

# Chemisches Zentralblatt

1946. I. Halbjahr

Nr. 11/12

Band 2

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Paul Renaud**, *Verteilung der Schmelzpunkte der Elemente im Periodischen System von Mendelejeff*. Zeichnet man das Period. Syst. derart auf, daß man die Edelgase zweimal an den Außenseiten anbringt u. sich nun progressiv von ihnen entfernt, dann erhält man eine Tabelle mit 19 Kolonnen (18 + 1). C u. Si besetzen einen zentralen Platz; sie befinden sich oberhalb der drei Triaden Fe, Co, Ni bzw. Ru, Rh, Pd u. Os, Ir, Pt in gleicher Entfernung von den beiden Kolonnen der Edelgase. Betrachtet man die Schmelzpunkte der einzelnen Elemente, so enthält die zentrale Kolonne die Elemente mit hohen Schmelzpunkten. Die beiden Seitenkolonnen enthalten Gase. Von einer Kolonne zur anderen sinken die Schmelzpunkte fast regelmäßig. Alle Elemente, die oberhalb 1000° schmelzen, befinden sich in der Mitte, die die unterhalb 1000° schmelzen, befinden sich an den Seiten. Man erkennt auf der Tabelle zwei Pakete von Elementen, die bei > 1900° schmelzen; eine einfache Verlängerung ergibt die Elemente, die oberhalb 1700° schmelzen. Von 1000° bis -40° hat man zwei Pakete zur rechten u. linken Seite der zentralen Achse. Man kann sie in zwei Untergruppen einteilen, in eine solche von 500—1000° u. eine solche von -40° bis 500°. Nur das Ag fällt aus der Gruppe heraus. Unterhalb -40° erhält man eine kompakte Gruppe der Edelgase. Man kann aus der Übersicht schließen, daß die Schmelzpunkte der Elemente relativ einfache Funktionen der Zus. der verschied. Elektronenschalen sind. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 207. März/April 1946.) 110.12

**J. D. Kurbatov**, *Eine Klassifizierung der stabilen Kerne*. Nach einem Überblick über die bisher erfolgten Vers., die stabilen Kerne zu klassifizieren, führt Vf. eine Klassifizierung in Serien durch. Die Einteilung erfolgt in Typus 1: Protonen- u. Neutronenzahl gleich mit Serien  $S_0$ , Protonen- u. Neutronenzahlen geradzahlig,  $S_1$  Protonen u. Neutronenzahlen ungeradzahlig. Typus 2: Protonen- u. Neutronenzahl ungleich  $S_2$ , Protonen- u. Neutronenzahl geradzahlig,  $S_3$  Protonenzahl ungerade, Neutronenzahl gerade,  $S_4$  Protonenzahl gerade, Neutronenzahl ungerade. Die Serien selbst werden unterteilt in Gruppen, u. diese in Perioden. Für die Einordnung eines Kernes in eine Serie sind seine Spinquantenzahl u. sein magnet. Moment maßgebend. Das Quadrupolmoment wird als Kerncharakteristikum nicht angeführt, da noch nicht genügend viel Werte vorliegen. Spinquantenzahl u. magnet. Moment für die einzelnen Serien sind:  $S_0$  Spinquantenzahl 0, magnet. Moment = 0;  $S_1$  Spinquantenzahl 1, magnet. Moment > 0;  $S_2$  Spinquantenzahl ganz oder 0, magnet. Moment —;  $S_3$  Spinquantenzahl halbzahlig, magnet. Moment meist > 0;  $S_4$  Spinquantenzahl halbzahlig, magnet. Moment meist  $\geq$  0. (J. phys. Chem. 49. 110—50. März 1945. Columbus, O., Ohio State Univ., Dep. of Physics.) 387.13

**Mark G. Inghram**, *Die Isotopenzusammensetzung von Wolfram, Silicium und Bor*. Zur genauen Best. der Isotopenzus. von W, Si u. B sowie zur Festlegung der oberen Grenzen für die Anteile hypothet. Isotope werden mit einem Massenspektrographen vom NIER-Typus Reihenunters. durchgeführt. Für die Messungen wurden  $WF_6$ ,  $SiF_4$ ,  $BF_3$  u.  $BO(CH_3)_3$  verwendet. Folgende Isotopen wurden gefunden: W 180 (0,122%), 182 (25,77%), 183 (14,24%), 184 (30,68%), 186 (29,17%); Si 28 (92,28%), 29 (4,67%), 30 (3,05%); B 10 (18,83%), 11 (81,17%). Die obere Grenze des Anteiles der nicht gefundenen Isotopen in der unmittelbaren Nachbarschaft der vermessenen wird in der Größenordnung von einigen 0,001% angegeben; lediglich für W mit den Massen 181, 185 u. 187 liegt die obere Grenze bei einigen 0,01%. Die Fehlergrenzen werden eingehend diskutiert u. abgeschätzt. (Physic. Rev. [2] 70. 653—60. 1/15. 11. 1946. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Physics.) 204.13

**Mark G. Inghram**, *Die Isotopenzusammensetzung von Wolfram, Silicium und Bor*. Kurze Mitt. zur vorst. referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 70. 119. 1/15. 7. 1946. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Physics.) 204.13

**A. E. Shaw und W. Rall**, *Ein wechselstrombetriebener Massenspektrograph nach dem Mattauchprinzip*. Für die chem. Analyse fester Proben wird ein Massenspektrograph nach der MATTAUCHschen Anordnung für den Betrieb am Wechselstromnetz entwickelt.

Die Auswechslung der zu untersuchenden Proben oder der Elektroden kann mittels einer Schleuse so vorgenommen werden, daß das Vakuum im Massenspektrographen erhalten bleibt u. daher die Unters. mehrerer Proben in rascher Folge durchgeführt werden können. (Physic. Rev. [2] 70. 117. 1/15. 7. 1946.) 204.13

Alfred O. Nier, Edward P. Ney und Mark G. Inghram, *Eine Nullmethode für den Vergleich zweier Ionenströme im Massenspektrographen*. Vff. schlagen für den Vgl. der Isotopenzus. etwa zwischen n. u. angereichertem Präp. die gleichzeitige Messung mit 2 Ionenquellen vor, wobei durch eine zweckentsprechende Verstärkereinrichtung die Nullmeth. zur Best. der Differenzen in der Isotopenzus. angewendet werden kann. (Physic. Rev. [2] 70. 116—17. 1/15. 7. 1946. Univ. of Minnesota.) 204.13

A. P. Belopolski und N. P. Alexandrow, *Die Löslichkeit von Natriumsulfat in wässrigen Ammoniaklösungen*. Aus den Isothermen des Syst.  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  bei 0, 5, 15 u. 25° u. Literaturdaten wird die Polytherme zwischen 0 u. 50° konstruiert. Die Isothermen bestehen aus den zwei Kurven für  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , die sich im Umwandlungspunkt schneiden. Die Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in wss.  $\text{NH}_3$ -Lsgg. nimmt mit sinkender Temp. ab, bei höheren  $\text{NH}_3$ -Konz. sind aber die Temperaturunterschiede der Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gering, z. B. bei 40%  $\text{NH}_3$ : 0° 1,00, 20° 1,3 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Mit steigender  $\text{NH}_3$ -Konz. nimmt die Löslichkeit von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  stark ab, u. die Umwandlungstemp. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  nimmt ab. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсектофунгицидам им. Самойлова [Arb. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektofungicide] 1940. 57—64.) 185.22

F. H. MacDougall und Martin Allen, *Die Löslichkeit von Silberacetat in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser. Die Bildung von komplexen Ionen*. Bestimmt wurde die Löslichkeit von Silberacetat in 10,17-, 20,03- u. 30,01% ig. A. bei 25° in Ggw. von Natriumacetat, Kaliumacetat, Silbernitrat u. Silberperchlorat. In früheren Unters. mit W. anstatt A. als Lösungsm. hatten Vff. gefunden, daß die DEBYESche Gleichung nicht erfüllt wurde. Sie hatten daher die Hypothese aufgestellt, daß bei Zusatz von Na- oder K-Acetat merkliche Mengen des Ions  $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2^-$  u. bei Zusatz von Silbernitrat oder -perchlorat das Ion  $\text{Ag}_2\text{CH}_3\text{COO}^+$  in der Lsg. vorhanden ist. Falls diese Hypothese korrekt ist, dann läßt sich leicht zeigen, daß in gesätt. Lsgg. von Silberacetat, die ein starken Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion enthalten, das scheinbare Löslichkeitsprod. des Silberacetats größer sein muß als in einer analogen Lsg. von gleicher Ionenstärke, in der der zugesetzte Elektrolyt kein gemeinsames Ion aufweist; die Differenz zwischen den beiden Löslichkeitsprodd. wird mit zunehmender Ionenstärke größer werden. Mit anderen Worten, in Lsgg., in denen der zugesetzte Elektrolyt Natriumacetat ist, wird die Menge des Ions  $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_2^-$  einen zunehmenden Teil des gesamten Silbers in der Lsg. ausmachen, wenn die Konz. des zugesetzten Natriumacetats vergrößert wird. — Auch in dem vorliegenden Fall wurde gefunden, daß das scheinbare Löslichkeitsprod. von Silberacetat in Ggw. der oben erwähnten vier Elektrolyte für eine gegebene scheinbare Ionenstärke größer ist, als wenn der zugesetzte Elektrolyt mit Silberacetat kein gemeinsames Ion besitzt. Die Nichtanwendbarkeit der DEBYESchen Theorie wird auch hier auf das Vorhandensein der beiden Ionen  $\text{AgA}_2^-$  [ $\text{A} = \text{CH}_3\text{COO}$ ] u.  $\text{Ag}_2\text{A}^+$  zurückgeführt. Es bestehen die folgenden Gleichgewichte:  $\text{AgA} = \text{Ag}^+ + \text{A}^-$   $K_1^* = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{A}^-}$   $\text{AgA}_2^- = \text{Ag}^+ + 2\text{A}^-$   $K_2^* = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{A}^-}^2 / a_{\text{AgA}_2^-}$ ;  $\text{Ag}_2\text{A}^+ = 2\text{Ag}^+ + \text{A}^-$   $K_3^* = a_{\text{Ag}^+}^2 a_{\text{A}^-} / a_{\text{Ag}_2\text{A}^+}$   $a_{\text{A}^-} / a_{\text{Ag}_2\text{A}^+}$ . Zwischen  $K_2^*$  u.  $K_3^*$  einerseits u. dem Aktivitätsprod.  $K_1^*$  andererseits bestehen die folgenden Beziehungen:  $K_2^* = K_1^* \cdot a_{\text{A}^-} / a_{\text{AgA}_2^-}$  u.  $K_3^* = K_1^* \cdot a_{\text{Ag}_2\text{A}^+} / a_{\text{Ag}_2\text{A}^+}$ . Die drei Gleichgewichtskonstanten für die verschied. alkoh. Lsgg. wurden bestimmt. Aus den Werten für  $K_2^*$  u.  $K_3^*$  folgt, daß das Ion  $\text{Ag}_2\text{A}^+$  bei 25° stabiler ist als  $\text{AgA}_2^-$ . (J. physic. Chem. 49. 245—60. Mai 1945. Minneapolis, Minn., Univ., Inst. of Technology, School of Chemistry.) 110.22

A. P. Belopolski, Ss. Ja. Schpunt und I. M. Palkina, *Die Partialdrücke von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  über ammoniakalischen Sulfat- und Chloridlösungen*. Vff. bestimmen die Partialdrücke von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2\text{O}$  über carbonisierten ammoniakal. Lsgg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{NaCl}$  bei 30, 45 u. 60° u. verschied. Carbonisierungsgraden. Mit deren Zunahme nehmen die  $\text{CO}_2$ -Partialdrücke sehr schnell zu, die  $\text{NH}_3$ -Partialdrücke rasch ab, während der Wasserpartialdruck sich wenig ändert. Mit steigender Temp. nehmen die Partialdrücke aller Komponenten stark zu. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсектофунгицидам им. Самойлова [Arb. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektofungicide] 1940. 125—29.) 185.28

A. P. Belopolski, I. M. Bogusslawski und W. W. Urussow, *Die Geschwindigkeit der Kohlensäureabsorption in den verschiedenen Zonen der Carbonisationskolonne*. Während in

den Anfangsstufen der Carbonisation die CO<sub>2</sub>-Absorption in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- u. NH<sub>4</sub>Cl-Lsgg. mit etwa gleicher Geschwindigkeit verläuft, erfolgt sie nach dem Ausfallen der Hauptmenge des NaHCO<sub>3</sub> bei (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsgg. erheblich langsamer. Der NH<sub>3</sub>-Geh. der Ausgangslsg. ist innerhalb der untersuchten Grenzen ohne wesentlichen Einfl. auf die Absorptionsgeschwindigkeit. Diese nimmt in den Anfangsstufen mit zunehmendem Carbonisationsgrad sehr rasch u. fast linear ab, dann je nach der Krystallisationsgeschwindigkeit des NaHCO<sub>3</sub> mehr oder weniger rasch zu; in den mittleren Stufen der Carbonisation erreicht sie zwischen 30 u. 60° ein Optimum bei 45°, in den Endstufen bei 30°. In den einzelnen Stufen ist sie dem CO<sub>2</sub>-Partialdruck proportional, aber prakt. unabhängig vom Gesamtdruck des carbonisierenden Gases. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсектофунгидам им. Самоилова [Arb. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektofungicide] 1940. 86—124.) 185.28

Olof Samuelson, *Eine amperometrische Untersuchung der Kinetik der Verseifung von Vinylacetat*. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung von Vinylacetat nach der Gleichung  $\text{CH}_2\text{:CHOCOCH}_3 + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{COO}^-$  wird verfolgt. Hierzu wird eine 0,3%lg. wss. Lsg. von Vinylacetat im Verhältnis von etwa 1:20 zu 0,12 molarer wss. Lithiumcarbonatlsg. in einem Elektrodengefäß gefügt u. der Verlauf des Grenzstroms registriert, der proportional der Konz. des entstehenden, als Depolarisator wirkenden Acetaldehyds ist. Ein Zusatz von A. vermindert den Einfl. von Spannungsschwankungen auf den Grenzstrom. Variiert werden: Durch Zusatz entsprechender Mengen von 1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> der p<sub>H</sub>-Wert (11,22; 10,95; 10,76; 10,43) bei 21,5°; ferner die Temp. (11,5°; 15,5°; 19,6; 23,8) bei p<sub>H</sub> 11,3 (gemessen bei 20°). Die Ergebnisse sind in verschied. Art graph. dargestellt. Die schnell verlaufende Rk. gehorcht bei konstantem p<sub>H</sub> der Gleichung  $K = 1/t \cdot \ln a/a - x$ ; da jedoch K der OH<sup>-</sup>-Konz. proportional ist, handelt es sich um einen bimolaren Verlauf, der bei konstantem p<sub>H</sub> pseudo-monomolar wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Temp. stark zu. (Svensk kem. Tidskr. 57. 27—33. Jan. 1945.) 332.28

W. O. Milligan, *Ein Überblick über die Anwendung der Röntgen- und Elektronenbeugungsmethoden bei der Kontaktkatalyse*. Die Ergebnisse der Röntgen- u. Elektronenbeugungsunters. an Kontaktkatalysatoren werden von folgenden Gesichtspunkten aus betrachtet: a) Identifizierung von Verb. in Katalysatoren; b) Verb., die während der Unters. oder des Gebrauchs gebildet werden; c) Kleinwinkelstreuung; d) Beziehungen zwischen katalyt. Wrkg. u. 1. Gitterkonstanten; 2. Intensität; 3. Krystallgröße; 4. Orientierung. Der Mechanismus der Bldg. akt. Katalysatoren wird von folgenden Gesichtspunkten aus besprochen: a) Schutzwrgk.; b) feste Lsg.; c) amorpher u. krystalliner Zustand; d) Ordnung u. Unordnung; e) Zerstörung der Krystallgitter. Die Lage der absorbierten Substanzen u. die Potentialverteilung bei der elektronenmkr. Unters. von Katalysatoren werden kurz betrachtet. (Physic. Rev. [2] 67. 1/15. 3. 1945.) 417.31

Virgile Vasilescu, *Experimentelle Untersuchungen über die Viskosität der Gase bei erhöhten Temperaturen*. (Vgl. Ann. Physique [1] 20. [1945.] 137.) Ergänzung u. Erweiterung der Beschreibung der App., mit der die Viskositätsmessungen vorgenommen wurden. Sie erfolgten durch Strömungsmessung in Capillaren. Um eine einheitliche Temp. der ganzen Capillare zu gewährleisten, ist diese als Spirale in einem Thermostaten untergebracht. Die aus der Aufrollung sich ergebenden Folgerungen verifizieren die Theorie von DEAN u. die empir. Formel von WHITE über die Strömung von Fl. in aufgerollten Röhren. Es wird von Messungen des relativen Viskositätskoeff.  $\mu/\mu_0$  ( $\mu_0 = \mu$  bei 0°) bei Luft, N<sub>2</sub>, Ar u. CO<sub>2</sub> zwischen 0 u. 1600° mit einer Genauigkeit von  $\frac{1}{700}$  bis  $\frac{1}{1000}$  berichtet. Eine Berechnung der SUTHERLANDSchen Konstanten C<sub>T</sub> bei der Temp. T' aus C<sub>0</sub> (Wert bei 0°) u. dem experimentell bestimmten Koeff.  $\mu/\mu_0$  wird angegeben. (Ann. Physique [1] 20. 292—334. Mai/Juni 1945.) 224.55

Harry N. Holmes, *Introductory College Chemistry*. 4th ed. New York: Macmillan Co. 1946. (590 S. m. Fig.) § 3,75.

Wilfrid B. Mann, *Reports on Progress in Physics*. Vol. VIII. New York: American Institute of Physics. 1942. (445 S. m. Fig.) § 5,25.

W. F. C. Swann, *Physics*. New York: John Wiley and Sons. 1941. (274 S. m. 97 Fig.) 1,75.

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

Max Wyman, *Schwarzschildlösung für den inneren Raum in einem isotropischen Koordinatensystem*. Bei der Best. des Gravitationspotentials für eine kugelförmige M. in der Relativitätstheorie ist es üblich, ein Koordinatensyst. zu verwenden, bei dem das Linienelement folgende Form hat:  $ds^2 = cv dt^2 - e^\lambda dr^2 - r^2 d\theta^2 - \sin^2 \theta d\Phi^2$ , wobei  $v$  u.  $\lambda$  nur von  $r$  abhängen. Vf. benutzt nun zur Lösung des Problems ein isotrop. Syst. mit fol-



gendem Linienelement:  $ds^2 = c^2 dt^2 - \epsilon\mu(dr^2 + r^2 d\theta^2 + r^2 \sin^2 \theta d\phi^2)$ . Während für dieses Syst. die Lösung für den Außenraum bereits bekannt ist, fehlt bisher eine Herleitung der Lösung für den Innenraum. Auf der Grundlage der fünf üblichen physikal. Bedingungen gibt Vf. eine Ableitung dieser Lösung. Er hat gefunden, daß auch hier eine Kugel von gegebener Dichte obere Grenzen ihrer Maße u. ihres Radius besitzt, die aber kleiner sind als die durch die gewöhnliche SCHWARZSCHILD-Lösung gegebenen. Zum Vgl.:  $m \leq 4a/9$ ;  $a^2 \leq 8R^2/9$  altes Syst.,  $m \leq 0,4a$ ;  $a^2 \leq 0,27R^2$  isotrop. Syst.,  $m =$  Masse,  $a =$  Radius.  $R^2 = 3,8\pi q$  ( $q =$  Dichte). (Physic. Rev. [2] 70. 74—76. 1/15. 7. 1946. Edmonton, Alberta, Canada, Univ. of Alberta.) 333.78

E. L. Hill, Über einen Typ kinematischer „Rotverschiebung“. Die Einführung von Beschleunigungskoordinatensystemen in die Relativitätstheorie hat durch neue Transformationen eine festere Basis erhalten. Es wird die physikal. Bedeutung eines dieser neuen Parameter, der zu der Erscheinung einer „Rotverschiebung“ führt, erörtert. Hierdurch erscheint die Idee einer Annäherung an das Rotverschiebungsphänomen ohne explizite Inanspruchnahme der relativist. Gravitationstheorie gefestigt zu werden. (Physic. Rev. [2] 68. 232—33. 1/15. 11. 1945. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota.) 417.78

Charles L. Critchfield, Elektronenwellen im magnetischen Dipolfeld eines Neutrons. Vf. untersucht die relativist. Wellenfunktionen für ein Elektron, das sich im Felde eines zentralen magnet. Dipols bewegt. Für die verschied. Spinquantenzahlen erhält er 4 gekoppelte Differentialgleichungen 1. Ordnung, deren verschied. zum Teil asymptot. Lsgg. kurz diskutiert werden. (Physic. Rev. [2] 70. 793—94. 1/15. 11. 1946. George Washington Univ.) 345.78

Edwin M. McMillan, Strahlung einer Gruppe von Elektronen, die sich auf einer Kreisbahn bewegen. Die Strahlungsenergie  $L$  eines einzelnen Elektrons mit der Gesamtenergie  $E$  u. der Ruheenergie  $E_r$ , das sich auf einem Kreis mit dem Radius  $R$  bewegt, ist durch folgende Formel gegeben:  $L = 400\pi(e/R) \cdot (E/E_r)^4$ , wo  $e$  die Ladung eines Elektrons ist u.  $L$  in eV pro Umdrehung angegeben wird. Von dieser Formel ausgehend, untersucht Vf. die Strahlungsenergie einer Gruppe von Elektronen, die sich auf einer Kreisbahn bewegen, wie es z. B. bei dem Synchrotron der Fall ist. Der Strahlungsbetrag hängt ab von der Kohärenz zwischen den von den einzelnen Elektronen emittierten Wellen. Berechnungen nach einer Formel von J. SCHWINGER zeigen, daß der Strahlungsverlust die Anwendung des Synchrotrons nicht ernstlich beeinträchtigen wird. Die neben der Strahlung eines einzelnen Elektrons auftretende Strahlung infolge Kohärenz kann stark durch Abschirmung vermindert werden. (Physic. Rev. [2] 68. 144—45. 1/15. 9. 1945. Berkeley, Cal., Univ. of California.) 333.81

