teil mit Terpentinöl gefüllte Retorte wird ausschließlich durch Außenbeheizung auf den Kp. des Terpentinöls erhitzt, das herausgelöste Harz wird abgezogen u. vom Terpentinöl getrennt. 2. Die Temp. in der Retorte wird zum vollständigen Austreiben des Lösungsmittelrestes aus der Charge erhöht. 3. Die so extrahierte u. vom Lösungsm. befreite Charge wird durch weitere Temperaturerhöhung verkohlt. (D. R. P. 750 880 Kl. 10a vom 24/4. 1940, ausg. 31/1. 1945.) 808.7165

* **Wm. A. Mitchell**, *Hitzebehandlung von Naturharzen*. Das Erhitzen von Naturharzen erfolgt in einem zylindr. Gefäß unter ständiger Bewegung der Harze u. in einer Atmosphäre von CO₂ oder einem andern neutralen Gas. (E. P. 572 258, ausg. 28/9. 1945.) 809.7165

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, *Herstellung von hochpolymeren Verbindungen*. Gemäß einem älteren Verf. geht man bei der Herst. von hochpolymeren Verbb. von Estern der Aminoalkohole aus. Verwendet man statt dieser Ester Verbb., die an Stelle einer Aminogruppe eine Oxalkyl- oder Oxarylgruppe, z. B. Oxymethyl-, Oxäthyl-, Oxybutyl-, -isopropyl-, -phenyl-, -kresylgruppe, enthalten, so gelangt man zu wertvollen Hochpolymeren. Man erhitzt z. B. 1,5 kg Carbophenoxyester des 1,6-Aminohexanols der Formel $H_2N(CH_2)_6COOCC_6H_5$ 10 Stdn. im versilberten 3-Liter-Autoklaven unter Ausschluß von

O₂ auf 260°. Nach bestimmten Zeitabständen geht man im Druck herunter u. erhitzt schließlich 6 Stdn. bei 5 mm Hg. Man erhält eine leicht verformbare Masse. (F. P. 898 059 vom 14/9. 1943, ausg. 10/4. 1945. D. Prior. 27/11. 1942.) 819.7179

Phrix-Arbeitsgemeinschaft, Deutschland, *Herstellung hochmolekularer Kondensationsprodukte aus Carbamidestern gesättigter aliphatischer oder hydroaromatischer Alkohole*, ihrer Alkylierungs- oder Acylierungsprodd. oder ihrer flüchtigen Salze z. B. durch Erhitzen auf 180—320°. Die Ester haben die Formel R'' R''' > N-R-O-CO-NHR', worin R eine Methylenkette mit mindestens 4 C, R' u. R'' H, Alkyl oder Aryl u. R''' H oder Acyl (CO₂, Oxal-, Ameisen-, Essig-, Valerian-, Benzoesäure) bedeutet. Genannt sind (HN-(CH₂)₅-O-CO-NH=A): H-A-H, H-A-C₂H₅, HOOC-A-H, H₃C-A-H, CH₂-CO-A-H, HCOOH-H-A-H, p-H₂N-C₆H₄-CH₂-O-CO-NH₂, H-CO-NH-(CH₂)₅-O-CO-NH₂. — Man erhitzt z. B. 100 Gew.-Teile *Heptandiol-1.5-carbamidester* 4 Stdn. im Autoklaven auf 245°, entspannt den Druck u. erhitzt 1 weitere Stde., u. bei 2 mm nochmals 2 Stdn in sich entwickelnder CO₂-Atmosphäre. Plast. Masse. Man kann zusätzlich Verdünnungsmittel, wie Kresol, Phenol, Oxydiphenyl, Paraffinöl, höhere KW-stoffe sowie saure u. alkal. Katalysatoren anwenden. Die erhaltenen MM. können allein oder mit anderen Natur- u. Kunstharzen verarbeitet werden. (F. P. 907 476 vom 23/4. 1943, ausg. 13/3. 1946. D. Prior. 26/6. 1942.) 811.7179

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Polysulfonamide*. Diamine werden mit Disulfochloriden in einer Lsg. von Amiden oder Sulfonen kondensiert. Z. B. versetzt man eine Lsg. von 0,2 Mol Hexamethyldiamin in 5 Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon unter Rühren u. Kühlen mit 0,1 Mol Propan-1.3-disulfochlorid, wobei die Temp. nicht über 30° steigen soll, gibt W. hinzu u. erhitzt einige Zeit auf dem Dampfbade. Das entstandene *Polytrimethylendisulfohexamethylenamid* sintert bei 214° u. schmilzt bei 217—219° zu einer braunen Fl., die zu Fäden ausgezogen werden kann. Als Reaktionskomponenten können auch Tetramethyldiamin u. N-Methyl-N,N-di-(γ -aminopropyl)-amin sowie Hexan-1.4- oder -1.6-disulfochlorid u. Cyclohexan-1.4-disulfochlorid, als Lösungsm. kann auch Tetramethylsulfon benutzt werden. Die Polysulfonamide werden als plast. MM. zur Herst. von Lacken u. bes. zur Herst. von Kunstfasern verwendet. (F. P. 903 983 vom 5/5. 1944, ausg. 23/10. 1945. D. Prior. 19/11. 1942.) 809.7181

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Kunstharzen durch Kondensation von Phenol-Acetylen-Harzen* (vgl. D. R. PP. 642 886; C. 1937. I. 5104 u. 645 112; C. 1937. II. 4421 (I) mit *Polyvinyläthern* (vgl. D. R. P. 524 189; C. 1933. I. 4749 (II) bei 100—220°, vorteilhaft 120—170°. Man nimmt auf 1 I 0,1—10 II. Durch Behandeln der Reaktionsprodd. mit Stoffen mit akt. Methylengruppen wie HCHO, Paraformaldehyd, Hexamethylentetramin, Dimethylolharnstoff, Anhydro-p-aminobenzylalkohol erhält man härtbare Harze. Die I aus Alkylphenolen mit höherem Alkyl wie p-tert.-Butylphenol oder p-Octylphenol eignen sich bes. zur Rk. mit II höherer Alkohole, wie *Polyvinylisobutyl-* oder *Polyvinyläthyläther*, da die Reaktionsprodd. die Eig. von Hart- u. Weichharzen zeigen u. als Bindemittel ohne Zusatz von Weichmachern dienen. Den MM. können Füll- u. Faserstoffe, wie Holzmehl, Asbest, Papier, Quarzmehl, oder ihren Lsgg. in Lacklösungsmitteln, Butanol, Estern, Ketonen, Trichloräthylen, können Pigmente zugesetzt werden. — Man erhitzt 200 (Gewichtsteile) I aus 12 Mol Acetylen, 18 Kresol u. 1 p,p'-Dioxydiphenyldimethylmethan mit Zn-Naphtthenat als Katalysator mit 200 Polyvinylmethyläther (K = 4) in Ggw. von Methylacetat als Lösungsmittel. Man erhält ein leicht klebendes, sehr elast. Harz, von dem nach Entfernung des Lösungsm. 400 in einer Mischung von 150 Toluol, 150 A. u. 100 Cyclohexanon gelöst werden. Man erhitzt 4 Hexamethylentetramin 20 Min. auf 72—74° u. erhält eine Lsg. eines härtbaren Harzes, die mit weiteren Verdünnungsmitteln einen in der Hitze z. B. bei 150° härtbaren Lack ergibt. — Man schmilzt 1 Stde. bei 145—170° 200 des vorher genannten I mit 100 Polyvinyläthyläther (K = 50); das Reaktionsprod. kann in einer Mischung aus je 100 n-Butanol, Toluol u. Cyclohexanon erhitzt werden. — Die erhaltenen Harze dienen als Kunstmassen, für *Lacke u. Imprägnierungsmittel* (Metall, Textilien, Papier, Leder, Holz), sind beständig gegen Wärme, Alterung u. chem. Einw. u. besitzen bemerkenswerte elektr. Isolierwirkung. (F. P. 899 845 vom 17/11. 1943, ausg. 12/6. 1945. D. Prior. 19/12. 1941.) 811.7181

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung von Superpolymeren* durch Rk. von linearen *Polysulfonen* mit mindestens 3 C zwischen ihren Sulfogruppen u. mit OH-, SH-, COOH-, NH₂- oder CONH₂-Gruppen als Endgruppen mit *Diisocyanaten* u. *oder Diisothiocyanaten* oder solche bildenden Stoffen in der Wärme. — Man kondensiert 10 (Mol) Dibrom-1.6-hexan mit 9 Di-Na-dimercaptohexan in Tetrahydrofurfuralkohol bei 130° u. gibt endlich noch 1 Dibromid im Überschuß zu. Der erhaltene Polythioäther wird mit KMnO₄ in Aceton-Bzl. 1:1 unter Zusatz von Essigsäure in das Polysulfon um-

gewandelt, das in Essigsäure gelöst mit überschüssigem K-Acetat auf 160° erhitzt wird. Man fällt das Diacetat (F. ca. 184°) mit Wasser. Es wird mit NH₃ oder Aminen in m-Kresol zu dem Glykol (F. ca. 185°) verseift. Durch Rk. des Dioxyypolysulfons mit Hexan-1,6-diisocyanat in äquivalenten Mengen gemäß OH-Zahl bei 200° erhält man eine braune, klare, viscose, zu endlosen Fäden spinnbare M.; die Fäden können durch Strecken orientiert werden. F. der Fäden ca. 183°; sie sind gegen Kochen u. zahlreiche Chemikalien widerstandsfähig. Man kann den Polythioäther auch statt mit Alkaliacetat mit Alkalicyanid oder Alkalithioacetat umsetzen u. eventuell nach Verseifung der CN-Gruppe Dicarbonsäuren, Glykole oder Dimercaptane erhalten. Die Oxydation der Polysulfide u. Behandlung der Polysulfone mit den eben genannten Stoffen ist weniger zu empfehlen, da diese Polysulfone schlecht lösl. sind. Als Lösungsm. für diese Rkk. dienen Phenole, Lactame, cycl. Sulfone wie Tetramethylensulfon oder β,β' -Sulfondiäthyläther. Als Ausgangsmaterial kann man verwenden: 1,3-Dibrompropan, 1,5-Dibrompentan, 1,6-Dichlorhexan, 3-Methyl-1,6-dichlorhexan, 1,10-Dibromdecan, 4,4'-Dichlordiäthyläther, Trimethylen-, Tetramethylen-, Hexamethylendisulfochlorid, Cyclohexandisulfochlorid-1,4, Benzoldisulfochlorid-1,4, 3-Chlor-1-propylamin, 6-Chlor-1-hexylamin, Reaktionsprodd. von 3-Chlorpropansulfochlorid oder 5-Chlorpentansulfochlorid mit Diaminen wie Äthylen-, Tetramethylen-, Methyl-3-hexamethyldiamin. Als Diisocyanate oder Diisothiocyanate sind genannt: Butan-1,4-, Hexan-1,6-, 3-Methylhexan-1,6-, 1-Methylbenzol-2,4-, Benzol-1,4-, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat; als solche entwickelnde Stoffe sind genannt: Sebacinsäure-, Isophthalsäure-diazid, Hexamethylenbiscarbaminsäurephenylester. Die Rk. mit den Isocyanaten u. Isothiocyanaten soll oberhalb 70° u. unterhalb des Zersetzungspunktes der Superpolymeren erfolgen. Vielfach bilden sich neben den linearen Polymeren solche mit Seitenketten, die kautschukartige Eigg. aufweisen. Zur Erleichterung der Verarbeitung der Polymeren verwendet man Weichmacher wie langkettige Phenole, wie Isohexylphenol, p-Isododecylphenol, ferner Dibutylbenzolsulfamid, Glycerinmonoformal, Hexantriolmonoformal, 1,4-Butylenglykol, ϵ -Caprolactam, N-Butyl- α -pyrrolidon, N-Octyl- α -pyrrolidon. Verwendung der Superpolymeren für Kunstfäden, Folien, plast. MM., Spritzgußmassen. (F. P. 895 750 vom 21/6. 1943, ausg. 1/2. 1945. D. Prior. 6/7. 1942.) 811.7181