Carl E. Nielsen, Impuls und spezifische Ionisation der 25—100 kV-Elektronen. Zwischen der relativist. berechneten u. der beobachteten spezif. Ionisation der 25—100 kV Elektronen wird bisher eine mangelnde Übereinstimmung angegeben, die vielleicht auf die Ungenauigkeit des gemessenen Teilchenimpulses zurückzuführen ist. Die Ionisation wird durch die Tröpfchendichte bestimmt. Die Messung der Bahnkrümmung (u. damit des Impulses) birgt gewisse Unsicherheiten in sich wegen der Kleinheit des Bahnradius. Es wird vorgeschlagen, fast senkrecht zu — dem jetzt verwendbaren stärkeren — Felde zu photographieren, da dann die „Amplitude“ u. „Wellenlänge“ der Projektion der spiralförmigen Teilchenbahnen eine (10fach) genauere Best. des Impulses ermöglichen. (Physic. Rev. [2] 70. 444. 1/15. 9. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California.) 204.81

Norman D. Coggeshall, Ionen- und Elektronenbahnen in nicht gleichförmigen gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern. Die Arbeit stellt eine Fortsetzung früherer theoret. Unters. über Integrationen von Kraftgleichungen für geladene Teilchen, die sich in einem inhomogenen Magnetfeld von bestimmten Typen bewegen (COGGESHALL u. MUSKAT, Physic. Rev. [2] 66. [1944.] 187) dar. Vf. zeigt, daß die Integration der Gleichungen auf sehr einfache Weise möglich ist auch bei bestimmten Arten von gleichzeitig vorhandenen elektr. u. magnet. Feldern. Nach einer einführenden allg. Theorie werden die Spezialfälle, bei denen die Integration möglich ist, einzeln behandelt. Die vereinfachenden Bedingungen sind in den meisten Fällen nur in der Symmetrieebene zwischen den Polen eines Magneten bzw. den elektrostat. Elektroden erfüllt, weshalb die Berechnungen, die für verschied. Feldanordnungen durchgeführt sind, sich oft nur auf diese Ebenen beziehen. Sind die Schwierigkeiten einer analyt. Integration zu groß, oder wenn die Feldvektoren nur durch empir. Daten gegeben sind, gestattet die Meth. auch die numer. Integration. (Physic. Rev. [2] 70. 270—80. 1/15. 9. 1946. Pittsburgh, Pa., Gulf Research and Development Co.) 333.81

Wilson M. Powell, Eine Methode zur Messung kleiner Änderungen im magnetischen Wechselfeld. Die Anzeige kleiner Änderungen im magnet. Wechselfeld (beim Betatron)

wird am Oscillographen durch Aufgabe der in zwei geeigneten Probespulen induzierten Wechsellspannung erreicht; bei Normalstellung zeigt der Oscillograph eine gerade Linie, die sich bei Abweichungen zu einer Ellipse verbreitert, deren kleine Achse ein unmittelbares Maß für die Differenz der an den Orten der beiden Spulen herrschenden Felder beim Durchgang durch Null ist. Differenzen bis herab zu  $\frac{1}{10}$  Gauß können auf diese Weise gemessen werden. (Physic. Rev. [2] 70. 444. 1/15. 9. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California, Radiation Labor.) 204.81

**I. Tamm und S. Belenky**, *Das Energiespektrum von Schauerelektronen*. Vff. haben früher (J. Physics [Moskau] 1. [1939.] 177; C. 1940. I. 2606) analyt. Ausdrücke für Zahl u. Energieverteilung von Schauerelektronen abgeleitet. Auch spätere Unterss. der Vff. (Acad. Sci. USSR 30. [1941.] 608) zeigten, daß die Näherungen, die gewöhnlich bei den betreffenden Berechnungen eingeführt werden, zu bemerkenswerten Fehlern in der Energieverteilung der Schauerelektronen in der Nähe der krit. Energie führen. Bes. stellte sich heraus, daß die Zahl der Elektronen geringer Energie beträchtlich größer ist, als sich nach der üblichen Theorie ergibt. In der vorliegenden Veröffentlichung bringen Vff. eine Kritik der bisherigen Ableitungen (BHABHA u. CHAKRABARTY, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 181. [1943.] 267; C. 1944. I. 922) u. zeigen, daß die Unterss. von ROSSI u. KLAPMAN (Physic. Rev. [2] 61. [1942.] 414) die Theorie der Vff. in vollem Umfange stützen. (Physic. Rev. [2] 70. 660—64. 1/15. 11. 1946. Moskau, Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) 251.81

**G. C. Sziklai und A. C. Schroeder**, *Spektroskopie mit Hilfe von Elektronen*. Zu der C. 1947. 436 referierten Arbeit der Vff. ist hinzuzufügen, daß man mit 2 der beschriebenen Vorrichtungen Farbdifferenzen feststellen kann, wenn man beide entgegengesetzt polar einstellt. Bei Farbgleichheit ist dann der Ausschlag am Oscillographen gleich 0, Abweichungen von 0 ergeben sich bei Verschiedenheit der Farben. Die Einrichtung kann in bekannter Weise für Relais- u. Kontrollapp. verwendet werden. Vff. weisen noch auf Möglichkeiten der Verfeinerung der Messungen durch Herabsetzung der Temp. der Photzellenoberfläche hin. (Physic. Rev. [2] 68. 284—85. 1/15. 12. 1945.) 330.81

**I. W. Coltman und M. Goldhaber**, *Einfangquerschnitte für langsame Neutronen*. Es wird eine Meth. entwickelt, um die Einfangquerschnitte für langsame Neutronen zu bestimmen. Die Neutronen (Ra- $\alpha$ -Be) werden in einem Paraffinblock mit zylindr. Höhlung verlangsamt. Von den untersuchten Elementen oder Verb. wird eine „Suspension“ in Graphitpulver hergestellt. Mit einer BF<sub>3</sub>-Ionisationskammer in der Mitte der Bohrung wird die Abnahme der Neutronenintensität bei Einführung dieser Mischungen in die Bohrung gemessen. Als Eichsubstanz dient Bor. Für 19 Elemente zwischen  $^{11}\text{Na}$  u.  $^{82}\text{Pb}$  sind die Meßergebnisse angeführt. (Physic. Rev. [2] 69. 411—13. 1/15. 5. 1946. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Dep. of Physics.) 283.82

**C. O. Muehlhause und M. Goldhaber**, *Einfangwirkungsquerschnitte für langsame Neutronen*. II. Mitt. *Kleine Einfangwirkungsquerschnitte*. COLTMAN u. GOLDBABER haben eine Meth. zur Messung der Einfangwirkungsquerschnitte für langsame Neutronen angegeben. Bei ihren Verss. verwandten sie eine Mischung eines Elementes mit Graphitpulver. Wegen der durch die Graphitbeimengung bedingten Streuung ist es für kleine Wirkungsquerschnitte ( $< 10^{-25}$  cm<sup>2</sup>) wünschenswert, Versuchsanordnungen mit nur reinen Elementen oder Verb. zu benutzen. Vff. geben eine Anordnung an, bei der die Streuungskorrektur prakt. gleich 0 ist. Mit dieser App. haben sie Elemente mit kleinem Einfangwirkungsquerschnitt für langsame Neutronen untersucht. Die Meßergebnisse zeigen, daß die Querschnitte bei Be, O, F, Si u. Bi unter oder in der Größenordnung von  $10^{-26}$  cm<sup>2</sup> liegen, wenn der Querschnitt bei C  $< 10^{-26}$  cm<sup>2</sup> angenommen wird (FRISCH, v. HALBAN u. KOCH, C. 1938. II. 1727). Die Ergebnisse lassen es ratsam erscheinen, besondere Methoden zur Best. der Größe von sehr kleinen Wirkungsquerschnitten für therm. Neutronen anzuwenden. (Physic. Rev. [2] 70. 85. 1/15. 7. 1946. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Dep. of Physics.) 333.82

**L. I. Schiff**, *Energieschwellen für durch langsame Neutronen induzierte Reaktionen*. Man hat festgestellt, daß unter einigen Umständen die Energieschwelle für eine besondere Art von Kernumwandlungen eines durch Einfang eines langsamen Neutrons gebildeten zusammengesetzten Kernes experimentell bestimmt werden kann. Es entspricht dies der Best. der größten negativen Energie, mit welcher ein Neutron eingefangen werden kann. Negative Neutronenenergie kann man erhalten, wenn bei einem Bombardement mit Deutonen das herausgehende Proton mehr Energie forträgt, als die Beschußenergie, vermindert um die Bindungsenergie des Deutons, beträgt. Vgl. hierzu den OPPENHEIMER-PHILLIPS-Prozeß. Nach VOLKOFFS Vers. (vgl. C. 1940. II. 2580) ist

die Wahrscheinlichkeit des Eintretens dieses Ereignisses groß genug, um beobachtet werden zu können. (Physic. Rev. [2] 70. 106. 1/15. 7. 1946. Univ. of Pennsylvania.) 333.82

D. J. Hughes, *Einfangwirkungsquerschnitte der Strahlung für schnelle Neutronen*. Vf. hat die radioakt. Einfangwirkungsquerschnitte für schnelle Neutronen von ungefähr 30 Isotopen stabiler Elemente durch Messung der sich ergebenden  $\beta$ -Aktivität bestimmt. Dabei ergeben sich folgende Resultate: 1) Die Wirkungsquerschnitte variieren nicht willkürlich von Isotop zu Isotop wie bei den niedrigen therm. Werten, sondern liefern im Rahmen der experimentellen Fehler eine monotone Funktion. 2) Die Querschnitte für die Atomgewichte  $A < 100$  nehmen sehr schnell mit fallenden  $A$  von ungefähr  $10^{-1}$  barn bei  $A = 100$  auf  $10^{-4}$  barn bei  $A = 15$  ab ( $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ ). 3) Die Querschnitte scheinen angenähert konstant zu bleiben für  $A > 100$  mit Ausnahme für Pb u. Bi, die anomal tief liegen. 4) Im Falle von Isomerie ist das Isomerieaufspaltungsverhältnis dasselbe bei der hohen wie bei der niedrigen therm. Energie. (Physic. Rev. [2] 70. 106—07. 1/15. 7. 1946.) 333.82

E. Feenberg und G. Coertzel, *Theorie der Coulomb-Energie im Kern*. Der Kern wird aus Partikelpaaren (Proton oder Neutron) aufgebaut u. die gesamte COULOMB-Energie als Funktion der gemittelten elektrostat. Energie zwischen zwei Teilchen eines solchen Partikelpaares dargestellt. Das Verhalten der Energiedifferenzen für leichte isobare ungerade Kerne mit  $N-Z = \pm 1$  u. der Unterschied für  $4n+1$ - u.  $4n+3$ -Kerne werden diskutiert. Der Ansatz ermöglicht bei Kenntnis von mehr experimentellen Ergebnissen über die Energiedifferenzen bei geraden Kernen weitergehende Berechnungen. (Physic. Rev. [2] 70. 597—602. 1/15. 11. 1946. New York, Univ., Washington Square Coll.) 388.83

L. I. Schiff, *Resonanzfluoreszenz bei Kernen*. Vf. diskutiert die Möglichkeit, die Kenntnisse in Kernspektroskopie durch die Meth. der Resonanzfluoreszenz zu vermehren, sowohl was die Zahl als auch was die Breite der Energieniveaus betrifft. Ein Betatron liefert eine kontinuierliche Gammastrahlung, beobachtet wird senkrecht zum Primärstrahl. Man erhält eine scharfe Resonanzlinie auf einem kontinuierlichen Hintergrund. Dieser rührt von einer nichtresonanten, kohärenten Streustrahlung u. von einer sek. Bremsstrahlung her, die von COMPTON-Elektronen des Primärstrahles ausgelöst wird. Dafür ergibt sich ein Querschnitt von  $3 \cdot 10^{-30} Z^2/E^4$ , für die  $^{16}\text{O}$ -6,2 MeV = Linie ca.  $10^{-30}$  ccm, während der Querschnitt für die Resonanzlinie ca.  $10^{-29}$  ccm beträgt. Mit wachsenden Linear-dimensionen der Probe nimmt der Intensitätsunterschied zu. (Physic. Rev. [2] 70. 761 bis 762. 1/15. 11. 1946. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, Dep. of Physics.) 388.83

W. A. Nierenberg, N. F. Ramsey und S. B. Brody, *Messung von Wechselwirkungen des Kernquadrupolmomentes*. Die magnet. Resonanzmeth. wird zum Studium des Kernquadrupolmomentes von  $^{23}\text{Na}$  in NaBr, NaCl u. NaJ verwendet, wobei eine große Anzahl von Rotationen angeregt ist. Die Ergebnisse werden mit Hilfe einer statist. Theorie von LAMB u. FELD (C. 1945. II. 1709) ausgewertet. Neben dem Hauptminimum erscheinen zwei Nebenminima in konstantem Frequenzabstand, der unabhängig vom verwendeten Magnetfeld ist. (Physic. Rev. [2] 70. 773—75. 1/15. 11. 1946. New York, Columbia Univ.) 388.83

J. L. McKibben, *Geometrische Darstellungen bei Kernreaktionen*. Vf. gibt für die Behandlung der Energieverhältnisse bei künstlichen Neutronenquellen eine geometr. Darst. in Form von zwei Serien von Halbkreisen, die mit den Eigenenergien ausgezeichnet sind. Die Winkel der Geschwindigkeiten sind gekennz.chnet durch eine Anzahl von Strahlen durch den Ursprungspunkt des darstellenden Systems. Die dreifachen Schnittpunkte ergeben dann Werte für die Quadratwurzeln der kinet. Energien. (Physic. Rev. [2] 70. 101. 1/15. 7. 1946. Los Alamos Labor.) 333.85

E. Segrè und C. Wiegand, *Bremsvermögen verschiedener Stoffe für Spaltbruchstücke*. Zur Ergänzung der experimentellen u. theoret. Unterss. über den Durchgang von Uranbruchstücken durch Stoffe (LAMB, C. 1941. I. 2501; KNIPP u. TELLER, C. 1942. I. 2744) haben Vf. Messungen zur Best. des relativen Bremsvermögens verschied. Stoffe durchgeführt. In zwei Typen von Experimenten (Aktivitätsmessungen absorbierter Folien u. Ionisationskammerverss.) wurde das relative Bremsvermögen von Kollodium, Al, Cu, Ag, Au bestimmt. Das atomare Bremsvermögen  $S$  läßt sich als Funktion von  $Z$  (Kernladungszahl) roh aus der folgenden Formel darstellen:  $S = aZ^{1/2}$  (RUTHERFORD, CHADZICK u. ELLIS, Radiations from Radioactive Substance, Cambridge University Press, 1930). Die Werte für Ag u. Kollodium weichen erheblich von der Formel ab. Die Resultate der Messungen sind ähnlich denen für  $\alpha$ -Teilchen von 4,5 MeV. (Physic.



Rev. [2] 70. 808—11. 1/15. 12. 1946. Santa Fe, N. Mex., Univ. of California, Los Alamos Scientific Labor.) 333.85

W. E. Bennett, C. E. Mandeville und H. T. Richards, *Die Ausbeutefunktion und die Winkelverteilung der D + D-Neutronen*. Vff. haben die Neutronenausbeute für die D + D-Rkk. bei dünnen Probestücken für einen bestimmten Deuteronenenergiebereich von 0,5 bis 1,8 mV gemessen. Für senkrechten Beschuß wächst die Ausbeute monoton in dem Energieintervall an, während bei einem Bombardierungswinkel von etwa 80° die Ausbeute fast konstant bleibt. Werte für A in dem Ausdruck  $(1 + A \cos^2 \theta)$ , der die Winkelverteilung der Neutronen angibt, sind berechnet u. als Funktion der Spannung aufgetragen worden. In dem Energieintervall wächst A von 1,8 bis 3,4. (Physic. Rev. [2] 70. 101. 1/15. 7. 1946. Rice-Inst.) 333.85

A. C. Graves, E. R. Graves, J. H. Coon und J. H. Manley, *Wirkungsquerschnitt der D(d, p)<sup>3</sup>H-Reaktion*. Die gesamte Protonenausbeute einer dicken Scheibe aus schwerem Eis ist von Vff. für 4 Bombardierungen im Energieintervall von 100 keV bis 300 keV bei 3 verschied. Winkeln des Protonenzählers gemessen worden. Die Ausbeute wächst von 0,78 bis  $5,5 \cdot 10^{-7}$ , während die Wirkungsquerschnitte mit wachsender Energie von  $2,8$  bis  $5,2 \cdot 10^{-26}$  cm<sup>2</sup> zunehmen. (Physic. Rev. [2] 70. 101. 1/15. 7. 1946. Los Alamos Labor.) 333.85

J. H. Manley, J. H. Coon und E. R. Graves, *Wirkungsquerschnitt der D(d, n)<sup>3</sup>He-Reaktion*. Vff. haben die gesamte Neutronenausbeute einer dicken Scheibe aus schwerem Eis bei 4. Bombardierungsenergien zwischen 100 keV u. 300 keV durch Vgl. der durch eine Ra-Be-Quelle induzierten Aktivität einer MnSO<sub>4</sub>-Lsg. gemessen. Die Ausbeute wächst von  $1,1 - 7,1 \cdot 10^{-7}$ , während der Wirkungsquerschnitt von  $2,5 - 8,4 \cdot 10^{-28}$  cm<sup>2</sup> zunimmt. (Physic. Rev. [2] 70. 101. 1/15. 7. 1946. Los Alamos Labor.) 333.85

M. Y. Colby und R. N. Little jr., *Mögliche Resultate einer neuen Reaktion*. Da nun Tritium in genügend großen Mengen verfügbar ist, ist es von Interesse, welche Rk. sich durch Einw. von Deutonen auf Tritium ergeben können. Läuft die Rk.  ${}^3_1\text{H}(d, {}^4_2\text{He}){}^3_2\text{He}$  ab, so ist damit eine Neutronenquelle für monoenerget. Neutronen hoher Energie (ungefähr 17,6 MeV) gegeben. Eine zweite mögliche Rk. ist  ${}^3_1\text{H}(d, 2{}^1_0\text{n}){}^3_2\text{He}$ , entweder mit der Bldg. von drei Teilchen oder der Emission eines „di-Neutrons“  ${}^2_0\text{n}$ . (Physic. Rev. [2] 70. 437. 1/15. 9. 1946. Austin, Tex., Univ. of Texas, Dep. of Physics.) 387.85

E. R. Graves und J. H. Coon, *Kernumwandlungen bei Neon und Argon durch d-d-Neutronen*. Vff. haben eine Unters. der durch 2,5 MeV-Neutronen einer d-d-Quelle in Ar, Kr u. Ne verursachten Rkk. innerhalb einer Ionisationskammer durchgeführt. Da der Neutronenfluß der d-d-Quelle aus früheren Arbeiten bekannt war, konnten die Wirkungsquerschnitte bestimmt werden. Bei spektroskop. Ar besaß eine n,  $\alpha$ -Rk. einen Wirkungsquerschnitt von ungefähr  $10^{-28}$  cm<sup>2</sup>, während der Energiewert für diese Rk. + 1,8 MeV war. Eine obere Grenze von  $1/30 \cdot 10^{-28}$  cm<sup>2</sup> ergab sich bei Kr, während die Messungen für  ${}^{20}\text{Ne}(n, \alpha) {}^{17}\text{O} Q = -0,6$  MeV u.  $\sigma \approx 0,005 \cdot 10^{-24}$  cm<sup>2</sup> ergaben. (Physic. Rev. [2] 70. 101. 1/15. 7. 1946. Los Alamos Labor.) 333.85

Cornelius Tobias und Emilio Segrè, *Energiereiche Kohlenstoffkerne*. Das vollständig ionisierte  ${}^{12}_6\text{C}$ -Atom u. andere schwere Kerne mit dem gleichen e/m-Verhältnis wie für die Deutonen, können unter ähnlichen Bedingungen wie die Deutonen im Cyclotron beschleunigt werden. Dabei besitzen sie eine entsprechend ihrer größeren M. größere kinet. Energie, die mit Vorteil für die Unters. energiereicher Kernprozesse verwendet werden kann. Die Durchdringung der Kernpotentialschwellen kann nach GAMOW bereits unterhalb der bisher für C erreichten Energie von 96 MeV vorausgesetzt werden. Es muß wegen des induzierten elektr. Momentes angenommen werden, daß bereits vor Eintritt in den Kern ein Absplintern von  $\alpha$ -Teilchen eintritt. — Die Bahnspuren der 96-MeV-C-Kerne in photograph. Emulsionen wurden eingehend auf D., Bahnlänge, K. rnzahl usw. untersucht u. in Beziehung zu spezif. Ionisation u. Reichweite in Luft gebracht. Einige elast. u. wenige unelast. Zusammenstöße mit verschied. Kernen in der Emulsion konnten beobachtet werden. (Physic. Rev. [2] 70. 89. 1/15. 7. 1946. Berkeley, Cal.f., Univ. of California, Dep. of Phys., Radiation Labor.) 204.85