* E. I. du Pont de Nemours & Co., *Thermoplastische Schichten*. Man bildet thermoplast. Schichten in einer Vorr., in der verschiedene Heizstrahlen in Verb. mit Vakuumformen zur Anwendung gelangen. (E. P. 569 813, ausg. 11/6. 1945.) 809.7183

* Bakelite Ltd., *Formgebung von wärmehärtbaren Massen*. Wärmehärtbare Harze werden in einem elektrost. Feld mit Hochfrequenz in der Weise behandelt, daß das Harz plast. Fluß annimmt, ohne zu härten. Dann wird die M. in eine Form gefüllt u. heiß verpreßt. (E. P. 572 425, ausg. 8/10. 1945.) 809.7183

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Ernest Harold Farmer, *Die Reaktionsfähigkeit der α -Methylengruppe in olefinischen und polyolefinischen Systemen*. Eingehende Literaturübersicht über folgende Rkk.: Die DIELS-ÄLDER-Rk., die Einw. von Maleinsäureanhydrid oder -estern auf Cyclohexen, Methyl-1-cyclohexen, Dihydromyrcen u. Kautschuk bei über 220°; die Autoxydation unter Peroxydbldg.; den Angriff freier Radikale bei der Vulkanisation mit Dibenzoylperoxyd; die der Praxis der S-Vulkanisation unterlegene Vulkanisation mit Chinonen; die Einw. von S. bes. die Kautschuk-S-Vulkanisation; das Photogelieren von Kautschuk-lsgg.; die Halogenierung; die Rk. mit Pb-Tetracetat; die Rk. mit SeO₂; die katalysierende Wrkg. von O₃; die Rk. mit Perbenzoe- u. mit Chromsäure; die therm. Polymerisationen von Olefinen; die Rk. mit starkem kaust. Alkali bei genügend hohen Temperaturen. (Trans. Faraday Soc. 38. 340—48. Aug. 1942. British Rubber Producers Res. Assoc.) 134.7220

E. H. Farmer, G. F. Bloomfield, A. Sundralingam und D. A. Sutton, *Verlauf und Mechanismus von Autoxydationsreaktionen bei olefinischen und polyolefinischen Stoffen einschließlich Kautschuk*. (Vgl. vorst. Ref.) Die prim. Autoxydationsrk. verläuft im nicht konjugierten olefin. Syst. unter Addition von O₂ an das α -C zur Doppelbindung u. gibt —CH(OOH)—CH:CH— (I). Alle Hydroperoxyde zerfallen verhältnismäßig leicht, einige, z. B. von Cyclohexen, 1-Methylcyclohexen, 1,2-Dimethylcyclohexen u. Methyl-oleat, können ziemlich rein isoliert werden. Die Bedingungen der Hydroperoxydbldg. u. der Einfl. von Substituenten auf den Angriffspunkt der Peroxydbldg., ferner die Beziehung zwischen Substitution u. Addition von Halogen u. die Peroxydation im Licht werden erörtert. Der Zerfall der Peroxydgruppe kann zur OH- u. Epoxygruppenbldg., zur Aufspaltung der Doppelbindung unter CO-Bldg., in Ggw. von organ. Säuren oder deren Anhydriden von I zu —CH(OOCR).CH(OOCR).CHOH—, in Ggw. anorgan.

Säuren zu Triolen —CHOH·CHOH·CHOH—, in Ggw. von Fe-Salzen zu ungesättigten Ketonen, in Ggw. von Alkali nach ROOH + H₂O → ROH + H₂O₂ zum Abbau der Doppelbindungen durch das entstehende H₂O₂, durch Polymerisation zu Dimeren vom Äthertyp —C: C— + HOOR → —C(OR)·C(OH) u. bei substituierter Doppelbindung —CH(OOH)·CR: CH— → zur Spaltung —CO₂H + R·CO₂H + HO₂C— führen. (Trans. Faraday Soc. 38. 348—56. Aug. 1942; Rev. gén. Caoutchouc 22. 113—17. Juni 1945. British Rubber Producers Res. Assoc.) 134.7220

Ernest Harold Farmer, *Ionen- und Radikalmechanismus in olefinischen Systemen unter besonderer Berücksichtigung von Vorgängen der Doppelbindungsverschiebung der Vulkanisation und der Gelbildung unter Lichteinfluß*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Verschiebung der Doppelbindung bei Alkalieinw. ist bei α . β - oder β . γ ungesätt. Fettsäuren, Ketonen oder Nitrilen u. bei Arylolefinen, in denen Aryl als aktivierende Gruppe =CO u. —CN ersetzt u. bei Linolensäure bekannt, konnte bei Dienen vom Typ CH₂-C(CH₃):CH·CH₂— wie Squalen, Dihydromyrcen u. Kautschuk auch bei längerer Alkalibehandlung nicht beobachtet werden; vorsichtiges Schmelzen von Ölsäure mit kaust. Alkali ergibt ein Gemisch isomerer Octadecensäuren, also eine Wanderung der Doppelbindung längs der Kette. Eine Erklärung der Rkk. durch Bindungslockerung u. Protonenabspaltung u. -einfügung an anderer Stelle der Kette wird erörtert. Auf die beständige Exaltation der Mol.-Refr. einiger Polyisopren-KW-stoffe (z. B. für Squalen 1,6, normalkettige Fischöl-säure 0,8 Einheiten, auch Kautschuk zeigt diese Anomalie), die durch längeres Erhitzen unterhalb des Zersetzungspunktes des Stoffes nicht geändert wird, wird hingewiesen. Bei der Kautschukvulkanisation wird auf die Strukturähnlichkeit von Tetramethylthiuramdisulfid (I) u. Dibenzoylperoxyd hingewiesen. Die Vulkanisationsbeschleuniger, wie I oder Polyalkylhydrazine, zerfallen in freie Radikale, die sich an das α -Methylen-C zur Doppelbindung anlagern. Möglichkeiten der S-Anlagerung an die Kette werden erörtert. Auch die Gelbdg. in Kautschuklsgg. unter Lichteinw. wird erwähnt. (Trans. Faraday Soc. 38. 356—61. Aug. 1942. British Rubber Producers Res. Assoc.) 134.7220

* **Gennady Frenkel**, *Herstellung von Kautschukhydrochlorid*. Kautschuk u. HCl werden in Ggw. eines oder mehrerer Plastifiziermittel bei 0 bis —30° u. in keinen freien O enthaltender Atmosphäre umgesetzt. (E. P. 569 589, ausg. 31/5. 1945.) 811.7223

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Herstellung eines wasserlöslichen Kautschukumwandlungsproduktes*. Man behandelt Kautschuk, Guttapercha oder Balata mit anorgan., O enthaltenden Säuren oder ihren Anhydriden, in denen das säurebildende Element nicht in seiner höchsten Wertigkeit gebunden ist, z. B. mit SO₂, P₂O₃, N₂O₃, u. danach mit Alkalihydroxyd, -carbonat, Erdalkalihydroxyd oder organ. Basen, zweckmäßig in Ggw. eines Verdünnungsmittels wie Alkohol oder Ae., vorzugsweise über 50°, trennt vom Unlöslichen u. fällt gegebenenfalls mit Mineralsäure. Die nur teilweise mit SO₂ umgesetzten Kautschukprodd. geben ein nur teilweise in W. lösl. Produkt. Solche mit alkal. Stoffen behandelten Reaktionsprodd. sind gegen O₂ wenig oder gar nicht beständig u. können mit Cl, Br u. SO₂ Additionsprodd. bilden. Die in W. lösl. Reaktionsprodd. dienen zum Behalten von Textilien, als Stabilisiermittel für Pomaden, Cremes, Pasten, in der Leim- u. Papierindustrie. — Durch Einw. von SO₂ auf eine Kautschuk-Bzl.-Lsg. erhält man ein Reaktionsprod. mit 21% S. Man läßt es 20 Min. mit einer Mischung aus 80 (Teilen) Methanol u. 20 4n KOH kochen, zentrifugiert u. stellt mit 2n HCl auf p_H 2. Eine 5%ig. wss. Lsg. des Koagulats in sehr verd. NaOH dient als Netzmittel. (F. P. 902 241 vom 28/2. 1944, ausg. 22/8. 1945. Holl. Prior. 8/4. 1943.) 811.7237

* **Standard Oil Development Co.**, *Emulsionspolymerisation von Butadienen*. Als Emulgierungsmittel für die Herst. von Emulsionspolymerisaten aus Butadienen benutzt man in W. lösl. Salze von Olefinsulfonsäuren, die 12—20 C-Atome im Mol. enthalten (E. P. 569 815, ausg. 11/6. 1945.) 809.7237

* **Wingfoot Corp.**, *Reinigen von Butadien vor der Polymerisation*. Man behandelt es in Ggw. von W. mit HgO, einer Mineralsäure u. einem Ferri-Salz, z. B. Fe₂(SO₄)₃ als Oxydationsmittel. (E. P. 570 650, ausg. 17/7. 1945.) 811.7237

* **Wingfoot Corp.**, *Entfernung von Polymerisationsverhinderern aus Butadien*. Feste Polymerisationsverhinderer, wie Phenyl- β -naphthylamin, werden aus Butadien entfernt, indem die Mischung durch ein hochsd. Lösungsm. für den Verhinderer geleitet wird. Die Dämpfe des gereinigten Butadiens werden von der Oberfläche des Lösungsm. abgeführt u. kondensiert. (E. P. 569 469, ausg. 27/5. 1945.) 809.7237

* **Wingfoot Corp.**, *Übert. von: Joy G. Lichty, Kunstkautschukmischung* aus z. B. 110 (Teilen) Butadien—Acrylnitril-Mischpolymerisat, 5 ZnO, 2 S, 60 GasruB, 1 Drillax, 1 Stearinsäure u. 40 Isobutyltrichlorpropionat oder einem anderen Trichlorpropionat als Plastifiziermittel. (Can. P. 430 318, ausg. 25/9. 1945.) 811.7237

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Y.-R. Naves, Studien über die flüchtigen Pflanzenstoffe. 34. Mitt. *Über die Zusammensetzung des ätherischen Öls des Lavandins.* (33. vgl. C. 1945, II. 1558.) Vf. hat nach üblichen Methoden die im äther. Öl des *Lavandins* (I) enthaltenen Alkohole, Ketone u. Terpene abgetrennt u. isoliert. Nach seinen Unters. enthält I *d-Campher*, *d-Borneol*, *d-Camphen*, *l- α -Terpineol*, *l-Lavandulol*, *Nerol*, *l-Perillaalkohol*, C₁₀H₁₄O, *l- α -Pinen*, *l-Camphen*, *l-Limonen* u. *Dipenten*. Die Alkohole wurden durch Behandlung mit Triäthylborsäureester als Borate abgetrennt, nach Regenerierung weiter getrennt durch Phthalisierung in Ggw. von Pyridin oder durch Destillation. Die Ketone wurden als Semicarbazone abgeschieden. — Äther. Öl des *Lavandins*: D₂₀⁴ 0,8870; n_D²⁰ = 1,4630; Geh. an Estern 23,0%; an freien Alkoholen 44,2%; an Ketonen 6,2%. (Helv. chim. Acta 28. 1220—26. 15/10. 1945. Vernier-Genf, Fa. L. Givaudan u. Cie.) 218.7266

Y.-R. Naves und P. Bachmann, Studien über die flüchtigen Pflanzenstoffe. 35. Mitt. *Über die Konstitution des sogenannten Linalooloxyds (Epoxylinolol).* (34. vgl. vorst. Ref.) Die Konst. des in verschied. äther. Ölen vorkommenden *Epoxylinolols* (I) als *Epoxy-2.3-dimethyl-2.6-octen-7-ol-6* beweisen Vf. durch seine Red. zum *Dimethyl-2.6-octen-7-diol-3.6* (II) neben einem Oxufuran oder Oxypyran C₁₀H₂₀O₂; durch Nachw. der endständigen Methylengruppe mittels Ozonolyse u. durch das RAMAN-Spektr. von I, das die Lage der Doppelbindung in I in α,β -Stellung neben dem Hydroxyl festlegt.

Versuche: *Epoxylinolol*, C₁₀H₁₆O₂ (I), aus Linalool durch Rk. mit Perbenzoesäure oder Monoperphthalsäure, Kp._{3,5} 53—53,5⁰, D₂₀⁴ 0,9439, n_D²⁰ = 1,44 978, n_D²⁰ = 1,45 225, n_F²⁰ = 1,45 823, [α]_D = -5,85⁰, [α]_D = -4,01⁰ (A.; c = 20), [α]_D = -6,93⁰ (Benzylalkohol; c = 20), [α]_D = -5,23⁰ (Cyclohexan; c = 20), σ₂₀ = 27,53 dyn/cm, σ₆₀ = 24,39 dyn/cm, D₆₀⁴ 0,9283; dynam. Viskosität 6,242 cP; kinemat. Viskosität 6,613 cStokes; DE. = 5,78; Dipolmoment 2,12 Debye. — *Acetat* von I, C₁₂H₂₀O₃, Kp._{4,2} 86—87⁰, D₂₀⁴ 0,9749; n_D²⁰ = 1,44 432, n_D²⁰ = 1,44 672, n_F²⁰ = 1,45 253; [α]_D = -5,96⁰, [α]_D = -3,06⁰ (A.; c = 20), [α]_D = -3,49⁰ (Benzylalkohol; c = 20), [α]_D = -6,13⁰ (Cyclohexan; c = 20), σ₂₀ = 28,23 dyn/cm, σ₆₀ = 24,43 dyn/cm, D₆₀⁴ = 0,9432. Die Verseifung des Esters ist schwierig. — I u. sein Acetat bilden mit Ferrocyanwasserstoffsäure weiße unlösl. Komplexe. — *Oxydoalkohol* C₁₀H₂₀O₂, bei der Red. von I mit Na u. n-Butylalkohol als tiefsd. Fraktion, Kp._{2,8} 53—54⁰, D₂₀⁴ 0,9342; n_D²⁰ = 1,44 509, n_D²⁰ = 1,44 733, n_F²⁰ = 1,45 276; [x]_D = -2,10, σ₂₀ = 27,45 dyn/cm, σ₆₀ = 23,91 dyn/cm, D₆₀⁴ 0,9028. — *Glykol* C₁₀H₂₀O₂ (II), hochsd. Fraktion bei der Red., Kp._{3,4} 108—109⁰, D₂₀⁴ 0,941, n_D²⁰ = 1,46 568, n_D²⁰ = 1,46 835, n_F²⁰ = 1,47 481, [α]_D = +0,56⁰. (Helv. chim. Acta 28. 1227—30. 15/10. 1945. Genf, Univ., Fa. L. Givaudan u. Cie.) 218.7266

Y.-R. Naves, Studien über die flüchtigen Pflanzenstoffe. 36. Mitt. *Das Vorkommen von Epoxylinolol in den ätherischen Ölen.* (35. vgl. vorst. Ref.) Vf. bespricht die verschied. möglichen Verff. zur Abtrennung von *Epoxylinolol* (I) aus äther. Ölen. Quantitative Abscheidung wird erreicht durch Behandlung der acetylierten Alkoholfraktion mit einer salzsäuren Lsg. von Ferrocyanwasserstoffsäure. Dabei bildet alles I-Acetat einen in Linalylacetat u. Bzl. unlösl. Komplex. Auf diese Weise konnte Vf. die Anwesenheit u. Menge von I in der *Lavandin*- u. *Shiu*-Essenz nachweisen. (Helv. chim. Acta 28. 1231—33. 15/10. 1945.) 218.7266

Y.-R. Naves, Studien über die flüchtigen Pflanzenstoffe. 37. Mitt. *Über die sogenannte Formylesterbildung von Jononen.* (36. vgl. vorst. Ref.) Nach Unters. des Vf. bilden *Jonone* bei Behandlung mit dem gemischten Essigsäure-Ameisensäureanhydrid keine Formylester, entgegen den Mitteilungen von MÜLLER (Dtsch. Parfüm.-Ztg. 27. [1941.] 192; C. 1942. I. 1442) u. SABETAM (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 11. [1944.] 104) (Helv. chim. Acta 29. 12—14. 1/2.1946.) 218.7266

Y.-R. Naves und P. Bachmann, Studien über die flüchtigen Pflanzenstoffe. 38. Mitt. *Beitrag zur Kenntnis des Carvons.* (37. vgl. vorst. Ref.) Während beim *Carvon* [*p*-Menthadien-1(6).8(9)-on-2], C₁₀H₁₄O (I), die Lage der einen Doppelbindung (8.9) durch chem. u. physikal. Methoden einwandfrei festgelegt ist, konnte für die 2. Doppelbindung die Lage in 1(7) bisher nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Vf. stellen die bisherigen Unters. darüber zusammen u. geben die Ergebnisse eigener Messungen des UV-Spektr. in alkohol. u. Hexanlsg. sowie des RAMAN-Spektr. bekannt, die die 1(7)-Lage der 2. Doppelbindung sehr unwahrscheinlich machen. Durch Hydrierung des Semicarbazons von I erhielten Vf. ein Gemisch von *Limonen* u. *Dipenten*, in dem nach opt. Drehung u. RAMAN-Spektr. die Anwesenheit von *p*-Menthadien-1(7).8(9) ausgeschlossen ist. — *d-Carvon*, C₁₀H₁₄O (I), über das Semicarbazon gereinigt, Kp.₃₅ 229—229,3⁰, D₂₀⁴ 0,9603, D₆₀⁴ 0,9293,

$n_D^{20} = 1,49507$, $n_D^{30} = 1,49904$, $n_F^{20} = 1,50866$, $n_D^{20}(\gamma) = 1,51692$, $[\alpha]_D^{20} = +62,20^\circ$,
 $[\alpha]_D^{30} = +64,33^\circ$, $[\alpha]_F^{20} = +73,24^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +129,56^\circ$; Oberflächenspannung $\sigma_{20} = 33,46$,
 $\sigma_{60} = 29,68$ dyn/cm, $\epsilon_{150m}^{200} = 12,41$, $\mu = 3,10$ Debye. (Helv. chim. Acta 29. 61—66.
 1/2. 1946.) 218.7286

Y.-R. Naves, *Studien über die flüchtigen Pflanzenstoffe*. 39. Mitt. *Über die Anwesenheit von Linalool, Linaloolacetat und Terpineol im ätherischen Öl der kleinkörnigen Pomeranze*. (38. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat das äther. Öl aus den Blättern der *Bitterfruchtorange* untersucht. Die freien Alkohole dieser Essenz bestehen in der Hauptsache aus einer Mischung von *dl-Linalool* u. *l-Linalool*, daneben kommt in größeren Mengen α -Terpineol vor. *Geraniol* u. *Nerol* fehlen fast völlig. Als Ester sind vorhanden die *Acetate des Linalools, Geraniols* u. *Nerols, Terpeneolester* finden sich nur in sehr kleinen Mengen. Die Menge des überschüssigen freien *l-Linalools* scheint von dem Grad der postmortalen Hydrolyse abzuhängen. Vf. gibt tabellär. die physikal. Konstanten von Linalool u. Linalylacetat verschied. Herkunft an. — *Linaloolxenylurethan*, $C_{23}H_{27}O_2N$, aus wss. Methanol, F. 90,5 bis 91°; *Linaloolphenylurethan*, $C_{17}H_{23}O_2N$, F. 64—64,5°. — *2,4-Dinitrophenylhydraxon des Perillaaldehyds*, $C_{18}H_{18}O_4N_4$, aus Essigester rotorange Krystalle, F. 200—200,5°. (Helv. chim. Acta 29. 553—63. 1946. Vernier-Genf, Fa. L. Givaudan u. Cie.) 218.7286

* F. Hoffmann-La Roche & Co., A. G., *Kosmetische Präparate*. Als Haarpflegemittel kann eine Lsg. von *N-(3-Oxypropyl)- α,γ -dioxy β,β -dimethylbutylamid* verwendet werden oder Lsgg. von Verb. mit der allg. Formel $CH_2(OH)C(CH_3)_2CH(OH)CONH(CH_2)_3CH_2X$, in der X eine CH_2OH -, $COOH$ - oder COO -Metallgruppe bedeutet. (E. P. 576 314, ausg. 28/3. 1946.) 805.7285

Paul Baudecroux, Frankreich, *Herstellung von Schminken und Lippenstiften*. Grundstoff (I) u. Farbstoff (II) der Präpp. werden so ausgewählt, daß sie bei dem üblichen Herstellungsverf. einen Farblack bilden. Als I verwendet man deshalb unlösl. Ba-, Zn-, Mg-, Al-, Fe-, Mn- u. Ca-Verbb., als II lackbildende Farbstoffe, wie Eosin u. Erythrosin, I u. II werden im allg. nicht in stöchiometr. Mengenverhältnissen angewandt, durch die Menge von I wird vielmehr die Nuance des endgültigen Farbtons geregelt. Die Präpp. enthalten ferner die übrigen Bestandteile in unveränderter Menge u. Zusammensetzung. (F. P. 903 600 vom 23/4. 1944, ausg. 9/10. 1945.) 805.7285

Serge René Michel Martin, Frankreich, *Herstellung einer Mischung für „Lippenrot“*. Als Grundstoff dient eine koll. Suspension, die durch Mischung eines Harzes u. eines Fettstoffes in einer Pseudolsg. von Bentonit erhalten worden ist. Die Zus. ist z. B. die folgende: 33% einer 8%ig. wss. Bentonitpseudolsg., 33% einer wss. Lsg. von Harnstoff-Formaldehydharz von geeigneter Konz., 30% Kakaobutter, 2% Glycerin u. 2% Eosin. (F. P. 893 823 vom 27/1. 1943, ausg. 2/11. 1944.) 819.7285

Charles Jean Schmidt, Frankreich, *Haarsfärbemittel*. Zur Färbung von lebendem Kopfhaar in allen Tönen von blond bis schwarz wird reines *Bienenwachs* benutzt, dem man das entsprechende Pigment zusetzt. Das Wachs wird auf 80° erhitzt u. durch Druckluft auf das Haar versprüht. Zur Herst. des sogenannten Trockenglanzes oder Lüsters auf dem Haar ist das Wachs jedoch nicht geeignet. (F. P. 907 559 vom 3/3. 1941, ausg. 15/3. 1946.) 805.7285

M. Raymond Moise Loubié, Frankreich, *Enthaarungsmittel*. Für das in F. P. 700 557 beschriebene Verf. wird die Anwendung folgender Lsg. empfohlen: 1 Liter Na- oder K-Lauge, 50—70 (g) Kleie, 10 fein zerriebener Leinsamen u. 3—5 Na-Sulfid. (F. P. 914 165 vom 10/9. 1945, ausg. 1/10. 1946.) 813.7285

Malson G. de Navarre, *The Chemistry and Manufacture of Cosmetics*. 6th Edit. New York: Van Nostrand. 1946. (745 S.)