W. E. Bennett und H. T. Richards, *Neutronen aus  ${}^{12}\text{C} + D$* . Durch Rückstoßprotonen wurde in einer Nebelkammer das Energiespekt. der Neutronen aus  ${}^{12}\text{C} + {}^2\text{H}$  gemessen. Die durch 2-MeV-Deutonen erzeugten Neutronen sind monochromatisch. Aus der Reichweite der Rückstoßprotonen wurde  $Q = -0,27 \pm 0,02$  MeV berechnet. Dieser Wert ergibt einen Wert für  ${}^{13}\text{N}$  zu  $13,00990 \pm 0,00005$ . Für die Anordnung der Neutronenquelle in einem bestimmten Abstand von der Nebelkammer wurde eine geometr. Korrektur berechnet. (Physic. Rev. [2] 70. 118. 1/15. 7. 1946. Los Alamos Labor.) 286.85

Kai Siegbahn, *Der Zerfall von  $^{24}\text{Na}$  und  $^{32}\text{P}$* . Der Zerfall von  $^{24}\text{Na}$  u.  $^{32}\text{P}$  wurde mit einem  $\beta$ -Spektrometer untersucht. Die  $\gamma$ -Strahlung aus  $^{24}\text{Na}$  besteht nur aus zwei Linien mit 1,380 u. 2,758 MeV.  $E_{\beta\text{max}}$  ist für  $^{24}\text{Na}$  1,390 MeV u. für  $^{32}\text{P}$  1,712 MeV. Um das  $\beta$ -Spektrum ohne Sekundärelektronen zu erhalten, werden extrem dünne Folien u. sehr geringe Mengen akt. Materials verwendet. (Physic. Rev. [2] 70, 127—32. 1/15. 8. 1946. Stockholm, Schweden, Acad. of Sci., Res. Inst. for Physics.) 387.85

Kai Siegbahn und Njal Hole, *Der Zerfall des  $^{128}\text{J}$* . Die  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlung der 25-Min.-Aktivität des  $^{128}\text{J}$  wurde mit einem  $\beta$ -Spektrographen u. einer besonderen Meth. der Best. der  $\gamma$ -Strahlung untersucht. Es zeigte sich, daß der Zerfall so vor sich geht, daß der Hauptübergang (93%) in den Grundzustand des  $^{128}\text{X}$  unter  $\beta$ -Emission von 2,02 MeV führt, während ein Nebenübergang in einen angeregten Zustand von  $^{128}\text{X}$  unter  $\beta$ -Emission von 1,59 MeV stattfindet.  $^{128}\text{X}^*$  geht aus dem angeregten Zustand unter  $\gamma$ -Emission von 0,428 MeV in den Grundzustand über. (Physic. Rev. [2] 70, 133—35. 1/15. 8. 1946. Stockholm, Schweden, Vetenskapakademien, Nobelinst. för Fysik.) 387.85

R. E. Lapp, J. R. Van Horn und A. J. Dempster, *Die Neutronen absorbierenden Isotopen im Samarium und Gadolinium*. Vf. hat experimentell festgestellt, daß die große Absorption für langsame Neutronen in Sm durch die Isotope der M. 149 u. in Gd durch die Isotope der M. 155 u. 157 verursacht wird. Der Wirkungsquerschnitt für die Isotope der M. 157 ist 3 mal so groß wie der für die Isotope der M. 155. Massenspektren n. Probestücke wurden photometr. mit solchen Stücken, bei denen die Isotopenmengen durch langanhaltenden Beschuß mit langsamen Neutronen verändert worden sind, verglichen. In dem veränderten Sm war die Menge der Isotope der M. 149 red nahezu auf den gleichen geringen Betrag der Isotopenmenge 148, während die Menge der Isotope 150 entsprechend zugenommen hatte. (Physic. Rev. [2] 70, 104. 1/15. 7. 1946. Ch. Caro, Ill. Metallurg. Labor.) 333.85

George Winchester, *Einfluß interkristalliner Kräfte auf die  $\beta$ -Strahl-Absorption*. Daß die Absorption von  $\beta$ -Strahlen in Al keinen Unterschied aufweist, ob das Al hart gewalzt oder bei 350° gehärtet wird, wird bestätigt. Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß sich ein Unterschied im Absorptionsvermögen zeigt, sobald das Härten im Temperaturgebiet von 450—500° erfolgt. Experimentelle Hinweise werden gegeben. (Physic. Rev. [2] 70, 437. 1/15. 9. 1946. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ.) 387.92

Wilfried Heller und Etienne Vassy, *Ein indirekter Nachweis der Absorptionsbanden in stark lichtstreuenden dispersen Systemen*. Starke, durch Streuung hervorgerufene Lichtabsorption kann die Banden der schluckenden oder echten Absorption verwaschen oder völlig verdecken. Die Beziehung  $\log k = c + n \cdot \log \lambda$  ( $k$  = Absorptionskoeff.,  $c$  = Konstante) regelt die Absorptionskurve, falls nur die Wellenlänge geändert wird. Bei Fehlen von echter Absorption ist  $n = 4$  im Bereich der RAYLEIGH-Streuung u. kann niemals Werte über 4 annehmen. Nur bei Ggw. von echter Absorption kann  $n$  größer als 4 u. stark mit  $\lambda$  veränderlich werden. Eine Differentialanalyse der Neigung der Kurven gestattet somit, verborgene Absorptionsbanden aufzufinden. Anwendung zum Nachw. von Absorptionsbanden unter 5500 Å in Eisenhydroxydsolen. (Physic. Rev. [2] 63, 65. 1/15. 1. 1943. Minnesota, Univ.) 116.136

Keith J. Hayes, J. Gibson Winans und Warren Culp, *Der Einfluß der Anregungsfrequenz auf das Spektrum von Gasentladungen*. Handelsübliches Neon in Glaskolben zeigt bei Anregung durch Frequenzen oberhalb 10 MHz ein purpurfarbenes Leuchten. Es wurde bei verschied. Frequenzen zwischen 0,29 u. 600 MHz, bei 60 Hz u. mit Gleichstromerregung untersucht; das fragliche Leuchten erscheint oberhalb 10 MHz u. nimmt in seiner Intensität bis 600 MHz zu. Die purpurne Farbe beruht auf der Anregung der violetten Linien des Ar, das in kleinen Mengen im Ne enthalten ist. Auch im Handels-Ar wird ein ähnlicher Effekt beobachtet. Bei 60 Hz besteht das Spektr. fast völlig aus der zweiten positiven Stickstoffgruppe. Oberhalb 10 MHz erscheinen die Banden der ersten positiven  $\text{N}_2$ -Gruppe u. geben der Entladung eine Orangefärbung. Dieser Effekt besteht nicht in reinem  $\text{N}_2$ . Die Experimente haben ergeben, daß in Gasgemischen die Spektren mit niedriger Anregungsenergie mit wachsender Frequenz der Anregung an Intensität gewinnen. (Physic. Rev. [2] 68, 98. 1/15. 8. 1945. Univ. of Wisconsin.) 194.136

Léon Bloch und Eugène Bloch, *Vakuumfunkenpektren von Gold*. Die Vf. nehmen das Vakuumfunkenpekt. von Au mit mäßiger Dispersion im Gebiet von 6716 bis 2240 Å auf u. teilen die Meßergebnisse (rund 1600 Linien) mit. Die Tabellen enthalten die geschätzte Intensität, die Wellenlänge auf 2 Dezimalen u. die Zuordnung zur Ionisationsstufe (Au bis Au<sup>+++</sup>), die durch Variation der Anregungsbedingungen ermittelt wurde. Einige Linien wurden in die Termschemata von Au I u. Au II eingeordnet.



Zwischen 4520 und 4500 sowie 3860 u. 3800 Å werden ziemlich starke Kontinua beobachtet. (Ann. Physique [12] 1. 70—87. Jan./Febr. 1946. Labor. de Phys. de l'école normale supérieure.) 136.136

**Geo Glockler**, *Der Raman-Effekt*. Es wird ein Überblick über den RAMAN-Effekt, bes. seine Fortschritte seit 1939, gegeben. Zunächst wird die Theorie behandelt: Wellenmechanik, Auswahlregeln, Depolarisationsfaktoren, Anharmonizität, Fermiresonanz u. Tunneleffekt. Im Zusammenhang mit den Schwingungen vielatomiger Moll. werden die Theorie der kleinen Schwingungen u. folgende Gebiete besprochen: die Symmetrie von Säkulargleichungen, Normalkoordinaten, Valenzkraftfeld, Gruppentheorie, Symmetriekoordinaten, Abtrennung der hohen Frequenzen, Isotopieeffekte, Kraftkonstanten, Atomabstände, Serien von Spektren ähnlicher Moll. (Spektrrenübergänge), Rotations-schwingungsenergie. Das III. Kapitel gibt die Beziehungen spektroskop. Daten zu thermodynam. Funktionen wieder, zu Gleichgewichtskonstanten, Entropien u. spezif. Wärmen. An allg. Strukturproblemen werden die behinderte Drehbarkeit um die C—C-Einfachbindung, die Natur der dabei auftretenden Kräfte, die thermodynam. Funktionen; an speziellen Problemen Äthan, halogenierte Äthane, Cyclohexan, Halogenalkyle, Methylmercaptan u. kompliziertere Moll. behandelt. Im V. Teil, Strukturchemie, werden noch Anwendungen des RAMAN-Effektes auf Probleme der anorgan., organ., analyt. Chemie u. des festen Zustandes besprochen. Den Schluß bilden Beschreibungen von App. für Polarisations- u. Intensitätsmessungen. (Rev. mod. Physics 15. 112—73. April 1943. Iowa City, State Univ., Dep. of Chem. and Chem. Engng.) 238.137

**Ralph S. Halford**, *Molekülschwingungen in kondensierten Systemen*. I. Mitt. *Auswahlregeln, relative Intensitäten und Orientierungseffekte für Raman- und Ultrarotspektren*. Es wird ein neues Verf. entwickelt zur Ableitung der Auswahlregeln von RAMAN- u. Ultrarotspektren für Molekülgitter u. Krystallgitter mit Atomgruppen. Im Gegensatz zu anderen Verr., bei denen die Raumgruppe als Grundlage der Berechnung dient, wird hier die Punktgruppe des Mol. benutzt u. dazu an zweiter Stelle die Gruppierung der Moll. in der Raumgruppe. Dadurch wird das Verf. wesentlich vereinfacht, u. die Ergebnisse entsprechen besser den experimentellen Befunden. In einem Anhang ist die Verteilung der Punktgruppen innerhalb der verschied. Raumgruppen speziell für die Anwendung auf die genannten Probleme zusammengestellt u. durch einige Beispiele *Calcit*, *Aragonit*, *Schneefel* wiedergegeben. Als Folge ergibt sich, daß für den fl. Zustand Auswahlregeln nicht gelten. Mit Hilfe der erhaltenen Formeln lassen sich auch einige qualitative Aussagen über die relativen Intensitäten bestimmter Linien in den Spektren obiger Krystalle machen. Von Bedeutung u. in bester Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen ist die Anwendung der Regeln auf die Wechselwrkg. von Licht mit orientierten Einkristallen, sofern die Moll. bzw. Atomgruppen nicht rotieren. (J. chem. Physics 14. 8—15. Jan. 1946. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) 238.137

**M. L. Delwaille und F. François**, *Untersuchung der Phosphoroxymide*. Das Raman-spektrum eines Gemisches von *Phosphoroxychlorid* u. *Phosphoroxymid* zeigt eine Überlagerung der Spektren der beiden Verb. ; es findet demnach keine Rk. zwischen den beiden Verb. statt. Läßt man in der Wärme HBr-Gas auf  $\text{POCl}_2$  einwirken, dann erhält man die beiden instabilen Verb.  $\text{POCl}_2\text{Br}$  u.  $\text{POClBr}_2$ . Die erhaltenen Ramanspektren bestätigten die Existenz der beiden Verbindungen. Vff. untersuchten die Veränderungen der Spektren bei dem Übergang von  $\text{POCl}_2$  zu zuerst  $\text{POCl}_2\text{Br}$  u. dann zu  $\text{POClBr}_2$  u.  $\text{POBr}_2$ ; ebenso wurde der Übergang von  $\text{CFCl}_2$  über  $\text{CFCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{CFClBr}_2$  nach  $\text{CFBr}_2$  untersucht. Die Analogie war vollkommen. In allen Spektren tritt eine Linie auf, die bei allen Verb. sowohl hinsichtlich der Lage wie der Intensität u. dem Depolarisationskoeff. unverändert bleibt: es ist dies die Linie P—O bzw. C—F. Die Moll. vom Typ  $\text{AXY}_3$  haben drei degenerierte Linien; diese Degenerierungen hören auf bei dem Übergange zu Moll. des Typs  $\text{AXY}_2\text{Z}$ . Die einzelnen Linien sind gut getrennt, die Übergänge lassen sich leicht verfolgen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 206. März/April 1946.) 110.137

**M. L. Delwaille und F. François**, *Untersuchung des Raman-Effektes der Tetrachloride von Zirkonium und von Thorium*. Da  $\text{ZrCl}_4$  sublimiert ohne zu schmelzen u. außerdem kein Lösungsm. für dasselbe bekannt ist, ist es nicht möglich, das Ramanspektrum des Chlorids im fl. Zustand zu erhalten. Aus diesem Grunde wurden die Verb. des  $\text{ZrCl}_4$  mit  $\text{POCl}_3$  oder  $\text{PCl}_5$  untersucht, die bei nicht zu hohen Temp. schmelzen. Vorvers. an Verb. des  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{POCl}_3$  hatten ergeben, daß das erhaltene Ramanspektrum dasjenige des  $\text{TiCl}_4$  mit allen seinen Charakteristiken zeigte: wenigstens die drei ersten Frequenzen u. die vierte schwach konnten identifiziert werden. Die Spektren der Verb. von  $\text{ZrCl}_4$  mit  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$  in fl. Zustand zeigten eine starke u. breite, depolarisierte Linie, 117—123  $\text{cm}^{-1}$ , welche sicher ein schwer zu trennendes Dublett darstellt sowie eine fast vollkommen

polarisierte Linie  $383 \text{ cm}^{-1}$ . Dieses Spektrum stellt die drei intensivsten Linien des  $\text{ZrCl}_4$ -Spektrums dar. Die vierte Linie ist zu schwach u. konnte nicht nachgewiesen werden. Das Spektrum ist von dem gleichen Typ wie das des  $\text{TiCl}_4$ . —  $\text{ThCl}_4$  ist in W. u. Alkoholen ohne Zers. löslich. Die von solchen Lsgg. erhaltenen Spektren zeigten nur die Frequenzen des Lösungsmittels.  $\text{ThCl}_4$  ist demnach in Lsg. dissoziiert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 205. März/April 1946.) 110.137

L. N. Hadley und D. M. Dennison, *Eine Methode zur Herstellung absorbierender Oberflächen für das Ultrarot*. Gut reflektierende Spiegel, die mit einer dielekt. Schicht von der Dicke  $\lambda/4n$  ( $n$  = Brechungsindex) u. darüber mit einer dünnen Halbleiterschicht bedeckt sind, vermögen prakt. 100% der Strahlung in einem engen Spektralbereich zu absorbieren. Vf. haben solche Oberflächen hergestellt. Wegen der selektiven Reflexion werden an Spiegeln aus Al auf Glas, mit einem dielekt. Film von LiF u. einer halbleitenden Schicht von Chrom z. B. die Grundschiwingung bei  $13,9 \mu$  u. die geraden Oberschwingungen unterdrückt, u. es erscheinen nur die ungeraden Oberschwingungen, darunter im sichtbaren Gebiet die Oberschwingungen Nr. 21—33. Anwendung ist nach Art der Reststrahlenplatte möglich. Man kann auch polarisierte ultrarote Strahlung erhalten. (Physic. Rev. [2] 69. 258. 1/15. 3. 1946. Ann Arbor, Mich., Univ. of Michigan.) 345.138

F. B. Pidduck, *Die Theorie der Beugung*. Die Benutzung von KIRCHHOFFs Oberflächenintegral in der Theorie der Beugung an einem Spalt genügt bei Problemen, wo die Wand das Licht teilweise reflektiert u. teilweise absorbiert. Wenn die Wellenlänge klein ist, läßt sich in diesem allgemeinen Fall die Meth. der äquivalenten Oscillatoren anwenden. Bei beliebigen Einfallswinkel läßt sich das Problem aber auf diese Weise nicht mehr behandeln. Vf. behauptet, daß die klass. Meth. von KIRCHHOFF überhaupt versagt, wenn man prakt. interessierende moderne Probleme dieser Art in Angriff nehmen will. (Physic. Rev. [2]. 68. 142. 1/15. 9. 1945. Oxford, England, Corpus Christi Coll.) 126.138

Emerson D. Bailey, *Teilchengrößenbestimmung durch Messung der spektralen Durchlässigkeit*. Es wird eine einfache Meth. zur Ermittlung der Größe von Teilchen von 0,1 bis über  $2 \mu$  beschrieben. Gemessen werden die Lichtdurchlässigkeit im sichtbaren Spektr. oder nahen Ultrarot sowie die Brechungsindices des suspendierten Körpers u. der Flüssigkeit. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 365—70. Juni 1946. Wilmington, Del.) 205.138

A. Becker und Ilsemarie Schaper, *Über die Lichtdurchlässigkeit des amorphen Selen*. Die Lichtdurchlässigkeit von durch Kathodenzerstäubung hergestellten amorphen roten Selenen verschieden. Dicke wird im sichtbaren Gebiet u. im anschließenden Ultrarot bis etwa  $5 \mu$  systemat. untersucht u. in Abhängigkeit von der Temp. zwischen  $-150$  u.  $+150^\circ$  verfolgt. Die Genauigkeit ist infolge der schwierigen Dickenbest. u. geringer, aus der Herstellungsweise sich ergebender Strukturverschiedenheiten beschränkt. Mit abnehmender Temp. wird die Durchlässigkeit nach kürzeren Wellen erheblich begünstigt, während im langwelligen Gebiet der Temperatureinfl. stark zurücktritt. (Z. Physik 122. 49—61. 1944. Heidelberg, Univ., Philipp-Lenard-Inst.) 286.138

G. J. Sizoo, *Atomenergie*. Amsterdam: Monssault's Uitgeverij. 1946. (95 S. m. Abb.) fl 3,25.

S. Tolansky, *Introduction to atomic physics*. 2nd ed. London: Longmans, Green & Co. 1946. (X + 351S. 15 s.)

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

F. W. Warburton, *Elektrische Wechselwirkungskräfte*. Um einen allg. Ausdruck für die Kraft  $\mathfrak{F}$ , die eine elektr. Ladung auf eine andere ausübt, zu erhalten, geht Vf. von einem Energiepotential  $W$  aus.  $W$  wird dargestellt durch eine Reihe, deren Glieder wachsende Potenzen von  $1/c$  u. der relativen Geschwindigkeit  $u = v - v'$  der Ladungen  $e$  u.  $e'$  sind. Setzt man  $W$  in die LAGRANGESche Bewegungsgleichung ein, so erhält man die gesuchte Gleichung  $\mathfrak{F} = e e' f(u, g)$ , wobei  $g = f - f'$  die relative Beschleunigung der Ladungen  $e$  u.  $e'$  bedeutet. Durch Spezialisierung der Gleichung für  $\mathfrak{F}$  erhält man Aussagen über die M.-Energierelation. Mit Hilfe der Gleichung für  $\mathfrak{F}$  gelingt es auch, die Veränderung in der Magnetisierung eines Stabes bei Stromdurchgang zu beschreiben. So erhält er aus der Theorie z. B. den „Schockeffekt“ u. den PERKINS-Effekt (PERKINS, Physic. Rev. [2] 66. [1944.] 21). Die entwickelte Theorie ist in wesentlichen Punkten der konventionellen Behandlung des Elektromagnetismus überlegen u. gestattet weitgehende Schlüsse. (Physic. Rev. [2] 69. 40. 1/15. 1. 1946. Lexington, Kentucky, Univ. of Kentucky.) 333.160

C. J. F. Böttcher, *Beitrag zur Theorie des inneren elektrischen Feldes*. Nach einer kurzen Wiederholung der Ableitung des „inneren Feldes“ nach LORENTZ, die nur für

Gase u. Moll. in Eckpunkten von kub. Krystallen streng gilt, wird das innere Feld in einem beliebigen Dielektrikum mit Dipolpartikeln berechnet unter ähnlichen Voraussetzungen wie bei ONSAGER (C. 1937. I. 25). Es ergibt sich für das innere Feld  $F$  im äußeren

Felde  $E$ : 
$$F = \frac{3kT + f\mu^2/1 - f\alpha_0}{3kT} \cdot 1/(1 - f\alpha) \cdot 3\epsilon/(2(\epsilon + 1)) \cdot E.$$
 Hierbei ist  $\epsilon$  die

DE. der Substanz,  $\alpha$  die Polarisierbarkeit,  $\alpha_0$  dasselbe in Richtung der Dipolachse,  $\mu$  das permanente Dipolmoment des Mol. u.  $f$  der Faktor des „Reaktionsfeldes“, der aus der Arbeit von ONSAGER übernommen wird:  $f = 1/r^3 \cdot (2\epsilon - 2)/(2\epsilon + 1)$ . Diese Formeln gelten auch für Mischungen, in denen sich  $\alpha$ ,  $r$ ,  $f$  u.  $\mu$  jeweils auf eine Partikelart der Mischung bezieht. Im Grenzfall, bei verd. Gasen, stimmt die Formel mit der von LORENTZ-DEBYE überein. (Trans. Faraday Soc. 42 A. 16—19. 1946. Leyden, Univ.) 345.161