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

Golden L. Stoker und Bion Tolman, *Bormangel in Beziehung zur Saatbildung bei Saatzuckerrüben in Oregon*. Bericht über den Anbau von Zuckerrüben in Oregon u. ihre Bedürfnisse an Kultur, Boden u. Düngung. In der Regel sind die Böden zu borarm, um eine n. Entw. u. Saatzüchtg. zu gewährleisten. Prakt. Verss. ergaben n. Wachstum u. Saatzüchtg. durch Beidüngung von 25—35 lbs./acre Borax. (J. Amer. Soc. Agronom. 33. 657—65. Juli 1941. Salem, Oreg., West Coast, Beet Seed Co.) 182.7402

F. D. Armitage, *Die systematische Bestimmung von Stärken*. In Anlehnung an REICHERT („Die Unterscheidung u. Kennzeichnung von Stärken nach Gattung, Pflanzenart usw.“, 1913) stellt Vf. das unterschiedliche Verh. von ca. 35 der wichtigsten techn. Stärken bei folgenden mkr. Prüfungen fest: Verh. im polarisierten Licht; Intensität der Farbrkk. mit J u. Anilinfarben (Gentianaviolett u. Safranin); Verkleisterungstemp.; Zeitdauer

der Einw. verschied. Quellsubstanzen (Chloralhydrat, Chromsäure, Pyrogallol, FeCl₃ u. PURDYS Lsg.). Die Ergebnisse gestatten, durch Vgl. mit Prüfungsergebnissen von unbekanntem Stärkemustern, diese zu bestimmen. Abweichend von REICHERT erfolgt die Messung der Verkleisterungstemp. nicht durch Erwärmen einer Stärkesuspension im Reagensglas, sondern auf dem Objektträger eines beheizten Mikroskopisches. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 19. 383—90. 398. Juli 1943.) 229.7490

Léopold Antoine Guillaume Roujob, Belgien, *Regenerierung von Filterkohle*. Tierkohle, die zur Klärung von Zuckerlsgg. benutzt worden ist, kann durch Behandlung mit überhitztem Dampf regeneriert werden. Der Dampf soll dabei eine Temp. von 350—450°, vorzugsweise 430° u. einen Druck von 0,5 atü besitzen. Zur Ersparung von Calorien wird er in einer besonderen Anordnung der Filter mehrmals benutzt. — 2 Abbildungen. (F. P. 913 538 vom 23/8. 1945, ausg. 12/9. 1946. Belg. Prior. 26/8. 1944.) 805.7439

Leipziger Maschinenbau Gesellschaft W. Uhland & Co., Deutschland, *Gewinnung von Stärkemilch aus zerkleinertem stärkehaltigem Material*, bes. aus zerkleinerten Kartoffeln, durch Schleudern in einer Waschtrommel unter Zusatz von Waschwasser, wobei der Schleuderkuchen mehrmals von der Trommelwand abgenommen, mit W. ausgeschlämmt u. von neuem geschleudert wird. Die Durchlaufgeschwindigkeit ist so geregelt, daß sich an der Trommelwand jeweils nur eine dünne Schicht von dem Stärkematerial bildet. Die Schleudertrommel ist horizontal gelagert u. besitzt eine hohle Welle, die zur Zu- u. Abführung des Schleudergutes bzw. der Stärkemilch dient. — Zeichnung. (F. P. 905 378 vom 26/6. 1944, ausg. 3/12. 1945. D. Prior. 14/5. 1942.) 808.7449

* **N. V. O. J. Mayer's Dextrinefabrieken**, *Umwandlung von Stärke in Glucose* durch Eintragen einer Stärkesuspension in die siedende Rk.-Fl. ohne Klumpenbdg., wobei die Suspension ganz dicht unter der Oberfläche nahe der Dampfzuführung u. der Rührvorr. zugeleitet wird. (Holl. P. 56 315, ausg. 15/5. 1944.) 808.7449

W. A. Scholten's Chemische Fabrieken N. V., Holland, *Gleichzeitige Hydrolyse und Hydrierung von Polysacchariden, besonders von Stärke und Stärkederivaten*. Gleichzeitige Hydrolyse u. Hydrierung von Polysacchariden, bes. von Stärke u. ihren Deriv., mit guter Ausbeute an Hexit oder einem Gemisch isomerer Hexite erzielt man dadurch, daß man einen Hydrierungskatalysator verwendet, der keine alkal. Stoffe enthält. Das Verf. ist bes. wertvoll für die Herst. von Sorbit aus Stärke. Man kann auch von Inulin, Glykogen oder von Disacchariden, wie Rohrzucker u. Lactose, ausgehen. Als Katalysator dient z. B. auf Infusorienerde niedergeschlagenes Ni bei 160—200°. Den Katalysator bereitet man z. B., wie folgt: Man löst 450 g NiSO₄ · 7 H₂O in 15 Liter W., fügt unter Rühren 400 g gereinigte Infusorienerde hinzu (Temp. 40°), gibt weiterhin 6,680 g einer 5%ig. (NH₄)HCO₃-Lsg. zu u. rührt 1½ Stde. bei 40°, läßt den Nd. absitzen, dekantiert die Fl., kocht den Nd. mit 15 Liter W. aus, zentrifugiert ihn u. wäscht ihn mit heißem W. so lange, bis das Waschwasser keine SO₄-Ionen mehr enthält. Das gewaschene Prod. wird bei 110° getrocknet u. in einer H₂-Atmosphäre bei 525° reduziert. Man behandelt 125 g in W. gelöstes Stärkemehl 75 Min. in einem Autoklaven in Ggw. von 12,5 g dieses Katalysators unter einem H₂-Druck von 125 at bei 200°. Das Reaktionsprod. enthält 97% Sorbit u. nur 1,4% Dextrin. (F. P. 902 516 vom 9/3. 1944, ausg. 3/9. 1945. Holl. Prior. 25/2. 1943.) 819.7449

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

C. H. Lea, *Dörrfleisch*. VII. Mitt. *Versuche mit Antioxydantien bei Dörrschweinefleisch*. Ausgehend von der Feststellung, daß *Athylgallat*, *1,5-Dioxy-naphthalin* (I) u. *Guajakharz* (0,02—0,1%) die Entw. des auf Fetters. durch Oxydation zurückgehenden Verderbens von Dörrschweinefleisch (II) verzögern können, werden Proben sinnesphysiol. u. durch Messung der O-Aufnahme u. des Geh. an akt. O (LEA-Zahl) geprüft. Die Anwendung der Antioxydantien (III) kann die gasdichte Verpackung des II nicht ersetzen, wohl aber ist bei nichtgasdichter Aufbewahrung ein positiver Effekt zu erreichen. Dieser ist am besten bei I (gemessen durch die LEA-Zahl). Bei den Geschmacksvers. ist keines der III überlegen. Erörterung der Farb- u. geschmacklichen Veränderungen, die der Zusatz der 3 III bewirkt. (J. Soc. chem. Ind. 63. 55—57. Febr. 1944. Cambridge, Low Temperature Stat. for Res. in Biochem. and Biophysics.) 294.7750

František Zlábek, *Ursachen mangelhafter Milch zur Zeit der Fütterung mit Rübenschnitzeln und Zuckerfabrikabfällen*. Wert der Rübenabfälle u. Melasse als Futtermittel. Rübenbetain aus dem Futter erzeugt in der Milch einen unangenehmen Rübenengeschmack. Vermeidung. Störungen durch Oxalsäuregeh. des Futters. Beifütterung von Heu empfohlen. Wassergeh., Mikroorganismen sowie Erdreste sind gleichfalls häufige Krankheitsursachen beim Vieh. (Mlékarské Listy 36. 222—23. 13/10. 1944.) 259.7756

F. Friedrich, *Biosynverfahren*. Nicht die große Infektionsgefahr beim Vergären von Molke nach dem Biosynverf. (Mycelgewinnung) ist die Ursache, daß das Verf. nicht ausgeführt wird, obgleich es eine restlose Verwertung der Molkeninhaltsstoffe erzielt. Die Schwierigkeiten liegen in den Nachkriegsverhältnissen. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 67. 181. 5/12. 1946. Traunstein, Obb.) 163.7756

—, *Patente über Milchkonservierung mit Gasen*. Kurzer Überblick über Auslandspatente. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 67. 55. 16/8. 1946.) 149.7756

—, *Patente über verschiedene Milchprodukte*. Kurzer Überblick über Auslandspatente. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 67. 181. 5/12. 1946.) 149.7756

—, *Patente über Molkenverwertung*. Überblick über deutsche u. Auslandspatente. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 67. 23—26. 18/7. 42. 1/8. 1946.) 149.7756

Hermann Ohler, *Molke-Gewürzsäure*. Kurze Angaben über die Herst. einer milchsauer vergorenen Molke, die küchen- u. konservierungstechn. den an einen Essigaustauschstoff gestellten Forderungen genügt. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 67. 180. 5/12. 1946. Coburg.) 163.7756

—, *Patente über Butter und Rahm*. Übersicht über Butterungsverf. u. die Herst. von Schlagsahne u. Butterschmalz (deutsche u. Auslandspatente). (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 67. 73—74. 29/8. 102—103. 26/9. 134—135. 27/10. 1946.) 149.7758

Ant. Fiala, *Über die Atmosphäre im Schweizerkeller*. Einfl. des Klimas der Umgebung auf die Erfolge der Schweizerei. Richtige Temp. (10—20°) u. Feuchtigkeit (80—95% relative Feuchtigkeit) für Käseerzeugung. Gründe für die Erfolge berühmter Käsesorten (Mlékařské Listy 36. 63—64. 17/3. 1944.) 259.7760

Ant. Fiala, *Weitere Bedeutung der Luftbewegung in Molkerei und Schweizerei*. (Vgl. vorst. Ref.) Infektionsmöglichkeiten im Molkereibetrieb. (Mlékařské Listy 36. 87—88. 14/4. 1944.) 259.7760

L. Mila, *Das Kochsalz in der Viehfütterung*. Bericht über die Verwendung von NaCl bei der Viehfütterung als Leckstein, durch Einsalzen (1—2%) des Futters. Als NaCl-Gaben werden genannt: Weideochsen 70—100 g, Arbeitsochsen 50—70 g, Milchkühe 50—60 g, Pferde 30—40 g, Hammel 5—10 g, Schweine 5—10 g pro Tag. (Rev. Agriculteurs France 74. 151—52. Juli 1942.) 182.7780