J. M. Luttinger und L. Tisza, *Theorie der Dipolwechselwirkung in Krystallen*. Es wird gezeigt, daß die Dipolstellungen als Vektoren im mehrdimensionalen Vektorraum dargestellt werden können. Die klass. Dipolwechselwirkungsenergie ist eine quadrat. Form der Komponenten der Dipolmomente. Die charakterist. Vektoren sind sogenannte Grundstellungen. Eine willkürliche Anordnung kann durch Linearkombination von Grundstellungen erhalten werden, wobei die Energien additiv sind u. aus den charakterist. Werten der quadrat. Form erhalten werden können. Die Meth. wird an der vollständigen Lsg. der hochsymm. kub. Anordnung gezeigt. Die Anordnungen mit minimaler Energie werden mit u. ohne äußeres Magnetfeld für kub., kubisch-raumzentrierte u. kubisch-flächenzentrierte Gitter berechnet. Die Resultate sind mit den Experimenten von HAAS u. WIERSMA (C. 1936. II. 1316) an Cs—Ti-Alaun in guter qualitativer Übereinstimmung. (Physic. Rev. [2] 70. 954—964. 1/15. 12. 1946. 72. 257. 1/8. 1947. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronics.) 286.161

R. Clark Jones, *Eine Verallgemeinerung des dielektrischen Ellipsoidproblems*. In einem unendlichen Raum, erfüllt von einem homogenen Stoff, der durch einen dielekt. Tensor  $\epsilon_2$  u. einen Leitfähigkeitstensor  $\sigma_2$  charakterisiert ist, herrsche ein gleichmäßiges Feld  $E_2 e^{i\omega t}$ , das sich sinusförmig in der Zeit  $t$  mit der Kreisfrequenz  $\omega$  ändert. Ein darin befindlicher ellipsoidaler Hohlkörper sei von einem anderen homogenen Material mit dem dielekt. Tensor  $\epsilon_1$  u. Leitfähigkeitstensor  $\sigma_1$  erfüllt, wobei die Hauptachsen des Ellipsoides sowie die Tensoren  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $\sigma_1$  u.  $\sigma_2$  alle verschieden gerichtet seien. Das gleichförmige Feld ruft infolge Polarisierbarkeit des Ellipsoides in diesem eine gleichförmige Polarisation hervor, die in Phase mit dem äußeren Feld ist, sowie bei Anhäufungen freier Ladungen an der Oberfläche des Ellipsoides noch eine um 90° nacheilende Polarisation, so daß das gesamte elektr. Feld im Ellipsoid durch die Summe dieser beiden Polarisationsfelder u. dem äußeren Feld gebildet wird. Es wird ganz allg. das im Ellipsoid auftretende Feld als Funktion der Frequenz des äußeren Feldes, der Form u. Orientierung des Ellipsoides sowie der Tensoren  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $\sigma_1$  u.  $\sigma_2$  abgeleitet, was direkt auch zur Lösung des Problems führt, wenn das äußere Medium ein Vakuum ist. Die gefundene Lösung gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, daß die maximalen Abmessungen des Ellipsoides klein bleiben im Vgl. zu  $\lambda/2\pi$ , wobei  $\lambda$  die der Frequenz des Wechselfeldes entsprechende Wellenlänge darstellt. (Physic. Rev. [2] 68. 93—96. 1/15. 8. 213. 1/15. 11. 1945. Cambridge, Mass., Polaroid Corp.) 300.162

A. E. W. Austen und W. Hackett, *Innere Entladungen in Dielektrika: Ihre Beobachtung und Berechnung*. Nach einem kurzen Rückblick auf frühere Arbeiten werden zwei Apparaturen der Vff. ausführlich beschrieben, eine Oscillographenbrücke zu orientierenden Messungen u. ein HF-Entladungsdetektor. Die Empfindlichkeit der verschied. Apparaturen wird besprochen u. es werden Formeln zur quantitativen Charakteristik der Entladungserscheinungen entwickelt. Als Anwendungsbeispiel wird u. a. die Prüfung eines Papier-Rollblock-Kondensators auf Durchschlagsfestigkeit mit Meßwerten durchgerechnet. Anschließend Wiedergabe einer Diskussion auf 2 engl. Tagungen im März 1944. (J. Instn. electr. Engr. 91. 298—322. Aug. 1944. British Electrical and Allied Industries Res. Assoc.) 345.162

C. G. Garton, *Die Verteilung von Relaxationszeiten in Dielektrika*. Es wird versucht, den dielekt. Verlust solcher Dielektrika zu erklären, für welche  $\text{tg } \delta$  bzw.  $\epsilon''$  von der Frequenz nahezu unabhängig ist, was bes. bei guten Dielektrika der Fall ist u. auf einen

allg. Mechanismus zurückzuführen sein sollte. Aus der Beziehung  $\epsilon'' \sim \int_a^b \frac{\omega \tau f(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$  [ $f(\tau)$  = Verteilungsfunktion der  $\tau$ ] folgt, daß eine Verteilungsfunktion  $f(\tau) d\tau = \frac{d\tau}{\tau}$  dies Verh. von  $\epsilon''$  ergeben würde. Im Hinblick auf eine modellmäßige Deutung wird



$f(\tau) d\tau = \frac{d\tau}{\tau} = F(v) d\tau$  gesetzt, wobei  $\tau$  eine Aktivierungsenergie (Tiefe einer Potentialmulde) u.  $F(v)$  den Beitrag der Zustände der Energie  $\tau$  zur Polarisation bedeuten. Die entsprechende Lösung ist dann  $F(v) = F(\tau \cdot e^{-v}) = \text{const}$ ,  $\log \tau = v$ , d. h. eine exponentielle Besetzung ( $e^{-v}$ ) der Zustände mit einem Beitrag der Elemente zur Polarisation proportional  $\tau$ . Zur modellmäßigen Deutung werden in den betreffenden Dielektrica neben permanenten Potentialmulden (entsprechend den festen Plätzen von Ionen u. Moll. im Krystall) noch zeitlich langsam veränderliche „therm.“ Potentialmulden angenommen (z. B. an den inneren Grenzflächen mikrokrystalliner Materialien u. in sehr viscosen

glasischen Materialien); ihre Verteilung in bezug auf  $\tau$  kann  $\delta N \sim e^{-\frac{v}{kT}} \cdot d\tau$  gesetzt werden. Der dielekt. Verlust wird auf Übergänge (von freien Ionen oder von Dipolen) aus einer permanenten in eine „therm.“ Potentialmulde zurückgeführt. Es läßt sich zeigen, daß dieser Mechanismus, bei welchem als Zeitkonstante jetzt  $\tau_1 = \frac{2\tau\tau_0}{\tau + \tau_0}$  auftritt ( $\tau =$  Zeitkonstante für therm.,  $\tau_0$  für permanente Potentialmulden) u. der Beitrag eines Elementes (Ion, Dipol) zur Polarisation proportional  $\frac{kT \cdot \tau_0}{(\tau + \tau_0)^2}$  ist, ebenfalls zu dem vorher charakterisierten nahezu frequenzunabhängigen Verlust führt, wenn  $\tau_0$  genügend groß ist. Die Übergänge zwischen Potentialmulden gleicher Art wurden dabei vernachlässigt; sie würden zu einem DEBYE-Mechanismus bei niedrigen Frequenzen u. zu einem linearen Anstieg des Verlustes bei hohen Frequenzen führen, was in manchen Fällen beobachtet wurde. (Trans. Faraday Soc. 42A, 56—60. 1946. Greenford, Middlesex, British Electrical and Allied Ind. Res. Assoc.) 435.162

A. Linford und B. Blay, *Elektrische Leitfähigkeitsmessung*. Es werden einige Anordnungen der Messung zur elektr. Leitfähigkeit von Fl. u. Dämpfen zum Zwecke der Betriebskontrolle beschrieben. (Engng. Boiler House Rev. 57, 279—84. Okt. 1943.) 286.163

Leon H. Fisher, *Betrachtungen zur Beziehung von Meek über die Bogenentladung*. Vf. diskutiert eine von MEEK (C. 1940. II. 459) aufgestellte Theorie der Bogenentladung, bes. befaßt er sich mit den Abweichungen dieser Theorie von den vorliegenden experimentellen Befunden bei Werten von  $p \cdot \delta$  unterhalb 100 mm·cm ( $p =$  Gasdruck,  $\delta =$  Elektrodenabstand). Er kann zeigen, daß die Übereinstimmung zwischen Theorie u. Experiment besser wird, wenn man eine in der MEEK'schen Beziehung enthaltene Konstante ihrem numer. Wert nach anders ansetzt, bringt aber vor allem zum Ausdruck, daß ein stichhaltiger Vgl. zwischen Theorie u. Experiment die vorherige Ausführung neuer Messungen erfordern würde, bei denen unter sonst gleichen Bedingungen Druck u. Elektrodenabstand über einen möglichst breiten Bereich variiert werden müßten. (Physic. Rev. [2] 69, 530. 1/15. 5. 1946. Berkeley, Cal.f., Univ., Dep. of Phys.) 251.163

Charles G. Smith, *Das Kontinuum der Kathode beim Quecksilberbogen*. Die Anwendung eines gleitenden, geführten Quecksilberbogens ermöglichte Mikrophotogramme des Kathodenflecks auf einer ruhigen Quecksilberoberfläche. Das kontinuierliche Spektr. entsteht nur an dieser u. stammt zweifellos aus einem elektron. angeregten kälteren Gebiet im Innern des fl. Hg (vgl. die Theorie des Vf., Physic. Rev. [2] 62, [1942.] 48). (Physic. Rev. [2] 67, 201. 1/15. 3. 1945. Newton, Mass., Raytheon Mfg.Co.) 277.163

N. D. Morgulluss, *Kathodenzerstäubung*. Eingehende Darst. der bisherigen experimentellen u. theoret. Unters. zur Zerstäubung von Metallkathoden in Entladungsröhren durch Aufprall positiver Ionen (Kathodenzerstäubung) an Hand der Literatur, bes. der letzten 20 Jahre. (74 Zitate.) (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 28, 202—24. 1946.) 270.163

Ernest Mayer, *Auslöschung von Gasentladungen*. Die Rolle der ambipolaren Diffusion bei der Auslöschung von Gasentladungen wurde untersucht. Unter der Annahme einer MAXWELLSchen Elektronenenergieverteilung u. konstanter mittlerer freier Weglänge nimmt die Elektronentemp.  $T_e$  infolge der elast. Zusammenstöße mit Gasatomen ab nach der Gleichung  $T_e = T_0 \cot \left[ \left( \frac{T_e}{T_0} \right)^{3/2} + At \right]$ , wobei  $T_0$  die Gastemp.,  $T_e$  die anfängliche Elektronentemp. u.  $A$  eine Konstante ist. Für ein vereinfachtes eindimensionales Modell des Entladungsbereiches hängen die Zeit  $t$  u. der Raum von der Elektronenkonz.  $n$  in folgender Weise ab:

$$n = n_0 \cos \frac{\pi x}{d} \exp \left[ -B \left( \frac{T_0/T_e}{(T_e/T_0)^{3/2} + \cot At} \right) \right],$$

hierbei ist  $d$  die Elektronenentfernung,  $B$  eine Konstante. Die Kurven  $T_e/T_0$  u.  $n/n_0$  in Abhängigkeit von der Zeit wurden für eine Entladung in Neon unter gewöhnlichen Bedingungen berechnet. (Physic. Rev. [2] 69. 51. 1/15. 1. 1946.) 313.163

H. Margenau, F. L. McMillan jr., J. H. Dearnley, C. S. Pearsall und C. G. Montgomery, *Der Löschvorgang in gasgefüllten Schältröhren für Radargeräte*. Die bei Funk-Rückstrahl-Ortungsgeräten (Radargeräten) zum Umschalten der Antenne vom Impulssender auf den Rückstrahlimpfempfänger in schnellem Rhythmus (500 Umschaltungen in der Sek.) verwendeten gasgefüllten Kurzschluß-Schaltröhren müssen nach jeder Zündung einen Mikrowellen-Sendimpuls ( $\lambda = 10 \pm 1,2$ ) großer Leistung (10—1000 kW bei 28000 Volt Spitzenspannung) übertragen u. danach rasch in Zeiten von wenigen  $\mu$ Sek. wieder unterbrechen. Es wird über vergleichende kathoden-oscillograph. Unterss. der Löschvorgänge in nichtentgasten u. bei verschied. Temp. (500 u. 150°) entgasten metallenen, bes. aus O-freiem, hochleitendem Cu hergestellten Schaltröhren, ferner bei Füllung mit verschied. reinen Gasen u. mit Gasgemischen, bes. Ar, Ar + Wasserdampf, Ar + Pentan, Ar + H<sub>2</sub>S u O<sub>2</sub>, sowie bei verschied. Gasdrucken (5—20 mm Hg) berichtet. Durch Vgl. der so ermittelten Löscheziten mit theoret. auf Grund der *Elektronen-Ionen-Rekombination*, *Elektronen-diffusion* u. *Elektronenbindung* durch elektronenaffine Zusatzgase errechneten Löscheziten wird die überwiegende Bedeutung der letzteren im Bereich der genannten extrem kurzen Löscheziten nachgewiesen. — 11 Abbildungen. (Physic. Rev. [2] 70. 349—57. 1/15. 9. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Radiation Labor.) 122.163

J. D. Cobine und C. J. Gallagher, *Rauschen und Schwingungen durch Glühkathodenentladungen*. Gasentladungen erzeugen Schwingungen von einer Bandbreite von mehreren MHz, die dem Schrotrauschen überlagert sind. Schwingungen der positiven Ionen im Plasma liegen normalerweise unter 400 kHz/Sec., während die Kathodenschwingungen (Funkeffekt) bei etwa 700 kHz/Sec. liegen. Das Schrotrauschen steigt in dem Maße, wie die TOWNSEND-Entladung in die Bogenentladung übergeht. Sondenunterss. zeigen den Zusammenhang zwischen Raumladungsbedingungen u. Elektronenbeschleunigung. Eine Erklärung der Entstehung des Rauschens wird in den Änderungen der Raumladung im Verhältnis zu den Elektroden gesucht. Es wird erwähnt, daß die Rechnung, die auf dieser Theorie als Grundlage durchgeführt wird, Spannungsschwankungen der beobachteten Größenordnung ergibt, ohne daß die Rechnungen selbst angeführt werden. (Physic. Rev. [2] 70. 113. 1/15. 7. 1946.) 330.163

C. J. Gallagher und J. D. Cobine, *Wirkung eines magnetischen Feldes auf Rauschen und Schwingungen in Glühkathodenentladungen*. Vff. weisen darauf hin, daß die in vorst. Ref. besprochenen Spannungstörungen von einem magnet. Feld beeinflusst werden, das senkrecht zum n. Stromfluß steht. Die Plasmaschwingungen können dadurch vollständig unterdrückt werden, u. das Rauschniveau kann um etwa 1 MHz vergrößert werden. Die Wrkg. des magnet. Feldes besteht darin, daß es die Elektronen, die die Schwingungen übertragen, so ablenkt, daß sie die Anode nicht erreichen. Es gibt einen krit. Wert der magnet. Feldstärke, der die Schwingungen ganz aufhebt u. zugleich das Rauschen auf ein Minimum bringt. Bei weiterer Erhöhung der Feldstärke erhöht sich der Pegel des Hochfrequenzrauschens — was andererseits auch der Fall ist, wenn der Gasdruck steigt oder ein leichteres Gas verwendet wird. Erklärt werden diese Erscheinungen damit, daß durch den Einfl. des magnet. Feldes ein Gebiet nahe der Elektronenquelle aufgebaut wird. (Physic. Rev. [2] 70. 113. 1/15. 7. 1946.) 330.163

M. H. Greenblatt, P. H. Miller jr. und L. I. Schiff, *Elektrisches Kontaktgeräusch*. Als Ursache für das bei elektr. vorgespannten Halbleiterkontakten zu beobachtende niederfrequente Kontaktgeräusch wird die *Diffusion von Verunreinigungen* aus der Halbleitermasse in eine Zwischenschicht vermutet, in der starke elektr. Felder auftreten. Zur Nachprüfung einer auf diese Annahme gegründeten Theorie angestellte vorläufige Verss. bei verschied. Temp. über u. unter der Raumtemp. u. bei verschied. Verunreinigungskonz. ergaben Übereinstimmung über folgende Punkte: die Geräuschleistung ist im Gebiet der niedrigen Frequenzen umgekehrt proportional der Frequenz, bei höheren fällt sie rascher als diese. Sie ist proportional dem Quadrat des gegen die Vorspannung fließenden Stromes u. nahezu unabhängig von der Temperatur. (Physic. Rev. [2] 70. 113. 1/15. 7. 1946. Univ. of Pennsylvania.) 122.165

B. Serin, *Wärmebehandlung von Halbleitern und Kontaktgleichrichtern*. Es wird der einfache Fall der Erhitzung von Halbleitern im Vakuum behandelt, so daß Komplikationen durch Oxydation ausgeschlossen sind. Es wird angenommen, daß bei der Erhitzung des Halbleiters eine Oberflächenschicht entsteht, die an Verunreinigungen arm ist, dadurch hervorgerufen, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit der Verunreinigungen größer ist als ihre Nachlieferung durch Diffusion aus den darunter liegenden Schichten. Ein Aus-

druck für das Verhältnis des Verdampfungskoeff. zum Diffusionskoeff. wird abgeleitet. Die Wrkkg. dieser Schicht auf die elektr. Eigg. des aus Metallhalbleitern bestehenden Gleichrichters werden berechnet. (Physic. Rev. [2] 69, 357—62. 1/15. 4. 1946. Philadelphia, Univ.) 205.165

**Charles B. Hamtil**, *Die Wirkung des Querdruckes auf die elektrische Leitfähigkeit von Steinsalzkrystallen*. Im Temperaturbereich von 300—317° wurde die elektr. Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Querdruck untersucht. Ein Querdruck von 33 kg/qcm vergrößert die Leitfähigkeit um ca. 7% derjenigen des nicht belasteten Krystalls. Der Effekt wird der Erniedrigung der Gegen-EK. der Polarisierung infolge Druckzunahme zugeschrieben. Es wird angenommen, daß der Druck die Rückkehr einiger Ionen aus den „Polarisationsschichten“ an die n. Gitterpunkte bewirkt. (Physic. Rev. [2] 69. 50. 1/15.1. 1946. St. Louis, Univ.) 286.165

**William Feldman**, *Die elektrische Leitfähigkeit und der isothermale Halleffekt in Kuproxyd*. Gemessen wurde die elektr. Leitfähigkeit von Cu<sub>2</sub>O für Temp. von Zimmertemp. bis zu 700°. Das zur Unters. gelangende Cu<sub>2</sub>O war teils frisch hergestellt u. von 450° abgeschreckt, teils gealtert u. vorher von 250° abgeschreckt. Es wurde beobachtet, daß sich die Leitfähigkeit von hohen Temp. bis zu 300° durch eine Exponentialfunktion darstellen läßt, unterhalb dieser Temp. jedoch nicht mehr. Von dieser Temp. treten Maxima u. Minima auf, die sich erklären lassen durch eine Sättigung von im Krystall gebildeten Gruppen u. einer schnellen Abnahme der Beweglichkeit mit der Temperatur. Messungen des Halleffektes bis zu 450° zeigten, daß die Anzahl von Leitungsträgern nicht dem Exponentialgesetz der Temperaturabhängigkeit folgt. Eine Anomalie in der Beweglichkeit wurde bei etwa 150° beobachtet; die Beweglichkeit ändert sich von einer T<sup>-5</sup>. zu einer T<sup>-7</sup>-Abhängigkeit. (Physic. Rev. [2] 64. 113—18. 1/15.8. 1943. Philadelphia, Pa, Univ.) 110.165

**M. Knoll, O. Hachenberg und J. Randmer**, *Zum Mechanismus der Sekundäremission im Inneren von Ionenkrystallen*. Die auf das Innere bezogene Sekundäremission von Ionenkrystallen, KCl als Modellkörper, wurde mit Elektronengeschwindigkeit zwischen 500 u. 10000 V untersucht. Im Vgl. zu den Metallen zeigen die Sekundäremissionskennlinien eine verhältnismäßig hohen Ausbeutefaktor, der auch bei 10 kV noch nicht unter 1 sinkt. Längere oder starke Elektronenbestrahlung führt zur Abnahme der Sekundäremission, wahrscheinlich durch teilweise Absorption der Sekundärelektronen durch F-Zentren bzw. durch das koll. K-Metall, die sich aber durch Tempern beseitigen läßt. Bei größeren Intensitäten erfolgt jedoch eine nicht durch Tempern zu beseitigende Zerstörung des Gitters. Es wird auch eine Absorption der Sekundärelektronen durch vorübergehend im Gitter lichtelektr. oder durch Elektronenstoß ausgelöste Leitungselektronen beobachtet. Weiter wurde gefunden, daß eine Aufdampfschicht von ca. 1—5 µm bei Elektronengeschwindigkeiten von 5 u. 10 kV für Sekundärelektronen noch durchsichtig ist. Aus der hohen Sekundäremissionsausbeute, bes. bei hohen Primärgeschwindigkeiten, wird geschlossen, daß im Gegensatz zu Metallen die Sekundärelektronen im Isolator auf verhältnismäßig große Strecken frei beweglich sind. (Z. Physik 122. 137—62. 1944.) 286.165