M. M. Muers und E. B. Anderson, *Bestimmung des Gasvolumens in Trockenmilchpulver*. Durch Versprühen hergestelltes Trockenmilchpulver (I) enthält stets mehr oder minder große Mengen Gas, u. zwar 0,02—0,35 ml/g. Zu ihrer Best. sind das sogenannte Kochverf. u. die Best. aus dem spezif. Gewicht geeignet. Beim Kochverf. wird ein 500 ccm-Erlenmeyer (doppelt durchbohrter Stopfen mit 50 ccm Tropftrichter u. Gasableitungsrohr) vollständig mit W. gefüllt, dann läßt man durch den Tropftrichter 5 ccm n-Propylalkohol (II) einfließen u. verdampft durch Kochen 150—200 ccm Wasser. Dann gibt man eine gut verrührte Mischung von 20 g I in 25 ccm II unter Nachspülen mit 5 ccm II hinzu. I geht dabei in Lsg., während das Gas durch das Ableitungsrohr abgeleitet wird u. in einem Meßapp. unter W. aufgefangen wird. Blinder Vers. ohne I. — Bei der Best. mittels der D. ist die Auswahl der Pyknometerfl. von größter Bedeutung. Am besten bewährte sich II, welches bei einer Einw. von unter 30 Min. kaum Milchbestandteile löst. Beim Überschreiten dieser Zeit geht schon Fett in Lösung. (Analyst 69. 5—7. Jan. 1944. London, United Dairies Ltd.) 182.7848

* **International Milling Co.**, übert. von **Martin H. Heeren**, *Verarbeitung von Weizen*. Um die Entfernung der Kleie zu erleichtern, wird der Weizen mit einer gewissen Menge W. behandelt, die vollständig vom Weizenkorn aufgesaugt wird, aber nur die äußere Schicht erreicht. Es wird außerdem ein Mittel zugesetzt, das die Oberflächenspannung des W. erniedrigt u. genußfähig ist, z. B. Na-Sulfosuccinat. Dadurch wird die selektive Durchfeuchtung des Korns erleichtert. (Can. P. 427 396, ausg. 8/5. 1945.) 805.7665

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

K. Täufel und R. Müller, *Zur Chemie des Verderbens der Fette*. XVIII. Mitt. Zur Wirkungsweise des fettantioxygenen Komplexes aus Hafermehl. (XVII. vgl. C. 1944. I. 716.) Zusätze von Hydrochinon, Pyrogallol u. Benzidin zu autoxydiertem Olivenöl führen in Ggw. von PAe-Extrakten aus Hafermehl zu Dunkelfärbungen. Der Geh. an Peroxyd im Öl nimmt dabei ab. Für das Zustandekommen der farbbildenden Umsetzung ist die Ggw. der drei Komponenten erforderlich: Peroxyd (im autoxydierten Öl), H-Donator (Phenole) u. peroxyd. O übertragendes Syst. (Haferkomplex). (Biochem. Z. 315. 381—90. 1943. Dresden u. Karlsruhe, TH.) 154.7878

C. H. Lea, *Die Ermittlung der Peroxydzahl bei Speisefetten und -ölen: Der Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffes bei der Arbeitsweise nach Chapman und McFarlane*. Der Geh. an akt. O (Peroxyde) bei autoxydierenden olefin. Fetten wird meist jodomet. bestimmt, doch hat dieses Verf. Grenzen. Das Verf. von MCFARLANE u. Mitarbeitern (Canad. J. Res., Sect. B 21. [1943.] 133) verfolgt die durch Peroxyde verursachte Oxydation von Fe(II)- zu Fe(III)-Salz photometrisch. Die Ergebnisse sind rund 12 mal höher als bei der jodomet. Methode. Zur Überprüfung dieser photometr. „Ferri-Thiocyanat-Meth.“ versucht Vf. in erster Linie den Einfl. des Luft-O₂ zu ermitteln. Er ergänzt die Verss. durch Heranziehung einer titimetr. „Ferri-Thiocyanat-Meth.“ (Titration mit TiCl₃). Es wird vergleichend „aerob“ u. „anaerob“ gearbeitet. Der O der Luft bzw. der Reagenzien beeinflusst die Rk. am stärksten, wenn Fett u. Reagenzien zusammentreffen. Die bei der photometr. Arbeitsweise benutzten sehr kleinen Fettmengen (0,004 g) zwingen, um Fehler zu vermeiden, zu gesichertem „anaeroben“ Arbeiten. Vermutlich ist eine während der Best. am Fett oder am Reagens ablaufende Oxydation, eingeleitet durch Peroxyd oder durch die Fe-Salze, Ursache für die erhöhten Werte. Wegen der experimentellen Schwierigkeiten des Verf. nach MCFARLANE verweist Vf. auf die einfachere jodomet. Methode. (J. Soc. chem. Ind. 64. 106—09. April 1945. Cambridge, Low Temperature Stat. for Res. in Biochem. and Biophysics.) 294.7933

Uno T. Hill, *Colorimetrische Bestimmung von Fettsäuren und Estern*. Das Nachweisverf. von FEIGL, das auf der Bldg. von Hydroxamsäuren durch Erwärmen eines Esters mit NH₂OH in alkal. Lsg. u. deren Rk. mit FeCl₃ in HCl-Lsg. unter Bldg. roter Komplexverbb. beruht, wird verbessert durch Anwendung von Fe(ClO₄)₃ u. HClO₄, in deren Ggw. der Komplex dem BEERschen Gesetze folgt u. damit zur photocolimetr. Best. bei 520 m μ , dem Maximum der Absorptionskurve, geeignet ist. Zur Best. von Fettsäuren werden diese in äther. Lsg. mit Diazomethan oder mit zunächst SOCl₂, dann CH₃OH in die Methyl ester übergeführt. Das Verf. konnte angewandt werden zur Best. von Baumwollsaatöl, Palmöl, Dibutylsebacat, geschwefeltem Spermöl u. einem lanolinhaltigen Rostschutzmittel. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 317—19. Mai 1946. East Chicago, Ind., Inland Steel Co.) 129.7937

Herbert Schou, Dänemark, *Dispergierungsmittel*. Als Hilfsmittel zur Herst. von Dispersionen von pflanzlichen, tier. u. mineral. Ölen in W. werden Ester von einwertigen Alkoholen mit aliph. Carbonsäuren mit mindestens 8 C-Atomen verwendet. Sie können an Stelle der bisher dafür üblichen, viel teureren Glycerinester oder im Gemisch damit benutzt werden. Vorzugsweise werden dazu die *Methyl-, Äthyl- u. Propylester der Fettsäuren aus Senfölen* verwendet. Man mischt z. B. davon 2 (Teile) mit 1 eines partiellen Polyglycerinesters, wobei auch partielle Polyglycerinester der Fettsäuren des Senföls verwendet werden können. (F. P. 917 181 vom 10/11. 1945, ausg. 27/12. 1946. Dän. Prior. 30/3. 1944.) 805.7887

Herbert Schou, Dänemark, *Herstellung eines Dispergiermittels*, welches gleichzeitig eine gute Stabilisierungswrkg. für W.-in-Öl-Dispersionen besitzt, wie sie z. B. in der *Margarinefabrikation* vorkommen. Das Mittel besteht aus partiellen Glycerinestern von polymerisierten Fettsäuren. Es wird erhalten durch Wiederveresterung der Polymerisate von Triglyceriden von trocknenden u. halbtrocknenden Fettsäuren mit 10—20%, bes. 15% Glycerin, berechnet auf die Triglyceridmenge. — 100 g *Sojaöl* werden bei 15—20 mm Druck solange auf ca. 200° erhitzt, bis die JZ. auf ca. 100 gefallen ist. Das erhaltene Polymerisat wird mit 15 g Glycerin unter kräftigem Rühren auf 180—200° in einer CO₂-Atmosphäre u. in Ggw. von etwas Na-Acetat als Katalysator erhitzt. (F. P. 903 980 vom 5/5. 1944, ausg. 23/10. 1945. Dän. Prior. 6/7. 1943.) 808.7887

Louis Jean Marie Longchambon und Jean François Longchambon, Frankreich, *Seifenherstellung*. Die Fettsäuren werden in der Kälte mit der theoret. Menge Alkali u. gegebenenfalls einer gewissen Menge W. in einer Mühle verrieben. Auch Kaolin u. a. Trägerstoffe können ebenso wie Medikamente, Farben u. Geruchsstoffe gleichzeitig oder anschließend eingearbeitet werden. Die M. wird dann kalt oder warm verpreßt. (F. P. 898 774 vom 15/6. 1943, ausg. 7/5. 1945.) 823.7907

Marcel Chêne und René Lapèze, Frankreich, *Herstellung von Reinigungs- und seifenartigen Waschmitteln für Haushalts-, Körperwäsche usw.* Gemische von Na-Alginat u. Na-Aluminat werden mit Zusätzen andere geeigneter Stoffe, wie Gelatine, Salze (Na₂CO₃, Na-Silicate, Phosphate, Persalze, Na Lactat), koll. Erden, Holzmehl, Bisulfatlauge, Talk, Kaolin, Erdalkalisalze, auf Waschlauge oder toiletteseifenartige feste Prodd. verarbeitet. (F. P. 904 349 vom 19/5. 1944, ausg. 2/11. 1945.) 832.7915

Böhme Fettechemie G. m. b. H., Deutschland, *Reinigungsmittel in Blattform*, bestehend aus *Fettalkoholsulfonaten* und *Alkalisalzen von Alginsäure*. — Z. B. löst man in 1 Liter W. 150 g *Laurylalkoholsulfonat (Na-Salz)* u. 50 g *Na-Alginat*, gießt die visköse Lsg. auf eine polierte Glas- oder Metallplatte, trocknet sie bei 60–80° u. zerschneidet das Prod. in Stücke. Es ist auch in kaltem, harte n W. leicht löslich. (F. P. 902 281 vom 20/2. 1944, ausg. 23/8. 1945. D. Prior. 18/1. 1943.) 832.7915

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

—, *Die Porosität von Textilfasern*. Auf Grund der Tatsache, daß die einzelnen Fasern bei Baumwolle, Wolle, Seide usw. luftgefüllte Zwischenräume aufweisen, die bei Baumwolle z. B. 30–40% des Gesamtvol. jeder Faser ausmachen, wird darauf hingewiesen, daß das unbedingt erforderliche Eindringen von Textilhilfsmitteln in die Faser bei Naßverf. von Textiltüg, wie Waschen, Bleichen, Färben, Drucken oder Weichmachen in der Hauptsache von der Teilchengröße des Textilhilfsmittels u. der Porosität der Faser abhängt. Die Feststellung des Porositätsgrades ist nicht leicht. Es werden daher in diesem Zusammenhang die Arbeiten von SPEAKMAN (Trans. Faraday Soc. 1930. 26. 81; Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 1931. 132. 167) erörtert, die davon ausgehen, daß sich Wolle in den Fil., die leicht in die Faser eintreten, wie z. B. W., leichter strecken läßt als in Fil., die nicht oder schwer von der Faser aufgenommen werden, wie Benzol. Gibt man jedoch zu verschied. schwer in die Faser eindringenden Fil., z. B. Pyridin oder Glycerin, W., so lassen sich die Fa ern in diesen wss. Fil. leichter strecken. Dies wird damit erklärt, daß die quellende Wrkg. des W. die Porosität erhöht u. das Pyridin oder Glycerin in die Faser eindringen läßt. — Auf Grund dieser Tatsachen wird daher abschließend festgestellt, daß das Eindringen eines Textilhilfsmittels nicht nur von der Teilchengröße desselben in Lsg. u. der Porosität der Faser abhängt, sondern auch noch von dem Maß, in dem sich diese Porosität im Laufe der Behandlungsart verändert. (Text. Colorist 62. 261–62. April 1940.) 140.7950

—, *Neuzeitliche plastische Mittel. — Ihre Herstellung und Verwendung*. V. Mitt. *Harnstoff-Formaldehydkunstharze*. Allg. Ausführungen über Harnstoff-CH₂O-Harze u. deren Anwendungsmöglichkeiten für Textilien. Eine Arbeitsvorschrift hinsichtlich der Verwendung der Harze wird gegeben. (Silk and Rayon 18. 216. 218. Febr. 1944.) 138.7960

—, *Neuzeitliche plastische Stoffe. — Ihre Herstellung und Verwendung*. VI. Mitt. *Harnstoff-Formaldehydkunstharze (Fortsetzung)*. (V. vgl. vorst. R.) Kurze Besprechung einiger engl. Patente über die Verwendung von CH₂O-Harnstoffharzen zur Ausrüstung von Textilien. Behandelt werden einige Verss. zur Herst. u. Aufbringung des Harzes auf das Gewebe, das Knitterfest- u. Wasserabweisendmachen von Textilien, die Herst. gekräuselter Fasern u. a. m. Auch auf die Vor- u. Nachteile eines mit CH₂O-Harnstoff ausgerüsteten Materials wird eingegangen. (Silk and Rayon 18. 537–38. Mai 1944.) 138.7960

—, *Lösungsmittel und Lösungen*. VIII. Mitt. *Netz- und Reinigungsmittel*. Ausführungen über die Reinigung (Waschen) der Rohwolle, bes. unter Berücksichtigung der Gewinnung des Wollfetts. Einzelheiten hinsichtlich des Waschprozesses werden besprochen, u. es wird auf dabei auftretende Schädigungen der Wolle an Hand von Unterss. hingewiesen. (Silk and Rayon 17. 308. 316. Mai 1943.) 138.7992

Eric Hardy, Nephilaseide. Behandelt werden die Seidenspinnen, bes. die amerikan. Nephilaart, u. die allg. techn. u. wirtschaftliche Bedeutung dieser Seide wird besprochen. (Silk J. Rayon Wld. 20. Nr. 237. 36–37. Febr. 1944.) 104.8000

Eric Hardy, Haarerersatzstoffe für Textilstoffe. Es wird die Verwendung von tier. Fasern von Haustieren, z. B. von Angorakaninchen u. Hausziegen, von Kamelen u. Lamas, von Pferden (Fell-, Mähnen- u. Schwanzhaare), von Rotwild usw. an Stelle von Schafwolle für Textilstoffe besprochen. u. deren Eigg. behandelt. (Silk and Rayon 17. 302. Mai 1943.) 138.8012

Paul C. Baldwin und J. A. Van den Akker, Untersuchung über die Reibung zwischen fester Oberfläche und sich bewegender Stoffmasse. Die Frage nach den Reibungsverlusten innerhalb der zum Transport des Stoffes bestimmten Rohrsysteme hat mit der Verbreitung der Zentrifugalpumpe in den Zellstoff- u. Papierfabriken mehr u. mehr an Bedeutung gewonnen. Der dem Durchfluß des Papierbreies entgegengebrachte Widerstand wird von 2 Faktoren bestimmt, einmal von dem Reibungswiderstand zwischen fließender M. u. Rohrwand, zum andernmal von dem zwischen ruhender u. sich bewegender Masse. Es wird ein App. zur Best. des Reibungskoeff. beschrieben, u. die verschiedensten Koeff.

in Abhängigkeit von Geschwindigkeit u. Konz. werden angeführt. Ferner wird eine Theorie, das Fließen der Papiermasse in den Zuführungsleitungen betreffend, gegeben. (Paper Trade J. 109. Nr. 12. 31—36. 21/9. 1939.) 104.8044

—, *Kunstfasern. Ein Überblick über die laufenden Entwicklungen.* Zusammenfassende Besprechung einiger engl. Patente. Berichtet wird über die Veränderung des Griffes u. der Dehnbarkeit der Nylonfaser durch eine Schrumpfbehandlung. Ferner wird die Herst. von Nylonkrepperzeugnissen besprochen. — Zur Vermeidung von Schwierigkeiten bei der Herst. von dauerhaft versteiften Pferdehaargeweben für die Ausstaffung von Kleiderstoffen wird die Herst. einer verbesserten Gewebart durch Nutzbarmachen der thermoplast. Eig. von Celluloseacetatfäden beschrieben. — Weiterhin wird hingewiesen auf die Herst. von Filtertüchern aus Vinyonfasern (Mischpolymerisat aus Vinylchlorid u. Vinylacetat), die gegen mechan. Druck u. korrodierende Flüssigkeiten außerordentlich widerstandsfähig sind u. von Säuren, Alkalien, Bakterien, Schimmel u. vielen organ. Lösungsmitteln nicht angegriffen werden. (Silk and Rayon 17. 866. 868. Dez. 1943.) 138.8052

—, *Kunstfasern.* Zusammenfassende Besprechung einiger engl. Patente. Beschrieben wird ein Verf. zur Herst. eines versteiften Gewebes durch Zusammenpressen mit einem acetatseidenhaltigen Gewebe unter Verwendung eines Weichmachungs- oder Plastifizierungsmittels bei der Schmelztemp. der Acetatseide. In Anbetracht der Wichtigkeit der Verseifung der Acetatseide wird ferner auf interessante Verss. von AIKEN (Ind. and Eng. Chem., ind. Edit. 35. [1943.] 1206) über den Einfl. der fortschreitenden Acetylierung von Celluloselumpen auf die Bruchfestigkeit von daraus hergestelltem Papier verwiesen. In Verb. hiermit steht die Beobachtung, daß bei der Best. der Feuchtigkeitsaffinität von acetylierten Celluloselumpen mit Hilfe des Acetylierungsgrades die diese Veränderlichen verbindende Kurve der Bruchfestigkeits-Acetylgruppengehaltskurve sehr ähnlich ist. Ein modifiziertes Spinnverf. nebst Vorr. für Nylon, das nicht nur für dieses Polymerisat sondern auch für verwandte Erzeugnisse geeignet ist, wird beschrieben, desgleichen ein Verf. zum Überziehen von ungestreckten oder schwach gestreckten Nylonfäden mit einer verhältnismäßig undehnbaren Substanz, wie Celluloseacetat, vulkanisierter Kautschukmilch, Kunstharz oder auch einer besonderen Form des Hexamethylenadipinsäureamides, u. anschließendem starken Strecken der überzogenen Fäden, wodurch die Nylonfasern bes. wertvolle Textileig. erlangen. Ferner wird ein Verf. zur Herst. von versteiften Vinyongeweben für die verschiedensten Textilzwecke behandelt. (Silk and Rayon 18. 313. 323. März 1944.) 138.8052

Produits Chimiques de la Montagne Noire, Frankreich, Schmelzmittel, bestehend aus einem Harzöl u. einem der Verschmierung entgegenwirkenden Absorptionsmittel, wie Bentonit u. Fullererde, z. B. eine Emulsion von 80 (Teilen) Harzöl u. 20 Traubenkernöl als Emulgator in 400 W. unter Zugabe eines Bentonitgels aus 100 Bentonit in 400 Wasser. Nach Homogenisierung dieser 1000 Gemisch in einer geeigneten Vorr. erhält man ein *Schmelzmittel* von ausgezeichneter Schmierfähigkeit, geeignet für Wollkammgarn, Kunstseide, Zellwolle, Holzfasern, Glas, Papier usw. (F. P. 906 650 vom 20/3. 1944, ausg. 15/1. 1946.) 819.7959

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Veredlung von Textilien aus regenerierter Cellulose.* Als Veredlungsmittel dienen wss. Lsgg. mit bis zu ca. 2,5% Formaldehyd in freiem Zustand oder in Form wasserlösl. Methyloharbstoffverb. u. höchstens 5% ZnCl₂. Man behandelt z. B. Zellwolle 5 Min. mit einer wss. Lsg., die 50 g 30%ig. Formaldehyd u. 25 g ZnCl₂ enthält, wringt sie bis zu einem Feuchtigkeitsgeh. von ca. 100% aus u. trocknet sie 1 Stde. bei 120°. Wesentlich hierbei ist die Erzielung einer erhöhten Naßfestigkeit bei gleichbleibender Trockenfestigkeit u. Spinnbarkeit. (F. P. 901 090 vom 11/1. 1944, ausg. 17/7. 1945. D. Prior. 13/11. 1942.) 819.7961

Matheson Alkali Works, V. St. A., *Verfahren zum Bleichen von Cellulosegut.* Eine hochgradige Bleichung ohne merklichen Abbau erzielt man durch die vereinte Einw. von Chloriten, wie NaClO₂ u. Ca(ClO₂)₂, u. Aldehyden, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Paraformaldehyd, Furfuro, Benzaldehyd, Aldosen mit 5 u. 6 C-Atomen u. invertiertem Rohrzucker, in wss. Lsg. bei p_H 3—9 auf das Cellulosegut. Mengenmäßig ist ein Mol-Verhältnis von 1:1 vorteilhaft, ein Aldehydüberschuß wirkt sich nicht schädlich aus. Die Anwesenheit von NaH₂PO₄ oder Na₂HPO₄ regelt das p_H der Bleichlsg.; das Verf. ist anwendbar auf Viscosekunstseide, auf Cellulosebrei nach dem „Kraftverf.“, auf Sulfitzellstoff, Linters, Baumwolle, Hanf, Cellulosederiv., Webware usw. (F. P. 915 778 vom 12/10. 1945, ausg. 18/11. 1946. A. Prior. 8/10. 1941.) 819.7961

* Theodore Earle, *Rösten („Rotten“) von Flachs.* Man säuert W. bis zu einem p_H-Wert von 6,8 an, erwärmt es auf 92° F (33° C), macht es mit Hilfe von Enzymen wirksam, indem

man W. vom vorhergehenden Röstvorgang zusetzt, u. führt dann das Rösten bei erhöhter Temp. durch. (Can. P. 437 176, ausg. 1/10. 1946.) 812.7975

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung Pentosane enthaltender organischer Celluloseester*. Man geht für die Estergewinnung von einer Cellulose, bes. Buchenholzcellulose, aus, die einen bes. hohen Geh. an Pentosanen, z. B. 21%, aufweist, indem bei ihrer Herst. das besondere Augenmerk auf Erhaltung ihrer ursprünglichen Zugerichtet, so namentlich Sorge dafür getragen worden ist, daß nur wenig Katalysator bzw. ein nur schwach hydrolysierender Katalysator zur Verwendung gelangte. (F. P. 897 466 vom 24/8. 1943, ausg. 22/3. 1945. D. Prior. 28/7. 1942.) 819.8047

Deutsche Celluloid-Fabrik Akt.-Ges., Deutschland, *Modifizierung von Nitrocellulose (I)*. Man behandelt unvollständig veresterte I in Faser- oder Filmform, vorzugsweise aber in gelöstem Zustand, bei erhöhter Temp. mit Diisocyanaten, wobei man das Fortschreiten der Rk. an der Viscositätssteigerung feststellen kann. Eine in dieser Weise behandelte I ist nicht nur in allen Oxygruppen tragenden Lösungsmitteln lösl., sondern hat auch die wertvolle Eig. erhalten, ihre Viscosität bei langer Einlagerung nicht zu verändern. Man kann die Viscosität auf eine bestimmte Höhe einstellen, wenn man einen Teil der in Rk. getretenen I mit einem aliph. Alkohol oder einem anderen OH-Gruppen tragenden Stoff mischt, die Mischung dann für sich auf eine bestimmte Viscosität einstellt u. hierauf mit der Hauptmenge der durch die Diisocyanate veränderten I wieder zusammenbringt. (F. P. 897 708 vom 28/5. 1943, ausg. 29/3. 1945. D. Prior. 28/5. 1942.) 819.8047