**Robert L. Sproull**, *Eine Untersuchung der kurzzeitigen Thermoionenemission von Oxydkathoden*. Zur Messung des Abfalls der gesätt. therm. Elektronenemission von Oxydkathoden als Funktion der Zeit in Zeiträumen von 0,2—300 µSek. wurden Vakuumröhren besonderer Bauart entwickelt. Bei gleichzeitiger Anlegung einer Anodenspannung an die Versuchsdiode wächst die therm. Emission auf einen Anfangswert an u. fällt danach auf einen stetigen Wert von  $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{15}$  des Anfangswertes. Die Größe des Abfalles ist proportional der Stromstärke. Der Abfall benötigt 20 µSek. bei 1200° K u. ca. 500 µSek. bei 900° K. Der Anfangsstrom erfordert eine etwas größere Anodenspannung als der stetige Wert. Der Grad des Abfalls ist unabhängig von der Dicke der Kathodenschicht in den Grenzen 1—30 mg Oxyd je ccm. Für den Abfallprozeß wird eine Hypothese der elektrolyt. Leitung aufgestellt. Die beobachtete Zeitfunktion des Stromes stimmt mit dieser Theorie überein. Der auf dieser theoret. Basis betrachtete Stromabfall führt zu dem Schluß, daß in einem einzelnen Ba- oder Sr-Krystall vom gesamten Leitungsstrom 0,05—0,5 Ionen sind. Die mögliche Verb. des Abfalls mit anderen Effekten, bes. dem „FOURIER-Effekt“ (Schrotoeffekt) wird aufgezeigt. (Physic. Rev. [2] 67. 166—78. 1/15. 3. 1945.) 417.165

**Erich Marx**, *Der Einfluß polarisierten Lichtes auf den Abfall des Grenzpotentials gemäß dem Einsteinschen Gesetz bei gleichzeitigem Einfall von Licht verschiedener Wellenlängen*. Vf. hat erneut den bereits früher untersuchten Effekt geprüft, wonach das Potential einer isolierten Metallelektrode bei Einfall von Licht zweier verschied. Wellenlängen nicht



nur von der kürzeren Wellenlänge definiert, sondern auch von der längeren mitbestimmt wird. Letztere setzt das Potential herab, was durch eine Erweiterung des EINSTEINschen Gesetzes in dem Sinne gedeutet wird, daß hier die durch die Photonen geringerer Energie erzeugte Raumladung eine Rolle spielt. Vf. kann zeigen, daß diese Erklärung der Erscheinung sowohl bei Einfall polarisierten als auch unpolarisierten Lichtes zutrifft. Ferner erwies sich, daß der Effekt stärker durch die Intensitätsverhältnisse beider opt. Komponenten bestimmt wird als durch die Frequenzverhältnisse. (Physic. Rev. [2] 69. 523—29. 1/15. 5. 1946. Troy, N. Y., Rensselaer Polytechnic. Inst.) 251.165

Vincent P. Jacobsmeyer, *Untersuchung über den Oberflächenphotoeffekt von metallischen Filmen unter dem Einfluß starker elektrostatischer Felder*. Die Unterss. waren ein Vorversuch zur GUTH-MULLIN-Theorie über das photoelektr. Analogon des SCHOTTKY-Effektes. Die Änderung des photoelektr. Stromes mit starken Feldstärken (mindestens bis zu  $1,4 \cdot 10^5$  Volt/cm) wurde in Abhängigkeit von der emittierenden Oberfläche u. von verschied. geometr. Kathoden-Anodenanordnungen beobachtet. Die emittierenden Flächen waren Pt- u. Bi-Filme; die Bi-Filme von ca. 500—900 Atomschichten Dicke wurden durch Aufdampfen bei Raumtemp. im Hochvakuum auf eine vorbereitete Pt-Oberfläche hergestellt. Die photoelektr. Ströme aus 16 Messungen schwanken um eine feste Bezugs-SCHOTTKY-Linie. Die gemessenen Maxima u. Minima der Kurven wurden verglichen mit den Ergebnissen aus entsprechenden Unterss. von SEIFERT u. PHIPPS, u. den theoret. Ableitungen von GUTH u. MULLIN. Eine reelle Änderung des photoelektr. Stromes durch ein elektr. Feld gilt als erwiesen u. zeigt den vorhergesagten period. Charakter auf. (Physic. Rev. [2] 69. 50. 1/15. 1. 1946. St. Louis, Univ.) 313.165

J. S. Preston, *Über Ermüdung in Selen-Sperrschichtphotozellen*. (Vgl. C. 1945. II. 343.) Ermüdung besteht in einem Absinken der Stromausbeute bei konstanter Belichtung, wenn die Zelle längere Zeit verdunkelt war; bei erneutem Verdunkeln erholt sie sich wieder. Hier wurde an techn. Zellen nur dann Ermüdung (bis 25% in einigen Min.) beobachtet, wenn sie mit Licht einer Wellenlänge  $\lambda > 0,64 \mu$  bestrahlt wurden, bei kürzeren Wellenlängen dagegen prakt. nicht; beide Effekte waren voneinander unabhängig. Der Photostrom betrug etwa  $1 \mu$ Amp, aber auch bei  $50 \mu$ Amp wurden dieselben Beobachtungen gemacht. Das verschied. Verh. der Zellen in den beiden Spektralgebieten hängt wahrscheinlich mit den opt. Eigg. des Se zusammen, das für  $\lambda > 0,64 \mu$  ziemlich durchlässig, für  $\lambda < 0,60 \mu$  aber prakt. undurchlässig ist. Der Photoeffekt findet in verschied. Tiefen der Schicht statt, die Verss. bestätigten die Erwartung, daß bei photoelektr. Wrkg. durch opt. Absorption in tiefen Schichten die Ermüdung größer ist als bei einer solchen an der Oberfläche. (Nature [London] 153. 680—81. 3/6. 1944. Teddington, Nat. Physic. Lab., Light Div.) 235.165

N. D. Morguliss, *Optische und photoelektrische Eigenschaften von Antimon-Cäsium-Kathoden*. Wird die Photoschicht der Kathode einer Photozelle von der der Anode abgewandten Seite mit Licht bestimmter Wellenlänge bestrahlt, so tritt nach theoret. Überlegung bei einer bestimmten Dicke der Schicht ein Maximum des Photostroms auf. Diese Dicke hängt nur ab von dem Absorptionskoeff. ( $\sigma$ ) der Photoschicht für angeregte Photoelektronen u. von der benutzten Wellenlänge ( $\mu$ ). Diesen Umstand benutzte Vf., um an einer keilförmigen Sb-Cs-Kathode durch Messung der Lichtdurchlässigkeit u. der Intensität des Photostroms als Funktion der Dicke  $\sigma$  u.  $\mu$  (für Licht von 420—630  $m\mu$ ) zu bestimmen. Beide Werte sind von der Größenordnung  $10^{-5}$  u. nehmen mit abnehmender Wellenlänge zu. — Ferner wurde der Photostrom bei Bestrahlung von der Anodenseite her aufgenommen. Sein Verlauf sowie der der Durchlässigkeit zeigen jedoch, im Gegensatz zum Photostrom, bei rückwärtiger Bestrahlung noch zu klärende Abweichungen vom theoret. Verlauf. Jedoch beweist die asymptot. Annäherung der beiden Stromintensitäten bei abnehmender Dicke, daß die Photoelektronen in Richtung der Einstrahlung u. entgegengesetzt zurück gleichmäßig emittiert werden. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52. 675—78. 20/6. 1946. Kiew, Physikal. Inst. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) 270.165

Felix Ehrenhaft, *Einpolige magnetische Ladungen (Pole)*. Zur Erklärung photo-phoret. u. ähnlicher Erscheinungen ist jetzt COTTON (Ann. Physique [11] 20. [1945.] 228 u. 557; C. 1946. I. 301) auch zu der Annahme einpoliger magnet. Ladungen gekommen, die nach Ansicht des Vf. in das jetzige Gebäude der theoret. Physik durchaus passen u. zu Weiterungen bei den Elementarteilchen führen können. (Physic. Rev. [2] 70. 114—15. 1/15. 7. 1946. New York City.) 319.167

Felix Ehrenhaft, *Die Messung einzelner magnetischer Ladungen und des elektrischen Feldes um den Permanentmagneten*. Es wurde im mkr. Dunkelfeld beobachtet, daß in einem Kondensator mit einem horizontalen magnet. Feld zwischen den Elektroden, gebildet

von einem Alnico-5-Permanentmagneten, Prüfkörper verschied. Substanzen entweder senkrecht fallen ohne Ablenkung in Gasen oder aber mit verschied. meßbaren Winkeln nach einer der Kondensatorplatten abgelenkt werden, wenn ihr Weg die Mittellinie kreuzt. Es kann dadurch die Ladung jedes einzelnen winzigen Teilchens bestimmt werden. Bei Anwendung eines horizontalen, inhomogenen, axialsymm. Feldes wurde beobachtet, daß die Kraft der Ladung die der Polarisation übersteigt, so daß selbst diamagnet. Teilchen (z. B. Sb, Cu, C) sich entlang der Kraftlinien bewegen. Körper, die zugleich elektr. u. magnet. Ladung tragen, bewegen sich auf einer Spirale. Der Beobachtungsbereich wird elektrostatisch abgeschirmt. Das elektr. Feld wird durch den permanenten Magneten erzeugt. Elektrizität u. Magnetismus sind verschied. Formen ein u. desselben Phänomens. (Physic. Rev. [2] 67. 201—02. 1/15. 3. 1945.) 417.167

Felix Ehrenhaft, *Rotationsbewegungen der Materie in den homogenen Feldern von Magneten und von Strahlung*. Zur Erklärung der spiralförmigen Bewegungen elektr. geladener Teilchen in einem Magnetfeld sind die bisherigen theoret. Beziehungen nicht ausreichend. Der empir. Befund fordert die Einführung einer neuen Kraft, die in der Lage ist, die Materie zu veranlassen, sich mit einer  $10^{10}$  mal langsameren Geschwindigkeit als Licht in Spiralbahnen zu bewegen. (Physic. Rev. [2] 70. 119. 1/15. 7. 1946. New York City.) 319.167

Carl E. Nielsen, *Ein magnetisches Feld mit geringer axialer Änderung*. Die Magnetfelder von WILSON-Nebelkammern sollen sich im allg. in radialer Richtung wenig ändern. Bei der Momentmessung langsamer Elektronen tritt die Zusatzforderung geringer Änderungen in axialer Richtung. Eisenringe innerhalb des Solenoids u. Eisenstreifen außerhalb der Spule in Richtung der Achse lösen diese Aufgabe. In einem zylindr. Raum (10 cm  $\varnothing$ , 20 cm lang) konnte eine Feldinhomogenität kleiner als 2% bei einer Feldstärke von 1300 Oe erreicht werden. (Physic. Rev. [2] 70. 450. 1/15. 9. 1946. Berkeley, Calif., Univ. of California.) 319.167

D. L. Webster, *Kraftwirkungen auf ferromagnetische Stoffe, durch welche sich Elektronen bewegen*. Im Anschluß an die Ergebnisse WASSMERS (C. 1946. I. 433) zeigt Vf., daß eine direkte Übertragung der Ergebnisse auf Leitungselektronen zu Widersprüchen mit der Erfahrung führt. Er zeigt, daß diese Schwierigkeiten zu beheben sind, wenn man die Kraftwirkg. auf die Leitungselektronen u. auf die magnetisierenden Elektronen aufteilt. (Physic. Rev. [2] 70. 446—447. 1/15. 9. 1946. Stanford Univ.) 319.167

Charles Kittel, *Theorie der Dispersion der magnetischen Permeabilität in ferromagnetischen Werkstoffen bei Mikrowellenfrequenzen*. Durch Unters. der Bewegungsgleichung einer BLOCH-Wand zwischen den Elementarbereichen unter dem Einfl. magnet. Felder verschied. Frequenzen kommt Vf. zu einer Erklärung der Tatsache, daß die Gleichstrompermeabilität von Fe u. Ni von etwa 100 mit wachsender Frequenz erst im Mikrowellenbereich nennenswert auf die Ultrarotpermeabilität von etwa 1 abfällt. Eine Betrachtung der Definition der Hochfrequenzpermeabilität zeigt, daß eine natürliche Definition zu komplexen Werten führt. Die Theorien der ferromagnet. Resonanz u. die BECKERSche Theorie der Wirbelstromdämpfung werden krit. betrachtet u. neue klarstellende Experimente angeregt. (Physic. Rev. [2] 70. 281—90. 1/15. 9. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronics.) 319.167

F. Bloch, R. L. Condit und H. H. Staub, *Neutronenpolarisation und ferromagnetische Sättigung*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (C. 1945. II. 941) wird die Intensitätsänderung  $\Delta J/J$  eines Neutronenstrahls beim Durchgang durch magnetisierte Eisenstücke zu höheren Magnetisierungen des Eisens hin verfolgt, u. zwar für zwei Proben 1,9 u. 3,8 cm lang. Die Intensitätsänderung mit der Magnetisierung läßt sich mit einer von HALPERN u. HOLSTEIN (C. 1942. I. 157) angegebenen Formel beschreiben, wenn man geeignete Werte für die Größen  $p$  (Querschnittsänderung durch magnet. Streuung) n.  $\lambda$  (zusammenhängend mit den Abmessungen der Blockstruktur des Eisens) annimmt. Daß diese beiden Größen in den beiden untersuchten Fällen verschieden anzunehmen sind, könnte mit einer Geschwindigkeitsänderung der Neutronen beim Durchgang durch Eisen zusammenhängen. Bei der dickeren Probe ermittelt man aus der höchsten Intensitätsänderung des Neutronenstrahls einen Polarisationsgrad von 60% (Physic. Rev. [2] 70. 972—73. 1/15. 12. 1946. Stanford, Calif., Univ., Dep. of Physics.) 319.167

H. Ekstein, *Die Kraftwirkung auf ein elektrisch leitendes Rohr, das sich durch ein Magnetfeld bewegt*. Es wird die magnet. Kraftwirkg. berechnet, die auf ein dünnes elektr. leitendes Rohr ausgeübt wird, das sich durch ein zylindersymm. stationäres Magnetfeld in Richtung seiner Achse bewegt. (Physic. Rev. [2] 70. 450. 1/15. 9. 1946. Chicago, Armour Res. Foundation.) 319.167

Clifford E. Swartz, *Elektrolytenbewegung in magnetischen Feldern*. Die Unters. der Rotation gewisser Elektrolyten ( $\text{FeCl}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SnCl}_4$ ) zwischen u. in Verb. mit Magnetpolen führte zu dem Ergebnis, daß eine chem. Rk. die Ursache ist. Die Rotation kann durch das Vorhandensein von Potentialdifferenzen innerhalb der Lsg. erklärt werden, die auf die Anwesenheit des Metalls zurückzuführen sind. (Physic. Rev. [2] 67. 201. 1/15. 3. 1945.) 417.167

E. M. Purcell, R. V. Pound und N. Bloembergen, *Kernmagnetische Resonanzabsorption in Wasserstoffgas*. (Vgl. Phys. Rev. [2] 69. [1946.] 37; C. 1946. I 427.) Es wurde eine sehr scharfe Resonanzlinie bei 29,1 MHz beobachtet, deren Breite bei 0,25 Gauß über den Druckbereich von 10 bis 30 at konstant war u. die als obere Grenze angesehen wird. Die Linienintensität ist dem Gasdruck proportional. Die Empfindlichkeit der App. war derart, daß bei 10 at das beobachtete Signal 15 mal über dem Geräuschuntergrund lag. Es wurde die therm. Relaxation durch Beginn der Sättigung bei Erhöhung der Hochfrequenzspannung beobachtet u. gefunden, daß die Relaxationszeit dem Gasdruck proportional ist. Bei 10 at beträgt sie etwa  $10^{-2}$  sec. (Physic. Rev. [2] 70. 986—98. 1/15. 12. 1946. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) 286.167

E. M. Purcell, N. Bloembergen und R. V. Pound, *Resonanzabsorption durch magnetische Kernmomente in einem  $\text{CaF}_2$ -Einkristall*. (Vgl. vorst. Ref. u. Phys. Rev. [2] 69. [1946.] 37; C. 1946. I. 427.) An einem zylindr. geschnittenen Kristall von 6 mm Durchmesser u. 15 mm Länge, dessen Achse mit der [110]-Richtung übereinstimmte u. der in der Hochfrequenzpule senkrecht zum äußeren Feld rotieren konnte, wurde bei 29,1 MHz mit einer Modulationsmeth. Resonanz beobachtet. Die Gitterrelaxationszeit beträgt etwa 5 Sek. u. ist von der Kristallorientierung unabhängig. (Physic. Rev. [2] 70. 988. 1/15. 12. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Univ.) 286.167

H. J. Williams, *Bittersche Streifensysteme auf Eisen-Silicium-Kristallen*. Bei Einkristallen einer 3,8%ig. Fe-Si-Legierung werden auf den Netzebenen (100), (110) u. (211) neue BITTERSche Streifensysteme nach Aufschwemmung mit koll. Magnetit gefunden, die sich mit der magnetisierenden Feldstärke ändern. Die Streifensysteme sind in allen drei Fällen voneinander versch. eden u. nur nach sorgfältiger elektrolyt. Polierung vorhanden. (Physic. Rev. [2] 70. 106. 1/15. 7. 1946. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) 319.167

H. Kubli, *Die Dissoziation von Schwefelwasserstoff*. Es wird eine Best. der beiden Dissoziationskonstanten des  $\text{H}_2\text{S}$  auf potentiometr. Grundlage beschrieben. Die Messungen wurden mit einer Glaselektrode durchgeführt, die über den ganzen Aciditätsbereich mit entsprechenden Puffern geeicht worden war. Auf diese Weise ließ sich die Reduktionswrkg. des  $\text{H}_2\text{S}$  ausschalten. Mit Hilfe dieser geeichten Glaselektrode wurden die Aciditäten von  $\text{Na}_2\text{S}$ - u.  $\text{NaHS}$ -Lsgg. in einem Konzentrationsbereich von 0,04—0,08 mol. gemessen u. diese Lsgg. mit 0,5233n HCl bei 20° C potentiometr. titriert. Vf. erhielt für die Dissoziationskonstanten des  $\text{H}_2\text{S}$  unter Einführung der Aktivitätskoeffizienten der reagierenden Ionen nach den Tabellen von KIELLAND (C. 1937. II. 3865) folgende neue Werte:  $K_1 = 0,873 \times 10^{-7}$ ;  $pK_1 = 7,059$ ;  $K_2 = 0,363 \times 10^{-12}$ ;  $pK_2 = 12,44$  bei 20° C. (Helv. chim. Acta 29. 1962—73. 2/12. 1946. Zürich, Eidgen. TH, Labor. für anorg. Chem.) 258.169

S. Jaques, *Die Silberchloridelektrode und die Löslichkeit von Silberchlorid in Salzsäurelösungen*. Es werden die EK. der Kette  $\text{H}_2 / \text{HCl} / \text{AgCl} / \text{Ag}$  bei 20° für die mol. Konz. 4, 7 u. 10 für HCl gemessen u. die Aktivitätskoeffizienten auf 1<sup>00</sup> genau bestimmt. Die Messungen stimmen mit denen anderer Autoren gut überein. Die Löslichkeitskurve wurde bei 20° für 0,6—13 mol. HCl-Konz. bestimmt. (Helv. chim. Acta 29. 1041—47. 1/8. 1946. Paris, Sorbonne, Lab. d'Enseignement de Physique; Lausanne, Univ., Labor. de Chimie-Physique.) 286.171

Cl. Charmerant und R. Paris, *Über die Elektrolyse von Metallchloriden in Methylalkohol und Äthylalkohol*. Elektrolysen von Metallchloriden in alkoh. Medien mit „Alkoholelektroden“ ergaben die Bldg. von Alkoholaten von Mg, Zn, Ni u. Co unter Entw. von  $\text{H}_2$  an der Kathode, während an der Anode Säure u. Aldehyd, unter gewissen Umständen auch Chlor auftraten. Bestimmt wurden die Polarisationsspannungen von Oxy Säuren einerseits u. HCl in alkoh. Lsg. andererseits. Der Mechanismus der Rkk. läßt sich zwanglos nach der Theorie von JOLIBOIS erklären, wenn man als Primärrk. die Entladung der Ionen des Lösungsm. annimmt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 13. 203. März/April 1946.) 110.172

Lawrence B. Robinson, *Eine vorgeschlagene Deutung des Zeta-Potentials*. Vf. bedient sich einer modifizierten GURNEY-FOWLER- (Metallelektrodenpotential) u. DOLE-Meth.