* **British Celanese Ltd.**, *Verseifen von Celluloseesterstoffen*. Beim Verseifen von Fasern, Bändern oder Filmen aus einem Celluloseester in wss. alkal. Lsg. kann man die Abnahme der Zerreibfestigkeit der Stoffe durch die Ggw. eines niedrigermol. aliph. Aldehyds u. eines wasserl. Salzes vermeiden, welch letzteres das Quellen des Stoffes unterdrückt. Man erhitzt ein wss. NaOH, Formaldehyd u. Na₂SO₄ enthaltendes Verseifungsbad auf 80° u. taucht Strähnen aus Celluloseacetatseide hinein. Das Gewichtsverhältnis des Bades zu dem der Fasern beträgt 80 : 1. Nach 90 Min. langem Einweichen werden die Strähnen gewaschen u. getrocknet. Die so erhältlichen Garne besitzen eine höhere Zähigkeit als die in üblicher Weise verseiften Garne. (E. P. 580 433, ausg. 6/9. 1946.) 812.8049

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

G. E. Foxwell, *Die Brennstoff- und Verkokungsindustrie im Jahre 1944*. Überblick über die wirtschaftlichen Probleme der Kohleverflüssigung, der Gasindustrie, Wasserkrafterzeugung, Untertagevergasung, Teer- u. Äthylenverwertung bei der Entgasung sowie der vollständigen Vergasung. Der Koksengasgewinnung sowie den dabei anfallenden Wertstoffen Bzl., Toluol u. Naphthalin u. der Koksverwertung sind besondere Abschnitte gewidmet. (Chem. Age 52. 58—61. 13/1. 1945.) 124.8120

Je. L. Rauchwarger, *Über die Möglichkeit der Erhöhung der Benetzbarkeit von Kohlen mit Wasser*. (Die Anwendung von Netzmitteln im Kampf mit dem Kohlenstaub in den Gruben.) Alle eine Sulfogruppe enthaltenden Netzmittel zeigen bei Unterss. mit Kohlepulver u. Schliffproben gute Wrkg.: Gasöl- u. Kerosinkontakt, Nekal, saurer u. neutralisierter Goudron u. Sulfatseife; bei anderen Netzmitteln (Na-Oleat, Haushalts- u. Tallseife, Isoamylalkohol, Stärke) wird keine oder geringe Wrkg. beobachtet. Bei den wirksamen Mitteln nimmt die Wrkg. mit der Konz. zu. Die Einw. ist mit einer intensiven Adsorption des Netzmittels am Kohlepulver verbunden. Für die Kinetik der Kohletränkung gilt die Gleichung von WASHBURN-WOLKOWA (Kolloid-Z. 67. [1934.] 280). Die Benetzungsspannung erreicht Werte bis zu 25—30 erg/qem. Die als wirksam erkannten Netzmittel werden für die Schlagwetterbekämpfung in Gruben empfohlen. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1946. 1483—90. Inst. für Bergbau der Akad. d. Wiss. d. UdSSR.) 185.8124

W. L. Boon, *Normung der Koksarten und -eigenschaften*. Da unter den Kriegsverhältnissen eine Normung der Koksqualitäten wegen Ungleichmäßigkeiten in der Kohlebelieferung nicht durchführbar ist, schlägt Vf. vor, wenigstens die Koksgröße zu normieren auf 6 Klassen (gegen bisher ca. 40), wie es im Süden Englands bereits für Gaskoks durchgeführt ist. Auch die Kohleindustrie sollte die Zahl von ca. 300 Körnungsklassen reduzieren. (Iron Coal Trades Rev. 143. 30. 11/7. 1941.) 124.8144

W. L. Boon, *Einige Betrachtungen über den Koks*. Ausführlicher Vortrag über die Entw. der Steinkohlenkokschemie, über Koksqualitäten, Aufbereitung, Korngrößen, Alkaliaktivierung sowie über wirtschaftliche Verbände der kokerzeugenden Industrien; ferner über seine Verwendungsmöglichkeiten als Brennstoff für Dampfkesselfeuerungen u.

private Zentralheizungen, landwirtschaftliche Trockenanlagen u. ähnliches. Berücksichtigt werden sowohl Gaswerkskoks u. Hochofenkoks als auch Tieftemperaturkoks. — Diskussion über vorst. Vortrag. Weitere Verwendungsmöglichkeiten des Kokes, bes. für die Benzinsynth. nach FISCHER-TROPSCH werden erörtert. Meinungsaustausch über verschied. chem., techn. u. wirtschaftliche Fragen. (J. Inst. Fuel 14. 13—21. Okt. 1940. 63—70. Dez. 1940.) 241.8144

C. Cooper, Gasreinigung. Die englische Gasindustrie war noch wenig geneigt, das wegen seiner Einfachheit geschätzte trockene Reinigungsverf. zugunsten des Naßverfahrens aufzugeben. Erörterung der Besonderheiten beider Verf. unter Berücksichtigung von NH_3 -Wäsche, Teernebelentfernung, Gasvorwärmung mit evtl. Befeuchtung, CLAUS-Ofen. (Gas Wld. 120. 216—20. 26/2. 250—53. 4/3. 1944.) 190.8164

D. M. Henshaw und C. Cooper, Beobachtungen über Wirtschaftlichkeit der Nebenproduktengewinnung in Gaswerken. Aufzählung der einzelnen Probleme (Kondensation, Teerextraktion, NH_3 -Gewinnung, Gaswäsche, Abwasserreinigung, Benzolabscheidung, Abdampfverwendung, automat. Kontrolle, organ. S-Extraktion, trockene u. nasse Gasreinigung, Teerdest.) mit kurzen Bemerkungen über ihren gegenwärtigen Stand u. ihre künftige Bedeutung. (Gas Wld. 112. 306—07. 8/6. 1940.) 190.8174

H. Arthur Martin, Moderne Anlage für hohe Ansprüche. Beschreibung einer Anlage zur Verarbeitung von 1,6 Mill. m^3 /Tag Erdgas unter Gewinnung von 60000 gal. stabilisiertem Destillat. Das Gas wird nach Trocknen mit CaCl_2 -Lsg. durch Kühlung unter Druck entbenziniert u. teilweise in die Lagerstätte zurückgeführt. (Oil Gas J. 38. 45—47. 72. 9/5. 1940.) 124.8186

W. V. Howard, Versuch zur Speicherung von verflüssigtem Erdgas. Kurze Angaben über einen Vers., Erdgas unter geringem Überdruck bei -157° in Behältern aus 2%ig. Ni-Stahl mit 24 in.-Korkisolation zu lagern. Die Verdampfungsverluste machen nur 1%/Tag aus u. würden mit weiteren 8 in.-Kork auf 0,25% heruntergehen. Zur Deckung des Spitzenbedarfs wird das fl. Erdgas mittels Dampfheizung verdampft. (Oil Gas J. 38. Nr. 52. 18—19. 9/5. 1940.) 124.8186

J. D. Parker, Fraktionierte Destillation mit einer Mehrfachtrennsäule in der Erdgasindustrie. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1943. II. 1639.) Die Wirkungsweise u. Kapazität der App. sowie die eingebauten Vorrichtungen zur Kontrolle des Rücklaufs, der Temp. u. des Druckes werden eingehend beschrieben. Ausführliche Zahlentafeln. (Petrol. Engr. 12. 76—82. Aug. 1941. Union Oil Co. of California.) 241.8186

J. Kewley, Entwicklung der Erdölindustrie. Inhaltlich ident. mit der in C. 1943. II. 591 referierten Arbeit. (J. Inst. Fuel 14. 22—26. Okt. 1940. Haslemere.) 241.8186

W. E. Lemn, Gustav Egloff und G. B. Zimmerman, Schwefelarme bolivianische Rohöle. Angaben über die Rohöle von Sanandita u. Camiri, die nur 0,07 bzw. 0,02% S enthalten u. salzfrei sind. Beide Öle sind bemerkenswert leicht (0,817 bzw. 0,760; 50% bis 270 bzw. 164°; 90% bis 400 bzw. 342°; 1,2 bzw. 1,5% Rückstand). Insgesamt lassen sich 46,1 bzw. 65,7 Gewichts-% Bzn. (einschließlich Spalt- u. Polymerbenzin), 12 bzw. 17% Kerosin, 26 bzw. 13% Gasöl, 13 bzw. 3% Spaltrückstand gewinnen. Die Octanzahlen der Benzine liegen unverbleit um 60; es ist nur eine leichte Erdebehandlung erforderlich. — Über Spaltausbeuten, Analysen usw. vgl. Original. (Oil Gas J. 39. Nr. 39. 47.49.52.53. 6/2. 1941.) 124.8188

D. L. Yabroff und A. C. Nixon, Die Verbesserung der Octanzahl und Bleiempfindlichkeit. Beim Süßen von mercaptanhaltigem Bzn. mit Doctorlsg. wird gewöhnlich die Octanzahl u. bes. die Bleiempfindlichkeit verschlechtert, da die störenden S-Verbb. nicht entfernt, sondern in noch schädlicher wirkende umgewandelt werden. An 31 Benzinen verschied. Herkunft zeigen Vff., daß man durch Süßen mit Solutizerlsg. (6n KOH + 3n K-Isobutyrat) eine Erhöhung der Octanzahl unverbleit um ca. 0,5 Punkte, mit 3 ccm Pb-Lsg. um 1,5—2,3 Punkte gegenüber dem Doctorsüßen erzielen kann, so daß man nicht unbeträchtlich an Pb-Lsg. sparen kann. (Oil Gas J. 38. Nr. 41. 74—76. 22/2. 1940.) 124.8200

H. M. Nelly jr. und M. Benedict, Fahrbares Laboratorium zur Untersuchung von Problemen der Kondensatgewinnung. Die Unters. der Kondensatgewinnung aus Gasen von 200 at u. mehr bringt eine Reihe von Problemen mit sich, zu deren Lsg. ein fahrbares Labor. entworfen wurde, das unmittelbar an der Quelle der Hochdruckgase arbeiten kann u. so die spätere techn. Anlage am genauesten nachahmen kann. Es sind Einrichtungen zur Absorption bei Normalbedingungen u. bei tiefer Temp. sowie zur mechan. Abscheidung nach Tiefkühlung vorgesehen. (Oil Gas J. 39. Nr. 52. 73. 75. 76. 8/5. 1941.) 124.8252

* Dow Chemical Co., übert. von: Edward R. Cole und Richard I. Thrune, *Koksbrickett.* Zur Erhöhung der Bindekraft von Kohlenteepech für die Brickettierung wird ein mehr-

fach chlorierter KW-stoff wie CCl_4 zugesetzt (bei CCl_4 0,7—6 Teile bezogen auf das Pechgewicht). Zur Verkokung des Bindemittels werden die Briketts erhitzt. (Can. P. 428 260, ausg. 19/10. 1945.) 803.8137

Ruhrchemie A.-G., Deutschland, *Verfahren zum katalytischen Cracken von Kohlenwasserstoffen*, wobei die Dauer der Crackperiode mit dem Zeitraum der Verbrennungsperiode bei der Regenerierung des Katalysators durch Abbrennen des abgelagerten Kohlenstoffs aufeinander abgestimmt ist u. eine Ausnützung der Wärme stattfindet. Dabei wird die Verbrennungswärme als die zum Cracken notwendige Wärme ausgenützt. — Diagramm. (F. P. 899 044 vom 21/10. 1943, ausg. 15/5. 1945. D. Prior. 7/2. 1941.) 808.8197