(Glaselektrodenpotential). Nach Ableitung der Formeln zur Berechnung des Zeta-Potentials kommt Vf. zu dem Resultat, daß die DE. für die elektr. Doppelschicht nur 0,6 des Wertes für reines W. beträgt. Experimentelle Nachprüfung ist möglich durch Best. der Ionenzahl in der Oberfläche aus Oberflächenleitungsmessungen. Ein Beweis für die Theorie wäre erbracht, wenn die auf diese Weise errechnete Ionenanzahl ca. 5 mal größer ist als die aus dem HELMHOLTZ-PERRIN-Zeta-Potential gewonnene. (J. chem. Physics 14. 721—24. Dez. 1946. Washington, D. C., Harvard Univ., Dep. of Physics.) 276.173

Robert Beringer, *Die Absorption elektromagnetischer Wellen des  $\frac{1}{2}$  cm-Bereichs in Sauerstoff*. Vf. hat die Absorption von elektromagnet. Wellen im Wellenlängenbereich um  $\frac{1}{2}$  cm für O<sub>2</sub> u. ein O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Gemisch als Funktion des Gasdrucks gemessen. Die Hauptbestandteile der genau beschriebenen App. sind: ein Klystron oscillator, Krystall-Frequenz-Verstärker, Wellenführungsbahn der Absorption u. ein Krystalldetektor. Der Absorptionskoeff. wurde indirekt durch Längenmessung ermittelt. Die gemessenen Werte stimmen überein mit den von VAN VLECK theoret. berechneten. Dies trifft zu sowohl für absol. Werte der Absorption (Druck = 76 cm Hg) als auch für die Abhängigkeit von dem Gasdruck. Die Wellenlängen (Genauigkeit  $\pm 0,002$  cm) schwanken zwischen 0,481 cm u. 0,612 cm, die Temp. zwischen 22 u. 30°, die N<sub>2</sub>-Anteile zwischen 0% u. 80%. (Physic. Rev. [2] 70. 53—57. 1/15. 7. 1946. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Radiation Labor.) 333.176

#### A<sub>1</sub>. Grenzschiehtforschung. Kolloidchemie.

S. Bateson und A. J. Bachmeier, *Thermisch aufgedampfte Antireflexionsfilme*. (Vgl. BANNON u. CURNOW, C. 1948. II. 276.) Es werden techn. Erfahrungen bei der Herst. von MgF<sub>2</sub>-Filmen auf Glasoberflächen mitgeteilt. Filme, die in einem Luftofen bei 375—390° „gebacken“ wurden, sind weniger hart als im Vakuum gebackene Filme. Die Härte des Filmes wird ferner durch die Art der Entgasung des Fluorids vor dem Aufdampfen u. durch seine Herkunft beeinflusst, dagegen nicht durch die Länge der Backzeit. In einem gut entgastem Syst. kann das Glas sogar unmittelbar nach Erreichen der Arbeitstemp. von 250—300° überzogen werden. Eine gemeinsame Erklärung dieser Beobachtungen ergibt sich aus folgendem: Weiche Überzüge, d. h. schlechte Adhäsion auf dem Glas, werden erhalten, wenn zunächst eine Unterschicht von „langsamem Fluorid“ abgeschieden wird, wobei durch diesen Ausdruck eine Verzögerung der Fluoridmoll. im Molekülstrahl (z. B. durch Zusammenstöße oder Energieabsorption oder Verdampfung bei tiefen Temp.) verstanden werden soll. Verschied. Schwierigkeiten beim zweiseitigen Aufdampfen von Filmen auf opt. Gegenstände lassen sich hiermit ebenfalls erklären. Beim Aufdampfen der 1. Schicht können bereits Fluoridmoll. nach mehrfachem Zusammenstoß u. damit stark verlangsamt auf die Rückseite des Glases gelangen, so daß beim Bedampfen der Rückseite eine weiche Schicht erhalten wird. Die Maßnahmen zur Vermeidung dieses Umstandes werden besprochen. Ebenso wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, die Bldg. von MgO bei der Herst. des MgF<sub>2</sub> peinlich zu vermeiden. (Nature [London] 158. 133 bis 134. 27/7. 1946. Oshawa, Ont., Duplate Canada Ltd., Res. Labor.) 254.198

J. W. Beams, *Sedimentationsausgleich durch Elektrophorese in hohen Zentrifugalfeldern*. Beschreibung einer Zentrifuge mit Sedimentationsausgleich durch Elektrophorese. Die sektorförmige Zentrifugenzone hat Quarzkrystalle als Fenster für opt. Beobachtungen u. Spezialelektroden, die Stromdurchgang durch die Zelle in annähernd radialer Richtung gestatten. Besondere Vorsichtsmaßnahmen sind für eine möglichst gute Wärmeableitung von der Zelle getroffen. Die angewendeten Zentrifugalfelder betragen 2,0 — 2,5 · 10<sup>5</sup> g. (Physic. Rev. [2] 69. 546. 1/15. 5. 1946. Virginia, Univ.) 300.200

Elizabeth F. Tuller und Lawrence P. Eblin, *Bemerkung über die Beziehungen zwischen Dialysedauer und der Burton-Bishopschen Regel*. Am Beispiel eines weitgehend gereinigten Eisenhydroxydsols nach SORUM wird auf die Schwierigkeiten hingewiesen, eine quantitative Beziehung zwischen der Dialysierdauer u. dem Koagulationswert des Sols durch Elektrolyte in Abhängigkeit von der Solkonz. (Regel von BURTON u. BISHOP, vgl. C. 1920. II. 693) nachzuweisen; auch 2 gleich lange dialysierte Sole zeigen nicht immer genau gleiches Verh. bei der Elektrolytkoagulation. (J. physic. Chem. 49. 9. Jan. 1945 Athens, Ohio, Univ.) 116.202

Gilbert D. Miles, Leo Shedlovsky und John Ross, *Schaumentwässerung*. Vff. untersuchen die Fließcharakteristiken beim Durchströmen von Fl. durch einen Schaum von relativ einheitlicher Blasengröße u. Flüssigkeitskonz. mit einer während der Messungen ausreichenden Stabilität. Sie bestimmen dabei die Durchflußgeschwindigkeit als Funktion der in dem Schaum zurückgehaltenen Flüssigkeitsmenge, für die folgende empir. Gleichung gilt:  $y = \alpha x^n$ . Dabei bedeuten:  $y$  = die Durchflußgeschwindigkeit der Fl.

durch den Schaum (ccm/Min.),  $x$  = das Vol. der Fl. im Schaum (ccm),  $\alpha$  u.  $n$  sind Konstanten. Ferner werden die Entwässerungsgeschwindigkeiten für diese Schäume gemessen. Diese können durch eine vereinfachte Näherungsgleichung, ähnlich der für die Strömungsgeschwindigkeit von Fll. in vertikalen Capillaren, ausgedrückt werden. Schließlich untersuchen Vff. den Einfl. verschied. Effekte auf obgenannte Größen, wie Variation der Temp., Viscosität u. Blasengröße, die die Fließgeschg. stark beeinflussen: die Durchflußgeschwindigkeit verringert sich sowohl bei größer werdender Viscosität als auch bei kleinerer Blasengröße. (J. phys. Chem. 49, 93—107. März 1945. Jersey City. N. J., Colgate-Palmolive-Peet Co.) 311.204

William D. Harkins und George Jura, *Der Abfall ( $\pi$ ) der freien Oberflächenenergie ( $\gamma$ ) als Grundlage für die Entwicklung einer Gleichung für die Adsorptionsisotherme sowie die Existenz zweier kondensierter Phasen in Filmen auf festen Stoffen.* Auf Grund der Unters. der Adsorptionsisothermen an über 200 festen Körpern u. der Annahme, daß die Adsorption an festen Körpern einem allg. Adsorptionsgesetz an fl. u. festen Körpern folgt, sowie der Voraussetzung, daß für die Ausbreitung des unlösl. Films auf der Oberfläche die freie Oberflächenenergie die maßgebende Größe ist, werden zwei einfache äquivalente Ausdrücke aufgestellt. Der Gleichung für die Filmdruck—Oberflächen-Beziehung wird ein gleichwertiger Ausdruck mit der Fugazität (bzw. Druck) u. dem Vol. (bzw. der M.) gegenübergestellt. (J. chem. Physics 12, 112—13. März 1944. Chicago, Univ.) 205.207

George Jura und William D. Harkins, *Gleichungen für die Druck ( $\pi$ )-Flächen ( $\sigma$ )-Beziehungen (Isothermen) von flüssigen monomolekularen Schichten und Zwischenphasen auf Wasser.* (Vgl. vorst. Ref.) Da die Ausdrücke für die Kompressibilität für die monomol. Schichten viel einfacher sind als die Ausdrücke für die Filmdrucke, werden erstere zur Erlangung einer Beziehung für den Druck integriert. Die erhaltenen Beziehungen sind lediglich empirischer Natur. (J. chem. Physics 12, 113—14. März 1944. Chicago, Univ.) 205.207

George Jura und William D. Harkins, *Die Existenz der flüssigen Phase und der Zwischenphase in Filmen auf festen Stoffen.* (Vgl. vorst. Ref.) In der vorliegenden Mitt. wird gezeigt, daß die für unlösl. monomol. Schichten auf W. abgeleiteten Gleichungen für gewisse, auf den Oberflächen nichtporöser sowie auch poröser fester Körper adsorbierten Filme ebenfalls Gültigkeit besitzen. Dies wird am speziellen Fall der Adsorptionsisothermen von *Butan* an festen Katalysatoren erwiesen. Eine Umwandlung zweiter Ordnung zwischen zwei Phasen wird nachgewiesen. (J. chem. Physics 12, 114. März 1944. Chicago, Univ.) 205.207

Hans M. Cassel, *Kondensation und Übersättigung adsorbierter Phasen.* Bei der Ableitung der Adsorptionsisotherme nach LANGMUIR ist die gegenseitige Beeinflussung der adsorbierten Atome vernachlässigt, woraus sich diverse Schwierigkeiten ergeben. Wird die gegenseitige Anziehung der Atome berücksichtigt, so ist daraus Haufenbildg. u. Phasenumwandlung ableitbar. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Hystereseeerscheinungen bei der Capillarkondensation eine Übersättigungserscheinung darstellen. (J. chem. Physics 12, 115—16. März 1944. Chicago, Dearborn Chemical Co.) 205.207

R. S. Burdon, *Surface Tension and the Spreading of Liquids.* London: Cambridge Univ. Press. 1940. (X + 85 S.) § 1.75.

Stig Claesson, *Studies on Adsorption and Adsorption with Special Reference to Homologous Series.* Stockholm: Almqvist & Wiksells Boktryckeri. 1946. (133 S.)

## D. Organische Chemie.

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

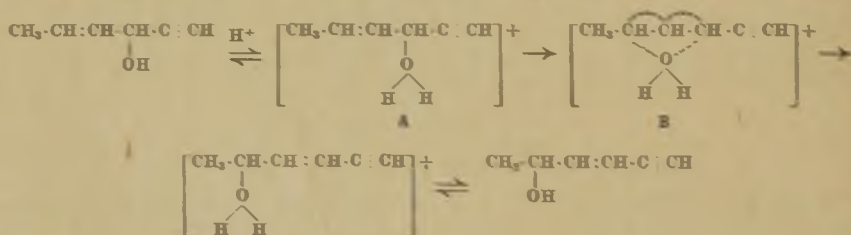
Paul J. Flory, *Statistische Mechanik linearer Assoziationsgleichgewichte.* Entgegnung auf eine Arbeit von TOBOLSKY u. BLATZ (J. chem. Physics 13, [1945.] 379). Vff. weist nach, daß die von ihm früher (J. chem. Physics 12, [1944.] 425) abgeleiteten allg. thermodynam. Funktionen auch auf reversible Assoziationen von Fll., wie Alkoholen u. ihren Lsgg., in nichtassoziierenden Lösungsmitteln angewendet werden können. (J. chem. Physics 14, 49—50. Jan. 1946. Akron, O., Goodyear Tire and Rubber Co.) 102.400

Ernest A. Braude und E. R. H. Jones, *Die Kinetik anionotroper Umlagerungen.* I. Mitt. *Die Umlagerung von Propenyläthylcarbinol.* Zur Entscheidung der Frage, ob die von JONES u. McCOMBIE (vgl. C. 1945. I. 273) entdeckte, durch Säure katalysierte Umlagerung von Propenyläthylcarbinol (I,  $C_6H_6O$ ,  $Kp. 46$  82°,  $n_D^{20} = 1,4647$ ,  $E_{1cm}^{1\%}$  (2235 Å) = < 2) in Hexen-(3)-in-(5)-ol-(2) (II) nach einem intramol. anionotropen (hier oxotropen) Chemismus  $X-A \cdot B:C \rightleftharpoons A^+ \cdot B:C + X^- \rightleftharpoons A:B \cdot C^+ + X^- \rightleftharpoons A:B \cdot C - X$ .



(vgl. BURTON u. INGOLD. J. chem. Soc. [London] 1928. 904) oder nach dem homöopolaren Chemismus gemäß nebenst. Gleichung verläuft, wird die Geschwindigkeit der Umlagerung spektrophotometr. gemessen unter Ausnutzung des großen

Unterschieds der UV-Absorption bei isolierten u. bei konjugierten Vinylacetylsystemen. Die Umlagerungen werden ausschließlich in 20%ig. A. durchgeführt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird gemessen: a) bei verschied. Konz. von I zwischen 0,0219 bis 0,402 mol/Liter bei konstanter Säurekonz. von 0,4 bzw. 2 Mol/Liter bei 30,0°; b) bei konstanter Konz. von I (0,0729 Mol/Liter) u.: b<sub>1</sub>) verschied. Säurekonz. von 0,012 bis 0,4 Mol/Liter HCl in Ggw. von 0,04 Mol/Liter KCl bzw. 0,02—4 Mol/Liter HCl oder 0,02—2 Mol/Liter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ohne Salz bei 30,0°, b<sub>2</sub>) in Ggw. von verschied. konz. Puffer-substanzen (0,1—1,0 Mol Essigsäure + Na-Acetat) u. 0,1—1,0 Mol Essigsäure bzw. 0,1—1,0 Mol H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> bei 60°, b<sub>3</sub>) in Ggw. von 1 Mol schwacher Säuren (KHSO<sub>4</sub>, Oxalsäure, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Chloressigsäure, Weinsäure, Citronensäure, HCO<sub>2</sub>H, Essigsäure) bei 30,0°, b<sub>4</sub>) in Ggw. von 0,1—1,0 Mol HCl bzw. 1 Mol H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> oder 1 Mol Essigsäure mit Zusatz steigender Mengen (0,4—2 Mol) verschied. Salze (KCl, KBr, LiCl, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, BaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>) bei 30,0°, b<sub>5</sub>) bei verschied. Temp. (30—60°) in Ggw. von 0,1—4,0 Mol HCl bzw. 0,2 Mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder 1 Mol H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> bzw. 1 mol Essigsäure. Die Messung der Extinktionskoeffizienten mittels Quarzspektrographen gestattet die Best. der Geschwindigkeitskonstante nach  $k = (2 \cdot 3/r) \log d/(a-r)$  mit einem Maximalfehler von  $\pm 0,5-3\%$  im Bereich  $r = (0,15-0,85) a$ . Für a wird der gemessene Mittelwert  $E_{1\text{cm}}^{1\%}(2235 \text{ \AA}) = 1300 \pm 0,5 (t-30)$  für vollständig umgelagertes I eingesetzt. Die Umlagerung entspricht einer Rk. 1. Ordnung,  $k$  ist unabhängig von der Anfangskonz. von I im Bereich  $c = 0,02-0,15$  Mol/Liter, u. das Reaktionsprod. war ausschließlich II (a).  $k$  ist streng proportional der stöchiometr. Säurekonz. bis  $c = 0,1$  Mol/Liter u. bei höherer Säurekonz. proportional der HAMMETT'schen Säurefunktion (b<sub>1</sub> vgl. HAMMETT u. PAUL, J. Amer. chem. Soc. 56. [1936.] 827) u. ist unabhängig von der Pufferkonz. bei konstanter H<sup>+</sup>-Konz. (b<sub>2</sub>). Der bei konstanten Konz. schwacher Säuren gefundene Wert  $\log k = 0,58 \log K_A + 2,05$  ( $K_A$  = thermodynam. Dissoziationskonstante) kommt dem theoret. Wert für spezif. H<sup>+</sup>-Katalyse sehr nahe (b<sub>3</sub>). Der Salzeffekt zeigt eine grobe Parallelität zum Aktivitätskoeff. der Salze in wss. Lsg. dividiert durch die angewendete mol. Konz. (b<sub>4</sub>). Die im Bereich von 0—60° gemessenen Werte für  $k$  gehören der ARRHENIUS-Gleichung für Aktivierungsenergie. Die abgeleiteten Werte für diese schwankten von 19—24 ( $\pm 0,3$ ) kcal (b<sub>5</sub>). (+)-Propenyläthylcarbinol ( $[\alpha]_D^{20} = +45^\circ$ ) racemisiert sich vollständig bei der Umlagerung mit einer dieser nahezu gleichen Geschwindigkeit. Die Ergebnisse sprechen für oxotrope Umlagerung bei reiner H<sup>+</sup>-Katalyse. Da jedoch die wahre Aktivierungsenergie wesentlich höher ist als die experimentellen Werte, kann die die Geschwindigkeit bestimmende Stufe der Rk. weder die kovalente noch die ion. Trennung der C—O-Bindung einschließen. Es wird daher der Chemismus einer Trennung in ein Carbeniumion u. ein neutrales H<sub>2</sub>O-Mol unter der Einw. der H<sup>+</sup>-Ionen angenommen nach dem folgenden Schema, bei dem die Aktivierungsenergie gegenüber der Trennung in zwei geladene Teilchen herabgesetzt ist:

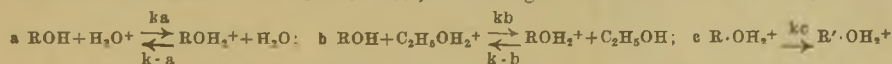


Als erster Schritt hat die Bldg. des Oxoniumions A zu gelten, dem die Wanderung der Doppelbindungselektronen mit gleichzeitiger Abtrennung der Hydroxylgruppe als H<sub>2</sub>O-Mol. über B als Zwischenstufe folgt. (J. chem. Soc. [London] 1944. 436—43. Sept. London. Imp. Coll. of Sci. and Technol.) 202.400

Ernest A. Braude, Die Kinetik anionotroper Umlagerungen. II. Mitt. Der Einfluss des Mediums auf die Oxotropie des Propenyläthylcarbinols. Die Bestimmung der isodielektischen Aktivierungsenergie. (I. vgl. vorst. Ref.). Die im vorst. Ref. mitgeteilte Unters. der Geschwindigkeit der durch Säure katalysierten Umlagerung von Propenyläthylcarbinol in Hexen-(3)in-(5)-al-(2) (I) wird ergänzt durch die Best. von  $k$  bei variierender A.-Konz.



von 20 bis 100 Vol.-% bei verschied. Temp. (30,0°, 40,0°, 50,0°, 60,0°) in Ggw. wechselnder Katalysatorkonz. (0,1, 0,4, 1 u. 4 mol. HCl, 0,2 mol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 mol. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1 mol. Essigsäure) bei durchgehend eingehaltener Carbinolkonz. von 0,0729 Mol/Liter. I war das einzige Reaktionsprod., wenig 2-Chlorhezen-(3)-in-(5) entstand bei Säurekonz. über 4 mol. HCl, etwas 2-Athoxyhezen-(3)-in-(5) bei hohen A.-Konzentrationen. Bei konstanter Säurekonz. fallen die *k*-Werte mit steigender A.-Konz. rasch ab bei gleichzeitig fallender Dielektrizitätskonstante (*D*) des H<sub>2</sub>O/A.-Gemisches. Erhöhung der A.-Konz. um 20% verändert den *k*-Wert bei starken Säuren angenähert um den Faktor 3, bei schwachen Säuren den Faktor 4. Die nahezu lineare Beziehung von *k* u. *D* wird sehr genau wiedergegeben durch  $\log k = mD + n$  (1) (*m* u. *n* sind Konstanten). Die Interpretation dieser Linearität von HÜCKEL (vgl. Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Leipzig 1931, S. 266) ist, da für biion. Reaktionsverlauf gültig, hier nicht anwendbar. Bei A.-Konz. über 80 Vol.-% gehen die *k*-Werte durch ein Minimum u. steigen dann erneut stark an. Mit steigender Säurekonz. verschiebt sich das Minimum nach der Seite fallender A.-Konzentration. Für den Anstieg der *k*-Werte bei hohen A.-Konz. wird die Äthoxoniumtheorie von GOLDSCHMIDT (vgl. Z. physik. Chem. 60, [1907.] 728; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 20, [1914.] 473) herangezogen. Die Frage, ob der Protonenübergang nach *a* bzw. *b* oder die Umlagerungsrk. *c*, die die Geschwindigkeit bestimmende Stufe der Gesamtreaktion ist, wird zugunsten von *c* entschieden, wobei



$k = kc [\text{R} \cdot \text{OH}_2^+] / [\text{R} \cdot \text{OH}]$ . Die lineare Abnahme von *k* bis zu 80 Vol.-% A. ist ein Effekt der *D*. Bei 85% Vol.-% A. wird der Anteil von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH<sub>2</sub><sup>+</sup> im Vgl. zu H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> beträchtlich. Die log *k*-A.-Konzentrationkurve besteht somit aus zwei Kurven, von denen die eine den Abfall von *k* mit fallender Säurefunktion (HAMMETT u. PAUL, J. Amer. chem. Soc. 56, [1934.] 827) u. fallender *D*, die andere den Anstieg von *k* mit wachsendem Verhältnis  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+] / [\text{H}_3\text{O}^+]$  darstellt. Aus dem Einfl. eines aus zwei Komponenten bestehenden Lösungsm. auf katalyt. Rkk. kann die isodielektrische Aktivierungsenergie *E*<sub>[D]</sub> (d. h. die Aktivierungsenergie für ein Medium mit temperaturveränderlicher *D*) abgeleitet werden, die einen besseren Ausgangspunkt zur Best. der wahren Aktivierungsenergie darstellt als die durch direkte Anwendung der ARRHENIUS-Gleichung erhaltenen Werte *E*<sub>exp</sub>. Diese schwanken mit der Zus. des Mediums u. der Katalysatorkonz. irregulär bis zu einem Betrage von 6 kcal, während die nach  $k_{T_1} = k$  antilog  $[(t_2 - t_1) - m/b]$  (wobei  $k_{T_1}$  = die Konstante bei der Temp. *t*<sub>2</sub> (für ein Medium, das bei *t*<sub>1</sub> die gleiche *D* aufweist, u. *m* [vgl. 1] bzw. *b* [vgl. WYMAN, J. Amer. chem. Soc. 53, [1931.] 3292] Konstanten sind) u. Anwendung der ARRHENIUS-Gleichung auf  $k_{T_1}$ , oder nach  $E_{[D]} = E_{exp} + 2 \cdot 3 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot m/b$  (*T*<sub>1</sub> u. *T*<sub>2</sub> = die Grenzen des Temperaturmeßbereichs) ermittelten Werte der isodielektr. Aktivierungsenergie konstant ( $\pm 1$  kcal) u. unabhängig von der Zus. des Lösungsm. sind u. 4–10 kcal über den Werten von *E*<sub>exp</sub> liegen. (J. chem. Soc. [London] 1944, 443–49. Sept.) 202.400

E. Herz, Studien zum Ramaneffekt. 151. Mitt. Benzolderivate. XXIII. (ortho-Derivate.) (XXII. vgl. C. 1944. II. 202.) Es wurden mit großer Dispersion die RAMAN-Spektren mit Depolarisationsgraden gemessen von *o*-Toluidin, *o*-Kresol, *o*-Fluortoluol, *o*-Xylol, *o*-Chlor-, *o*-Brom-, *o*-Jodtoluol, *o*-Chloranilin, *o*-Chlorphenol, *o*-Chlorfluorbenzol, *o*-Dichlorbenzol, *o*-Chlorbrombenzol, *o*-Anisidin, *o*-Oxyanisol, *o*-Dimethoxybenzol, *o*-Methoxymethylbenzol, *o*-Chlor-, *o*-Brom-, *o*-Jodanisol, *o*-Bromphenol, *o*-Dibrombenzol. Die Spektren werden verglichen diskutiert, bes. die Übergänge zu den Radikalspektren *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> bzw. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl. (Mh. Chem. 76, 1–26. März 1946. Graz, TH, Physikal. Inst.) 238.400

R. Högler und L. Kahovec, Studien zum Ramaneffekt. 155. Mitt. Verschiedene Säureester. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden ohne ausführliche Diskussion die RAMAN-Spektren mitgeteilt von *n*-Propyl-, Isopropyl- *n*-Butyl-, sek.-Butylacetat, *n*-Propyl-, Isobutylpropionat, *n*-Propyltrimethylacetat, Phenylacetat, Diphenylcarbonat, *N*-Dimethylbenzamid, *o*-, *m*-, *p*-jodbenzoesaurem Äthyl. (Mh. Chem. 76, 27–31. März 1946.) 238.400

John W. Patterson und Wallace R. Brode, Eine Rotationsdispersionsuntersuchung von  $\alpha$ -Aminosäuren. Es wurden die Veränderungen der opt. Drehung von Aminosäuren, deren Na-Salzen u. Hydrochloriden in W. bei 25° über den sichtbaren Bereich des Spektrums untersucht. Zur Anwendung gelangten: *l*-Alanin, *d*-Valin, *l*-Leucin, *l*-Phenylalanin, *l*-Tyrosin, *l*-Histidin, *l*-Prolin, *l*-Tryptophan, *l*-Asparaginsäure, *l*-Glutaminsäure, *l*-Lysin, *l*-Arginin, *l*-Cystin u. *l*-Methionin sowie die Wellenlängen 440, 460, 480, 500, 540, 580, 620, 660 u. NaD. Durch Aufzeichnung der reziproken Drehungswerte gegen die Wellenlängen werden die jeweiligen Drehungsverteilungskurven erhalten, aus deren Verlauf vermittlels der

Gleichung  $[\alpha] = A_0/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$  ( $A_0$  = Konstante,  $\lambda$  = die Wellenlänge, bei der die Messung der Drehung  $\alpha$  erfolgte,  $\lambda_0$  = die Wellenlänge, bei der die Kurve die 0-Achse schneidet.) bei geradlinigem Verlauf eine Beziehung aufstellbar ist. (Arch. Biochemistry 2. 247—57. 1943. Columbus, Ohio State Univ.) 178.400

Andrew Gemant, *Konduktometrische Untersuchung von Elektrolytlösungen in Kohlenwasserstoffen*. Untersucht wurden die Leitfähigkeiten der folgenden Systeme:  $\alpha$ -Naphthylamin u. Phenol in Xylol oder Bzl., Tributylamin—Ölsäure— $\alpha$ -Kresol in Transformatoröl. Tributylamin—Myristinsäure— $\alpha$ -Naphthol in Transformatoröl u. Triäthanolamin—Ölsäure in Transformatoröl. In den einzelnen Systemen wurde jeweils die Konz. einer Komponente konstant gehalten u. die andere bzw. die anderen variiert. Ganz allg. ergab sich, daß ein Dreikomponentensyst. notwendig ist, um bei relativ geringen Konz. von Elektrolyten hohe Leitfähigkeiten zu erhalten. Es konnte gezeigt werden, daß der Einfl. des Phenols nur zum Teil bedingt ist durch das Zunehmen der DEE.; der Hauptprozeß ist wahrscheinlich ein spezifischer. Es wird theoret. auseinandergesetzt, daß der Mechanismus in der Bldg. einer Additionsverb. besteht, die dann in Ionen dissoziiert. Es hat den Anschein, als ob im allg. fünf oder mehr einzelne Moll. sich zur Bldg. einer Verb. vereinigen u. daß die Konz. der Verb. dem Prozentgeh. nach klein im Vgl. zu der Menge des gelösten Stoffes ist. Die erhaltenen Ergebnisse stehen in einer engen Beziehung zu dem Problem der Verunreinigung von Isolatorenölen. Die hohen Leitfähigkeiten der letzteren, auch in Ggw. gewisser koll. Komponenten, werden letztlich verursacht durch elektrolyt. Ionen vom untersuchten Typ. (J. chem. Physics 14. 424—34. Juli 1946. Detroit, Mich., Detroit Edison Co.) 110.400

A. J. Miller und Herschel Hunt, *Verbrennungswärmen*. III. Mitt. *Die Verbrennungswärmen einiger Polynitroparaffine*. In der calorimetr. Bombe werden einige Polynitroparaffine verbrannt. Angabe der Bezugsgrößen. Bestimmt werden Dinitroneopentan  $746,91 \pm 0,77$  kal/Mol, 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan,  $292,0 \pm 1,6$ , 2-Methyl-2,3,3-trinitropentan,  $872,40 \pm 0,44$ , 2-Methyl-2,3,3-trinitrobutan,  $700,46 \pm 0,72$ , 2,2,3,3-Tetranitrobutan,  $586,13 \pm 0,24$ . Die Daten beziehen sich auf feste Nitroparaffine, gasförmiges CO<sub>2</sub>, fl. W. u. gasförmigen N<sub>2</sub> in einer Bombe bei 30 at u. 25°. (J. physic. Chem. 49. 20—21. Jan. 1945. Lafayette, Ind., Univ.) 205.400

E. Roger Washburn und Elmer A. Anderson, *Die Drucke, die Öle beim Ausbreiten auf festen Oberflächen überwinden*. Ähnlich wie bei der Messung des Filmdrucks bei der Spreitung auf der Oberfläche von Fll. mit Hilfe der Filmwaage wurde der Druck gemessen, den eine verschieden stark oxydierte Schicht Motorenöl auf einer polierten Stahloberfläche bei Zwischenschaltung eines Wasserfilms ausübt. Das Verf. zur Kalibrierung der Filmwaage u. Spreitung des Films wird beschrieben. Durch Best. der krit. Filmfläche wurde der Anteil der hydrophilen Gruppen in Prozent ermittelt. Die Filmdrucke der vorbehandelten Ölproben auf W. sind größer als die auf Stahl beobachteten. (J. physic. Chem. 50. 401—06. Sept. 1946. Lincoln, Nebraska, Univ.) 116.400

C. C. Addison, *Eigenschaften frisch gebildeter Oberflächen*. III. Mitt. *Der Adsorptionsvorgang unter besonderer Berücksichtigung des Systems sek.-Octylalkohol—Wasser*. (II. vgl. C. 1945. II. 1448.) Nach dem Verf. der schwingenden Flüssigkeitsstrahlen werden an sehr verd. Lsgg. von sek.-Octylalkohol bei verschied. Alter der Oberfläche die Oberflächenspannungen gemessen. Die mit Hilfe der  $d\gamma/dc$ -Werte errechnete Wanderungsgeschwindigkeit beträgt ca.  $36,6 \cdot 10^{-4}$  cm/sec u. ist von der Konz. weitgehend unabhängig. Falls die Wanderungsgeschwindigkeit der adsorbierten Moll. von der freien Energie  $\Gamma$ , nicht dagegen von ihrem Abstand von der Oberfläche abhängt, ist zu erwarten, daß  $d\Gamma/dt$  mit  $\gamma_c - \gamma_E$  proportional verläuft. Eine Zusammenstellung für den Konzentrationsbereich zwischen 0,01 u. 0,02% ergibt, daß diese Beziehung auch annähernd erfüllt ist. Es wird die Wanderungsgeschwindigkeit für verschied. Abstände von der Oberfläche u. bei verschied. Konz. erörtert. (J. chem. Soc. [London] 1944. 477—80. Sept. Preston, Techn. Coll.) 116.400

D. L. Isom und Herschel Hunt, *Die Trennung von Diastereoisomeren durch Adsorption aus der Dampfphase*. Es werden die diastereoisomeren Verb. dl-*sek.-Butyl-1,2-methoxypropionsäureester* u. dl-*sek.-Butyl-1,2-acetoxypropionsäureester*, ausgehend von dem durch Gähre gewonnenen dl-*sek. Butylmilchsäureester*, dargestellt u. in Dampfform über akt. Köhle, die sich in einem 50 ft. langen Glasschlängenrohr befand, geleitet. Wie die polarimetr. Prüfung der Fraktionen ergibt, ist auf diese Weise eine gewisse Trennung der Diastereoisomeren, allerdings nur mit geringer Ausbeute, von 12—24% möglich. Bei Silicagel ist die Trennung noch ungünstiger. (J. physic. Chem. 50. 28—32. Jan. 1946. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) 116.400

**H. A. Kramers**, *Das Verhalten von Makromolekülen beim inhomogenen Fließen*. Engl. Übersetzung der Arbeit von **J. J. Hermans** u. **H. A. Kramers** (Physica, Januar 1944). Es wird die statist. Verh. der einzelnen Glieder der gelösten Moll. untersucht. Es wird in Übereinstimmung mit den Verss. gefunden, daß der Beitrag eines einzelnen Mol. zur Viscosität u. Doppelbrechung der Lsg. der Quadratwurzel des Polymerisationsgrades proportional ist. Die Meth. kann auch auf verzweigte u. ringförmige Moll. übertragen werden. (J. chem. Physics 14, 415—24. Juli 1946. Leiden, Holland, Univ.) 102.400

**Paul J. Flory**, *Thermodynamik heterogener polymerer Lösungen*. Früher (vgl. J. chem. Physics 10, [1942.] 51) abgeleitete thermodynam. Funktionen für Lsgg. von Hochpolymeren tragen deren Uneinheitlichkeit nicht Rechnung. Bei der Behandlung der Löslichkeit u. der fraktionierten Fällung muß diese jedoch berücksichtigt werden. Auf statist. mechan. Wege wird die Verteilung der einzelnen polymeren Moll. zwischen zwei Phasen als Funktion ihrer Größe berechnet. Die Anwendung dieser Gleichung soll in einer folgenden Arbeit gezeigt werden. (J. chem. Physics 12, 114—15. März 1944. Akron, O., Goodyear Res. Labor.) 102.400

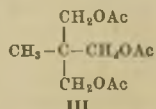
**C. S. Marvel** und **C. G. Overberger**, *Ein optisch-aktives Styrolderivat und dessen Polymeres*. XVIII. Mitt. über Vinylpolymere (XVII. vgl. J. Amer. chem. Soc. 65, [1943.] 2054.) Es wird die Herst. u. Polymerisation von *p*-Vinylbenzyl- $\alpha$ -sek.-butyläther,  $\text{CH}_2=\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , beschrieben. Aus der Änderung des Drehungsvermögens während der Polymerisation ergibt sich, daß eine Rk. 1. Ordnung vorliegt. — *p*-Brombenzyl- $\alpha$ -sek.-butyläther,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{OBr}$ ,  $\text{Kp.}_8$  109—110°,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5331$ ,  $d_{24}^{24} = 1,255$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +10,2^\circ$  (A.). — *p*-Cyanbenzylmethyläther (I), aus *p*-Brombenzylmethyläther,  $\text{Kp.}_9$  108 bis 110°,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5265$ . — *p*-Cyanbenzyl- $\alpha$ -sek.-butyläther,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$ ,  $\text{Kp.}_3$  134—137°,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5080$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +10,9^\circ$  (A.). — *p*-Acetobenzylmethyläther, aus I,  $\text{Kp.}_9$  104—105°,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5280$ ; 2,4-Dinitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4$ , Krystalle, F. 170—171°. — *p*-Acetobenzyl- $\alpha$ -sek.-butyläther,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ,  $\text{Kp.}_{10}$  129—130°,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5110$ ,  $D_{24}^{24}$  1,019,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +10,8^\circ$  (A.); 2,4-Dinitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4$ , F. 158—159°. — *p*-[*o*-Oxyäthyl]-benzyl- $\alpha$ -sek.-butyläther,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ,  $\text{Kp.}_9$  144—149°,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5056$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +11,2^\circ$  (A.). — *p*-Vinylbenzyl- $\alpha$ -sek.-butyläther,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ ,  $\text{Kp.}_8$  111—113°,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5179$ ,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +12,8^\circ$  (Dioxan). (J. Amer. chem. Soc. 66, 475—77. März 1944. Urbana, Ill., Univ.) 102.400

**B. A. Mrowca**, **R. L. Anthony** und **W. H. Hamill**, *Spezifische Wärmen von Hevea, GR-S- und GR-I-Polymeren*. In der Arbeit ist ein Calorimeter beschrieben worden, das brauchbar für eine schnelle Best. der spezif. Wärmen von neuen Polymeren ist. Die mit diesem Calorimeter gewonnenen Ergebnisse sind genauer als die durch einfache Mischungsmethoden erzielten. Die Arbeit enthält Werte für die spezif. Wärmen von Hevea, GR-S-Gummi usw. Messungen haben ergeben, daß die spezif. Wärmen zusammengesetzter Stoffe berechnet werden können aus den entsprechenden Werten der Bestandteile. Die spezif. Wärme des Kohlenstoffes, der in dem Gummi enthalten ist, wurde zu 0,18 cal/g/Grad ermittelt. Dieser Wert ist ident. mit dem von Graphit. (Physic. Rev. [2] 69, 51. 1/15. 1. 1946. Notre Dame Univ.) 333.400

**George Scatchard**, *Physikalische Chemie von Proteinlösungen*. I. Mitt. *Ableitung der Gleichungen für osmotischen Druck*. Über die osmot. Druckverhältnisse bei einem System mit semipermeabler Membran sowie über die Verteilung der diffusiblen Ionen durch die Membran bei idealen Lsgg. liegen Unterss. von DONNAN vor. Vf. leitet Gleichungen ab über die Beziehungen von osmot. Druck u. der Verteilung diffusibler gelöster Stoffe durch semipermeable Membranen zu Veränderungen in den Potentialen der Komponenten bei wechselnder Zus. der Lösungen. Gleichungen über das Membranpotential u. a. Beziehungen, die einzelne Ionenaktivitäten betreffen, wurden abgeleitet u. hinsichtlich Zuverlässigkeit erörtert. (J. Amer. chem. Soc. 68, 2315—19. Nov. 1946. Massachusetts, Inst. of Technol., Chem. Dep.) 178.400

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

**Sigurd Olsen**, *Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Äthylen*. Durch Erhitzen von Äthylen (I) mit Formaldehyd, Essigsäure u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Autoklaven werden Trimethylenglykoldiacetat (II) u. Pentaglycerintriacetat (III) erhalten. II geht bei der Dest. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder durch therm. Zers. in Allylacetat (IV) über. — Die Umsetzung von IV mit HCHO liefert höhersd. Acetate, vermutlichlich Tetrahydrofuranderiv., deren Bildungschemismus diskutiert wird.



Versuche (mitbearbeitet von **Hedwig Padberg** u. **Ursula Weiss**): Paraformaldehyd, Essigsäure u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden mit I unter 50 at im Autoklaven auf 130—140° erhitzt (Drucksteigerung auf 73 at); nach Erkalten wird das Aufpressen von I u. Erhitzen noch 2 mal wiederholt. Das Reaktionsprod. wird nach Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei 744 mm destilliert.



Aus dem mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entsäuerten Rückstand gewinnt man durch fraktionierte Dest. *Trimethylglykoldiacetat* (II),  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$ ,  $Kp_{11}$  91,8–92°, u. *Pentaglycerintriacetat* (III),  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_9$ ,  $Kp_{11}$  151,5–151,8°. — II gibt mit methanol. KOH oder methanol. HCl *Trimethylglykyl*,  $Kp_{11}$  108–108,2°,  $n_D^{20} = 1,4389$ ; *Bisphenylurethan*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ , F. 136–138,2°. — III liefert mit methanol. KOH oder methanol. HCl *Pentaglycerin*,  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3$ , F. 199 bis 200,5°. — *Allylacetat* (IV), aus II durch Dest. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 95–105°/745 mm,  $Kp_{745}$  100°,  $n_D^{20} = 1,3998$ . — *Propylenglykol*,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ , aus IV durch 6std. Erhitzen mit Essigsäure u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Rohr auf 160–200°, Dest. des Propylenglykoldiacetats bei 75–80°/10 mm u. Verseifung mit methanol. HCl,  $Kp_3$  82–82,5°,  $n_D^{20} = 1,4323$ . Derselbe Vers. unter Zusatz von  $\text{FeSO}_4$  liefert dasselbe Ergebnis. — 6std. Kochen von Allylalkohol mit einem Gemisch von Paraformaldehyd, Essigsäure u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefert nach fraktionierter Dest. *3-Acetoxytetrahydrofuran* (?),  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ ,  $Kp_{10}$  63,2–63,5°, u. *3-Acetoxy-4-(acetoxyethyl)-tetrahydrofuran* (?),  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$ ,  $Kp_{10}$  146–146,5°. — IV, aus II oder aus Propylenglykoldiacetat durch therm. Zers. bei 595° im langsamen  $\text{N}_2$ -Strom unter gleichzeitiger Abdest. des Reaktionsprodukts. (Z. Naturforsch. 1. 676–82. Nov./Dez. 1946. Göttingen, Univ.) 169.485

Reginald M. Archibald, *Chemische Charakteristiken und physiologische Rollen von Glutamin*. Übersicht mit 309 Literaturzitate. (Chem. Reviews 37. 161–209. Okt. 1945. New York, N. Y., Hosp. of the Rockefeller Inst. for Med. Res.) 101.526

Herbert Haeußler und Jan Dijkema, *Über die Kondensation von Butanon mit Isobutyraldehyd*. Entgegen den Ergebnissen von THOMAS u. KAHRB (Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 263. [1925.] 241) wurde gefunden, daß bei der Kondensation von Butanon mit Isobutyraldehyd außer *2-Methylhepten-(3)-on-(5)* (I) (durch 1-Kondensation) auch *2,4-Dimethylhexen-(3)-on-(5)* (II) durch 3-Kondensation entsteht. Die Trennung der beiden Ketone erfolgte durch fraktionierte Dest., wobei I  $Kp_{13}$  61,2–63°, II  $Kp_{13}$  55,2 bis 56,4° zeigte. Bei der Kondensation mit Na-Alkoholat entstand vorwiegend I, mit HCl nur II. Allg. hängt bei der Kondensation des Butanons mit Aldehyden mit Alkali die Art der Kondensation von der in  $\alpha$ -Stellung zur Aldehydgruppe befindlichen Gruppe ab. So ergeben Verb. der Form  $(R_1R_2R_3)C \cdot CHO$  1-Kondensate (Ausnahme Furfurol), der Form  $(R_1R_2) \cdot CH \cdot CHO$  Gemische von 1- u. 3-Kondensaten, der Form  $R \cdot CH_2 \cdot CHO$  u. Formaldehyd 3-Kondensate. — *Semicarbazon* von II, F. 178–180° (aus 50%ig. A.); *Oxim*,  $Kp_{13}$  90–95°, F. 54–55°. II in A. gibt mit  $\text{NaOCl}$  *2,4-Dimethylpentensäure*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,  $Kp_{13}$  115–117°; *Chlorid*,  $Kp.$  160–163°; *Anilid*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}$ , F. 97,5–98,5°. — *2,4-Dimethylhexanon-(5)*, aus II in A. durch Hydrierung in Gew. von Pt– $\text{BaSO}_4$ , angenehm riechendes Öl,  $Kp.$  153–155°; *Semicarbazon*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}_2$ , F. 116–118°. — *2-Methylheptanon-(5)*, aus I durch Hydrierung in Gew. von Pt– $\text{BaSO}_4$ , angenehm riechendes Öl,  $Kp.$  158 bis 160°; *Keton*  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ , aus Butanon u. Hydratropaldehyd in wss. alkoh. NaOH,  $Kp_{13}$  148–150°; *Semicarbazon*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ON}_2$ , F. 157–158°. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 601–06. 14./10. 1944. Hannover, TH.) 218.610

P. Karrer und R. Schwyzler, *Über einige in  $\epsilon$ -Stellung substituierte Derivate der Sorbinsäure*. Es werden neue Deriv. der Sorbinsäure beschrieben, die durch Umsetzungen des von Vfl. dargestellten  *$\epsilon$ -Bromsorbinsäuremethylester* (I),  $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{COOCH}_3)_2$  (Helv. chim. Acta 29. [1945.] 573) entstehen. Vers., I mit Zn u. Ketonen zu tert. Oxy-carbonsäureestern umzusetzen, schlugen bisher fehl, es wurde bei der Rk. lediglich die Bldg. von *4-2,4,8,10-Dodecandisäuredimethylester* beobachtet.