Jack Arnoul de Grey, Frankreich, *Verfahren zum katalytischen Cracken von Schwerölen und Goudrons* in Ggw. von CO u. H_2 , z. B. von Wassergas oder Kohलगas. Als Katalysator dient poröse Kohle, z. B. akt. Kohle, Holzkohle, Halbkoks von der Mineralöltiefemperaturdestillation. Das beim Cracken verbrauchte Gas wird nachher zum Heizen des Crackofens verwendet. (F. P. 904 438 vom 22/12. 1943, ausg. 6/11. 1945.) 808.8197

* **Standard Oil Development Co.**, übert. von: **Richard N. Meinert**, *Gewinnung von Butadien und alkylierten Motortreibmitteln aus einer gecrackten Petroleumfraktion*. Ein Gemisch von Buten, Isobuten, Butan u. Isobutan wird dest., um das Isobutan abzutrennen. Der Rest wird einer katalyt. Dehydrierung unterworfen, wobei das Butan in Butadien verwandelt wird. Propan u. niedriger sd. Anteile werden abgetrennt. Auch das Butadien wird abgetrennt. Der Rest des Prod. wird einer Alkylierung mit der Isobutanfraktion unterworfen. (Can. P. 433 450, ausg. 5/3. 1946.) 808.8205

Soc. Produits Chimiques de Chamecy, Frankreich, *Herstellung von stabilen Ölemulsionen für Schmierzwecke* aus synthet. Ölen u. W., wobei die synthet. Öle in einem solchen Zustande verwendet werden, daß ein Zusatz eines Emulgierungsmittels nicht erforderlich ist. Um den synthet. Ölen diese Eig. zu verleihen, werden sie bei ihrer katalyt. Herst., z. B. bei der Alkylierung, Alkylierung u. gleichzeitigen Polymerisation, durch Wasserabspaltung oder Chlorwasserstoffabspaltung von dem Katalysator u. den überschüssigen lösl. Reaktionskomponenten befreit. — Bei der Herst. einer Emulsion aus *Tetrahydro-naphthalin* (I) u. *Formaldehyd* in Ggw. von Stabilisierungsmitteln wird I mit einer geringen Menge H_2SO_4 verrührt u. danach eine 40% ig. *Formalinlg.* bei 75—85° zugegeben. Die Temp. wird danach noch 1 Stde. unter Rühren bei 80° gehalten. Das erhaltene Öl wird mit W. gewaschen, danach mit Wasserdampf vom überschüssigen I befreit u. gleichzeitig eine Emulsion gebildet. Schließlich wird noch Methanol zugesetzt u. die Emulsion von dem überschüssigen W. befreit. (F. P. 897 878 vom 4/5. 1943, ausg. 4/4. 1945.) 808.8223

Gustav Unterberg, Deutschland, *Mischvorrichtung zur Herstellung von Schmiermittelgemischen aus Schmierölen u. koll. Graphit*, bes. für Brennkraftmaschinen, bestehend aus einer Mischtrommel, welche eine horizontale Achse mit zwei Schaufelblechen besitzt. — Zeichnung. (F. P. 898 068 vom 14/9. 1943, ausg. 10/4. 1945.) 808.8223

Liliane Grunwald, Frankreich, *Herstellung eines Schmierfettes* durch Mischen von 10—40% *Ruß* mit 90—60% *Anthracenöl*, welches durch Erhitzen auf Temp. über 250° von jeglichem W. u. den Leichtölen befreit worden ist. (F. P. 908 047 vom 27/11. 1944, ausg. 28/3. 1946.) 808.8223

Standard Oil Development Co. (Erfinder: **Jones I. Wasson** und **John C. Zimmer**, V. St. A.), *Schmiermittel für feinmechanische Apparate*, bes. für Uhren u. Registrierinstrumente, bestehend aus den Estern von mehrbas. aliph. Säuren, welche die allg. Formel $\text{R} \begin{matrix} \text{COOR}' \\ \text{COOR}' \end{matrix}$ besitzen, worin R ein mehrwertiger aliph. KW stoff-Rest ist, z. B. eine

Methylengruppe, eine Polymethylengruppe, eine Äthylidengruppe u. Propylidengruppe. R' u. R' bedeuten einen Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylrest mit einer verzweigten Kohlenstoffkette, z. B. einen sek. Butylrest, einen Benzyl-, Cyclohexyl- oder sek.-Octylphenolrest. Die Ester können substituiert sein, z. B. mit Cl, Br, NH_2 , NHR, $\text{NR}'\text{R}'$, CHO, CO, SH, SR, R₂SSR, ROR u. RO-Metall. Zur Esterbdg. geeignete Säuren sind z. B. Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äthylmalonsäure, Brenzweinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure. — Außerdem enthält das Schmiermittel noch 0,01—1% eines Antioxydationsmittels, z. B. *2.6-Di-tert.-butyl-p-kresol*, u. eine geringe Menge eines Homogenisierungsmittels, z. B. Seife, wie die Zn-, Ca-, Ba- oder Sn-Seifen der Stearinsäure, der Naphthensäure oder von Sulfonierungsprod., oder alkylierte, mehrbas. organ. Säuren, wie alkylierte Bernsteinsäure, alkylierte Phthalsäure oder alkylierte Thiobernsteinsäure. — Ein geeignetes Uhrenschmiermittel besteht z. B. aus 99,4%(Sebacinsäure-di-2-äthylhexylester, 0,5 2.6-Di-tert.-butyl-p-kresol u. 0,1 Alkylbernsteinsäure. (F. P. 916 756 vom 2/11. 1945, ausg. 16/12. 1946. A. Prior. 10/11. 1944.) 808.8223

Aktiebolaget Nobel, Schweden, *Entparaffinieren von Ölen*, wie paraffin. Mineralöl, Schieferöl, Braunkohlenteeren, bituminösen Kohlen u. synthet. u. anderen paraffin. Ölen durch stufenweise Abkühlung in zwei u. mehreren Temperaturstufen in Ggw. von Lösungsmitteln oder Gemischen davon. Die in den einzelnen Temperaturstufen abgeschiedenen festen Paraffine werden durch Schleudern oder Filtrieren abgetrennt. Bei den stufenweisen Arbeiten werden in den einzelnen Stufen dem Öl gewisse Zusatzmittel in Form von festen Paraffinen oder von Kondensationsprodd. aus chlorierten Paraffinen oder Montanwachs mit aromat. KW-stoffen zugesetzt. In den ersten Stufen werden dabei harte Paraffine u. nachher weichere Paraffine gewonnen. Als Lösungsmittel kommen chlorierte KW-stoffe in Frage, z. B. Dichloräthylen, gegebenenfalls im Gemisch mit Bzl. u. Methyläthylketon. (F. P. 911 986 vom 5/7. 1945, ausg. 25/7. 1946. Schwed. Prior. 15/5. 1944.) 808.8227

Etablissements Maurice Luset, Frankreich, *Reinigen von Paraffinwachs*, wobei die öligen u. färbenden Anteile entfernt u. der F. erhöht wird, durch Einw. eines *Reduktionsmittels*, wie SO₂, während ca. 1—2 Stdn. oberhalb der Schmelztemp. u. durch Filterpressen. Z. B. wird ein Rohparaffinwachs bei 80—100° in der beschriebenen Weise behandelt. — Zeichnung. (F. P. 895 331 vom 2/2. 1943, ausg. 22/1. 1945.) 808.8227

Frank Joseph Sowa, V. St. A., *Verfahren zum Trennen von Kohlenwasserstoffen und Wachsen*. Fl. KW-stoffe u. Wachse, die miteinander vermischt sind, trennt man durch Zugabe von Silanen, in denen die fl. KW-stoffe sehr gut lösl. sind, die Wachse dagegen nicht. Geeignete Silane sind z. B.: Monomethyldichlor-, Dibutylchlor-, Triamylmonochlor-, Diäthylmonochlor-, Monoamylidimethoxy-, Diamylmethoxy- u. Tetraamylsilan. Man schm. zunächst das die fl. KW-stoffe enthaltende Wachs, fügt die organ. Si-Verbb. zu dem Schmelzgut, kühlt das Wachs-KW-stoff-Silan-Gemisch ab, wobei sich das Wachs verfestigt, während die KW-stoff-Silan-Lsg. sich als obere Schicht abscheidet. Aus dieser gewinnt man das Öl durch Destillation. Das Verf. ist auf Mineralöle, Schieferöle, Steinkohlenteeröle sowie auf Paraffinwachs, Montanwachs, Ozokerit, aber auch auf Carnauba-, Palm-, Bienen- u. Walfischwachs anwendbar. (F. P. 916 795 vom 3/11. 1945, ausg. 16/12. 1946. A. Prior. 18/5. 1942.) 819.8227

Gelsenkirchener Bergwerks A. G. und Kohle- und Eisenforschung G. m. b. H., Deutschland, *Herstellung von bituminösen Massen* durch Erhitzen eines Gemisches von *Goudron, Kohle* u. *Pech* auf 120—180°, wobei ein Prod. von bestem Erweichungspunkt erhalten wird. Z. B. wird als Zusatzmittel ein Hartpech verwendet, welches durch Zusatz von Kohlepulver vor oder während der Dest. u. Pechgewinnung gewonnen wurde. Mit der Kohle kann auch ein Lösungs- u. Flußmittel in Form von Rückständen aus der Kohlehydrierung verwendet werden. (F. P. 897 585 vom 28/8. 1943, ausg. 26/3. 1945. D. Prior. 8/9. 1942.) 808.8229

N. V. De Bataafsche Petroleum Mij., Holland, *Verbesserung der Eigenschaften von Bitumenstoffen*, bes. von Asphaltbitumen, sowie von Paraffin, Goudron u. Teer, durch Zusatz von *Mischpolymerisaten* von Vinylidenverb. mit anderen polymerisierbaren Verb., z. B. Vinylchlorid, Vinylacetat, Acrylsäuremethylester, Methacrylsäureäthylester, Styrol, Butadien, Chloropren, Isobuten. — Durch die Zusätze wird bes. die Wasserdurchlässigkeit u. die Brennbarkeit der Bitumenstoffe stark herabgesetzt, was bes. wertvoll ist bei ihrer Verwendung zu Formprodd. u. zum Imprägnieren von Papier u. Textilien. — Ein Mischpolymerisat von *Vinylchlorid* u. *Vinylidenchlorid* mit einem Cl-Geh. von 57,4% wird bei 40° in einem Gemisch aus 500 g Solventnaphtha (Kp. 130—160°) u. 500 ccm Methylcyclohexanon gelöst. Die Lsg. wird auf 140° erhitzt, u. unter Rühren werden 500 g fl. *Asphaltbitumen* (F. 115°) eingerührt. Die erhaltene Lsg. bildet auf metall. Eisen einen fest haftenden Schutzüberzug. (F. P. 902 529 vom 9/3. 1944, ausg. 3/9. 1945. Holl. Prior. 22/5. 1943.) 808.8229

Eugène Sauvage, Frankreich, *Emulgator für Teeremulsionen für den Straßenbau*. *Rohrort* mit 80—90% W. wird durch Sieben von groben Verunreinigungen befreit, auf einen Wassergeh. von 90% gebracht, zu einer homogenen M. verarbeitet u. ca. 1 Stde. mit 3—4% ig. NaOH oder KOH gekocht. Dann verd. man das Gemisch mit 50% seines Vol. an W., bringt es auf 50° u. emulgiert es in der üblichen Weise mit Steinkohlenteer, Bitumen, Schieferöl u. ähnlichen für den Straßenbau verwendbaren Stoffen. (F. P. 908 959 vom 8/8. 1944, ausg. 24/6. 1946.) 805.8237