Versuche:  *$\epsilon$ -Bromsorbinsäuremethylester* (I),  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$ , aus Sorbinsäuremethylester u. Bromsuccinimid in  $\text{CCl}_4$  in Gew. von Dibenzoylperoxyd bei 110°,  $Kp_{10}$  72–77°; F. aus Ae.–PAe. 26°. —  *$\epsilon$ -Acetoxy-sorbinsäuremethylester* (II),  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$ , aus I u. Ac-Acetat in Bzl.; aus PAe. u. Bzl. Blättchen, F. 43°. —  *$\epsilon$ -Oxy-sorbinsäuremethylester* (III),  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ , aus II durch Verseifung mit methanol. KOH, aus PAe.–Ae. Platten, F. 63°. —  *$\epsilon$ -Oxysorbinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ , aus den Mutterlauge von III durch Behandlung mit 2n NaOH bei 45°, aus Ae. u. PAe., F. 136°. —  *$\epsilon$ -Phthalimid-sorbinsäuremethylester* (IV),  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ , aus I u. Phthalimidkalium durch Kochen in Methanol, Nadeln, F. 159°. —  *$\epsilon$ -Aminosorbinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}$ , durch Verseifung von IV mit 20%ig. HCl u. Neutralisation mit Ammoniak, aus W. Platten, F. 207° (Zers.); *Hydrochlorid*, F. 214° (Zers.); *Reineckat*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Cr}$ , Prismen, Zers. 200°. (Helv. chim. Acta 29. 1191–94. 1/8. 1946. Zürich, Univ. Chem. Inst.) 218.673

Larry Q. Green und Hugh J. Creech, *Die Kupplung von Polypeptiden mit 1,2-Benzoyl-hyrisocyanat*. Zur Durchföhrung immuno-log. Unters. wurden Kupplungsprodd. zwischen 1,2-Benzanthryl-10-isocyanat u. den Polypeptiden Glykylglycin u. Triglycin sowie mit Glutaminsäure hergestellt. Ähnlich wie in früheren Unters. bereits mit Glykoll u.  $\epsilon$ -Aminocapronsäure festgestellt, konnten die Benzanthrylisocyanatderiv. nicht im krist., sondern nur im amorphen Zustand erhalten werden. Die Umsetzung der

Reaktionsteilnehmer erfolgte in Dioxan in Anwesenheit von NaOH. — *1,2-Benzanthryl-isocyanatglycylglycin* bzw. *1,2-Benzanthryl-10-carbamidoacetoglycin*,  $C_{23}H_{19}O_4N_3$ , gelbes Pulver, Verfärbung bei 210°, bei 260° noch nicht völlig geschmolzen. *1,2-Benzanthryl-10-triglycin* bzw. *1,2-Benzanthryl-10-carbamidoacetoglycylglycin*,  $C_{22}H_{20}O_2N_4$ , hellbraunes Pulver, Verfärben bei 200°, Zers. 250°. *1,2-Benzanthryl-10-glutaminsäure* bzw. *1,2-Benzanthryl-10-carbamidoglutarsäure*,  $C_{24}H_{20}O_5N_2$ , amorph, braun, Verfärben bei 235°, Sintern bei 247°, F. 252–254° Zers. (J. Amer. chem. Soc. 68. 2401–02. Nov. 1946. Maryland Univ., Chem. Dep.) 178.860

**Eugene Pacsu und E. Justin Wilson jr.**, *Polykondensation gewisser Peptidester*. I. Mitt. *Polyglycinester*. Unters. der Kondensationsrkk. beim Erhitzen von Aminosäureestern u. einfachen Polypeptidestern. Einteilung der Rkk. in 4 Klassen: 1. Bldg. eines Diketopiperazins bei intramol. Entfernung von 2 Moll. Alkohol aus 2 Moll. Aminosäureester. 2. Der Ester eines Dipeptids verliert 1 Mol. Alkohol; Bldg. eines Diketopiperazins. 3. 2 Moll. eines Tripeptidesters geben 1 Mol. Alkohol ab; Bldg. eines Hexapeptidesters. 4. Tetrapeptidester gehen keine Kondensation ein. — Der Hexapeptidmethyl ester des Glycins sollte nach der Theorie von WRINCH ein „Cyclol-6“ bilden. Er kondensiert also beim Erhitzen wie die Tripeptidester nach Typ 3 unter Bldg. von 12-, 24-, 48- u. 96-Peptidestern des Glycins. Kontrolle des Reaktionsverlaufs durch laufende Methoxylbest. während der Reaktion. Die Polypeptide ähneln denaturierten Proteinen u. geben starke Biuretreaktion. — *Diglycylglycinmethyl ester*, aus 4,8 g Diglycylglycinmethylesterchlorhydrat, in 10 ccm eiskaltem Methanol suspendiert, unter Zusatz von 2% ig. methylalkoh. Natriummethylatlg. tropfenweise unter Rühren bei 0°, Eindampfen im Vakuum bei 30° u. Extraktion bei 40° mit je 10 ccm Chlf.; Zusatz von P.Ae. bis zur Trübung; Nadeln des Esters. Ausbeute beinahe quantitativ. — *Pentaglycylglycinmethyl ester*, aus 3 g kryst. Tripeptidester in 30 ccm kaltem, absol. Methanol u. raschem Filtrieren mit Aktivkohle. Aus dem klaren Filtrat scheidet sich nach dreitägigem Stehen bei Raumtemp. reiner Hexapeptidester des Glycins ab. (J. org. Chemistry 7. 117–25. März 1942. Princeton, N. J., USA.) 257.860

**E. Justin Wilson jr. und Eugene Pacsu**, *Polykondensation gewisser Peptidester*. II. Mitt. *Eiweißmodelle*. Bemerkungen über die Herstellung von *Tripeptidmethyl estern*. (I. vgl. vorst. Ref.) Glycinhaltige Tripeptide erleiden bei der Veresterung mit Methanol u. HCl Methanolyse. Es entstehen Dipeptidmethyl esterhydrochloride u. Glycinmethyl esterhydrochloride. Bei der Neutralisation bilden sich Diketopiperazine u. Glycinmethyl ester. — Vff. stellen die Tripeptidester so dar, daß sie das Tripeptid in frisch hergestellter, gesätt., methanol. HCl lösen u. das Prod. sofort mit trockenem Ae. fällen oder sofort im Vakuum eintrocknen. — *dl-Alanylglycylglycinmethyl ester* (I) u. *dl-Leucylglycylglycinmethyl ester* gehen beim Erhitzen stufenweise Kondensation ein nach der Formel  $3 \times 2n$ . Bei I ist der 96-Peptidester das Endprodukt. Die „Cyclol-6“-Form bildet sich nicht. Es konnte nicht sicher festgestellt werden, ob sich ein Nonapeptidester bildet oder nicht. — Die Substanzen sind alle wasserlöslich u. geben Biuretreaktion. (J. org. Chemistry 7. 126–35. März 1942. Princeton, N. J.) 257.860

**A. A. Balandin, G. M. Marukjan und A. A. Tolstopjatowa**, *Pyrolyse des Äthylbenzols und des Styrols*. Unter Verwendung einer früher (C. 1943. I. 2084) beschriebenen App. wurde die Abhängigkeit der Ausbeute an *Styrol* von der Versuchstemp., der Kontaktzeit  $\tau$  sowie vom Material der Röhren untersucht u. gefunden, daß sich die beste Ausbeute bei Verss. ohne Verdünnungsmittel bei 650° u.  $\tau =$  ca. 24 Sek. erreichen läßt; sie betrug ca. 33%, berechnet auf durchgeleitetes *Äthylbenzol*. Beim Verdünnen des *Äthylbenzols* mit CO<sub>2</sub> (1:2 Mol), 650° u.  $\tau =$  ca. 8 Sek., stieg die Ausbeute auf ca. 38%. Bei Verwendung von N<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub> statt CO<sub>2</sub> wurden dieselben Resultate erhalten. Verdünnung mit Propylen oder einem Gemisch aus Propylen u. N<sub>2</sub> ergab wechselnde, von den vorigen nicht sehr verschied. Ausbeuten. Material der Röhren — Eisen, Chromstahl, Porzellan oder Quarz — war prakt. ohne Einfluß. Alle Ausbeuten sind jedoch geringer als bei Verwendung von Katalysatoren (vgl. l. c.) Die Angaben des D. R. P. 476 270 über Darst. von *Styrol* beim Durchleiten von *Äthylbenzol* durch Eisenröhren bei 700° werden angezweifelt, da bei Temp. über 650° die Ausbeute sinkt. Ebenso wird die Wirksamkeit der im D. R. P. 550 055 angegebenen Katalysatoren bestritten. — Bei der Pyrolyse von *Styrol*, verd. mit CO<sub>2</sub> (1:2 Mol), zwischen 550–650° wurde mit steigender Temp. u. längerer  $\tau$  zunehmende Zers. beobachtet; bei Verss. ohne Verdünnungsmittel war die Zers. des *Styrols* stärker. Zusatz von Anilin (1,4 u. 5,2 Gewichts-%) sowie von Phenol (0,98 u. 5%) verringert die Zers. von *Styrol*. Akt. Kohle begünstigt die Polymerisation. — Zusatz von 1,66% Phenol bei der Pyrolyse von *Äthylbenzol* bewirkt eine Steigerung der Ausbeute an *Styrol* auf durchschnittlich 40%.

(Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19, 1079—92, 1946. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR. u. Moskauer Staatl. Univ., Chem. Fak., Labor. für organ. Katalyse.) 119.1145

**J. L. Riebsomer, Arylsulfonylester von Nitroalkoholen.** Es wurden 11 Arylsulfonylester von Nitroalkoholen hergestellt, indem diese mit den Arylsulfonylechloriden in Ggw. von Pyridin umgesetzt wurden. Einwertige Alkohole gaben die besten Ausbeuten, während sie bei zwei- u. dreiwertigen Alkoholen geringer waren. 2-Nitro-1-butanol lieferte den erwarteten Ester mit Benzolsulfonylechlorid nicht u. mit p-Toluolsulfonylechlorid nur in kleiner Menge. Dies mag durch die bekannte Beobachtung erklärt werden, daß aus Nitroestern leicht Nitroolefine entstehen, wenn jene mit  $\text{NaHCO}_3$  erwärmt werden. Vielleicht läuft hier eine analoge Rk. ab nach:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{NO}_2) = \text{CH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ . Folgende Ester sind aufgezählt: 2-Nitroisobutyl-p-toluolsulfonsäureester, F. 73—74°; 2-Nitrobutyl-p-toluolsulfonsäureester, F. 52,5—53°; 2-Nitro-2-methyltrimethylen-p-toluolsulfonsäureester, p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , p. F. 98,5 bis 99°; 2-Nitro-2-äthyltrimethylen-p-toluolsulfonsäureester, p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , p. F. 153—154°; Tris-[p-toluolsulfonoxymethyl]-nitromethan, [p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2$ ]<sub>3</sub>CNO<sub>2</sub>, F. 122—123°; 2-Nitroisobutylbenzolsulfonsäureester, F. 56°; 2-Nitro-2-methyltrimethylenbenzolsulfonsäureester, F. 114°; 2-Nitro-2-äthyltrimethylenbenzolsulfonsäureester, F. 69—69,5°; Tris-[benzolsulfonoxymethyl]-nitromethan, F. 122—123°; 2-Nitroisobutyl-p-acetamidobenzolsulfonsäureester, F. 153—154°; 2-Nitro-2-methyltrimethylen-p-acetamidobenzolsulfonsäureester, [p- $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2$ ]<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>), F. 198°. — Einige der Verb. sind brauchbare Weichmacher. (J. org. Chemistry 11, 182—84. März 1946. Greencastle, Ind., Depauw Univ., Dep. of Chemistry.) 320.1228

**Nathan N. Crouse und L. Chas. Raiford, Verhalten einiger Carbaminsäureester des 2-Aminophenols.** Bei der Rk. von 2-Aminophenol (I) mit Äthylphenylcarbamylochlorid (II) entstehen nebeneinander das N- u. das O-Substitutionsprod., 2-Äthylphenylcarbamyloaminophenol (III) u. 2-Aminophenylcarbamat (IV). Vff. haben die Konst. von III u. IV bewiesen u. verschied. Diacylderiv. von I in beiden isomeren Formen dargestellt. Bei diesen Verb. wurde der eine Acylrest durch Äthylphenylcarbamylo, Diphenylcarbamylo oder 4,4'-Dibromdiphenylcarbamylo gebildet, der andere war ein Acetyl-, Benzoylo-, oder ein substituiertes Benzoylrest. In allen Fällen gaben die beiden isomeren Diacylverb. bei der Hydrolyse das gleiche 2-Carbamyloaminophenol, bei der O-Carbamyloverb. erfolgt also dabei eine Umlagerung. Dagegen wandert die Carbamylogruppe nicht bei der Red. von 2-Nitrophenyläthylphenylcarbamat. Die Fähigkeit zur Umlagerung von O- zu N-Carbamylderiv. bei der Hydrolyse der Diacylverb. des I hängt nach den Ergebnissen der Vff. weder vom Gewicht des 2. Acylrestes noch von der Säurestärke der beiden Radikale ab. Sind die Acylreste Äthylphenylcarbamylo u. Diphenylcarbamylo, so entsteht bei der Hydrolyse aus beiden Isomeren 2-Diphenylcarbamyloaminophenol neben nicht isolierten Produkten. — 2-Äthylphenylcarbamyloaminophenol (III), C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus I u. II in Pyridin beim Eingießen in 10%ig. HCl, aus Äthylacetat, F. 167—168°; 2-Aminophenylcarbamat (IV), aus der Mutterlauge von III durch Alkali in amorpher Form; 4-Toluolsulfonylester, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, aus IV u. 4-Toluolsulfochlorid oder aus der 4-Toluolsulfonylester, von I u. II, Nadeln aus Bzl./Ligroin, F. 119—120°. — 2-[Äthylphenylcarbamyloamino]-phenylmethyläther, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus III u. Dimethylsulfat oder aus 2-Anisidin u. II, Nadeln, aus A., F. 76—77°. — 2-Nitrophenyläthylphenylcarbamat, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus 2-Nitrophenol u. II, gelbe Stäbchen aus Ligroin, F. 74—75°. Red. dieser Verb. mit SnCl<sub>2</sub> in konz. HCl ergab IV. — Die folgenden Diacylverb. werden wie oben dargestellt: O-Acylderiv. von III: Acetylderiv., C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus Äthylacetat/Ligroin, F. 89,5 bis 90,5°; Benzoylderiv., C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Äthylacetat/Ligroin oder CCl<sub>4</sub>, F. 111—111,5°; 3-Brombenzoylderiv., C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, aus Ligroin oder A., F. 90—90,5°; 4-Nitrobenzoylderiv., C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 155,5°. — N-Acylderiv. von IV: Acetylderiv., C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, rosa Nadeln aus Äthylacetat/Ligroin, F. 104,5—105,5°; Benzoylderiv., C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus Ligroin, F. 98—98,5°; 3-Brombenzoylderiv., C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, aus Ligroin, F. 134—134,5°; 4-Nitrobenzoylderiv., C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus A., F. 152,5—153°. — O-Acylderiv. des 2-[Diphenylcarbamyloamino]-phenols: 3-Brombenzoylderiv., C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, aus Äthylacetat/Dioxan, F. 159—159,5°; 4-Nitrobenzoylderiv., C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Platten aus Chlf., F. 195,5—196,5°; Äthylphenylcarbamylderiv., C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Methanol, F. 123°. — N-Acylderiv. des 2-Aminophenyl-diphenylcarbamat: 3-Brombenzoylderiv., C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, aus Äthylacetat/A., F. 157,5—158°; 4-Nitrobenzoylderiv., C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 179,5—180,5°; Äthylphenylcarbamylderiv., C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus 50%ig. n-Butanol/A., F. 174—174,5°. — O-Acylderiv. des 2-[4,4'-Dibromdiphenylcarbamyloamino]-phenols: Acetylderiv., C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus 2-[4,4'-Dibromdiphenylcarbamyloamino]-phenol in Bzl., mit Acetanhydrid, aus Äthylacetat/PAe., F. 146,5—147°; Benzoyl-



deriv., C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus Chlf./Äthylacetat, F. 193°. — N-Acylderiv. des 2-Amino-phenyl-4,4'-dibromdiphenylcarbamats: Acetylderiv., C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus A. oder Ac., F. 158—159°; Benzoylderiv., C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, aus Äthylacetat, F. 170—170,5°. (J. org. Chemistry 10. 419—28. Sept. 1945. Iowa Univ.) 218.1260

Jacques Wegmann und Hans Dahn, *Über den Einfluß von Nachbarsubstituenten auf die Additionsfähigkeit von Carbonylgruppen. (Carbonylgruppen und aromatische Kohlenwasserstoffe. V. Mitt.)* (IV. vgl. C. 1946. I. 40.) Um die Additio von aromat. Verb. an eine Carbonylgruppe unter dem Einfl. von sauren Katalysatoren zu erreichen, muß die Carbonylgruppe durch benachbarte Gruppen aktiviert sein. Vff. stellen aus Literatur u. eigenen Versuchsergebnissen die Möglichkeiten der Aktivierung zusammen. Vor allem üben benachbarte Carbonyl- u. Carboxylgruppen aktivierenden Einfl. aus, auch die Nitrilgruppe wirkt, falls sie nicht selbst reagiert. Oxygruppen aktivieren nicht, Doppelbindungen reagieren ihrerseits unter dem Einfl. des benachbarten Carbonyls. Monoketone ohne aktivierende Nachbargruppen lassen sich im allg. nur mit den aktivsten aromat. Komponenten umsetzen, Aldehyde sind reaktionsfähiger. Bei Diketonen hemmen benachbarte Phenylkerne die Rk, Benzil konnten Vff. z. B. nicht zur Umsetzung bringen, während Brommethylphenyldiketon Brommethylbenzoin gibt, also an der vom Phenylkern entfernten Carbonylgruppe reagiert. Diphenyltriketon erleidet bei der Rk. mit Bzl. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder AlCl<sub>3</sub> auch unter milden Bedingungen eine Kettenverkürzung zu Benzil, Dimethyltriketon gibt keine definierten Produkte.

Versuche: Methylphenyldiketon, durch Oxydation von Phenylacetone mit SeO<sub>2</sub> in Dioxan, Kp.<sub>15</sub> 110—115°; mit Bzl. bzw. AlCl<sub>3</sub> entstand ein Öl, aus dem nur Benzoesäure isoliert werden konnte. — Brommethylphenyldiketon (I), aus der vorigen Verb. u. Br in Chlf., gelbes Öl, Kp.<sub>10</sub> 145°. — 2-Phenyl-3-brommethylchinoxalin, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Br, aus I u. o-Phenylendiamin in A, aus Methanol Nadeln, F. 121—122°. — Brommethylbenzoin, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br, aus I u. AlCl<sub>3</sub> in Bzl. bei 70°, F. 93—94°; durch CrO<sub>3</sub> u. Eisessig abgebaut zu Phenacylbromid u. Benzoesäure. (Helv. chim. Acta 29. 1247—50. 1/8. 1946. Basel, Univ., Anst. für org. Chem.) 218.1597

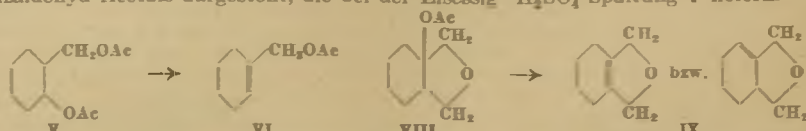
I. P. Zukerwanik und A. Ss. Sultanow, *Thermische Spaltung von Opiansäure*. Zwecks Herst. von Veratrumaldehyd (I) wird ein Gemisch von Opiansäure (II) u. Kupferbronze (III) in Bzl. bei 20—25 at u. 200—210° 5 Stdn. erhitzt u. im Vakuum fraktioniert. Ausbeute 70%. Beim Erhitzen von II ohne III entsteht kein I u. bei der trockenen bzw. Vakuumdest. von II nur sehr wenig I. Vff. gewannen II aus techn. Narcotin (IV) nach einem modifizierten Verf. von LIEBIG u. WÖHLER, indem IV in 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 60° erhitzt u. langsam unter Sieden 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. MnO<sub>2</sub> zugegeben wurde. Ausbeute 63%. Aus der erkalteten Lsg. auskryst. II wird dann in wss. 20%ig. NH<sub>3</sub> gelöst, CaCl<sub>2</sub> unter Erhitzen zugefügt u. nach dem Erkalten mit 10%ig. HCl angesäuert. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1715—18. Okt. 1946. Mittelasiat. Staats-Univ. d. r UdSSR, Org.-chem. Labor.) 391.1721

C. F. Koelsch, *Synthese von Zimtsäuren aus Methylacrylat oder Acrylsäurenitril mit Diazoniumsalzen*. Acrylsäurenitril u. Methylacrylat reagieren mit Diazoniumsalzen unter Anlagerung von Aryl an das β-C-Atom gemäß ArN<sub>2</sub>Cl + CH<sub>2</sub>=CHCH=Ar · CH<sub>2</sub> · CHCl · CN im Gegensatz zu den Angaben von MEERWEIN u. Mitarbeitern (vgl. C. 1939. II. 1665; E. P. 480617; BERGMANN u. WEINBERG, J. org. Chemistry 6. [1941.] 134), die α-Anlagerung von Aryl an α,β-ungesätt. Verb. bei der Einw. von Diazoniumverb. angeben. Ggw. von Aceton u. Kupfersalzen sowie Einhalten eines bestimmten pH sind erforderlich. Die Lsgg. der Diazoniumsalze werden langsam bei 25—40° in das Gemisch von Na-Acetat, CuCl<sub>2</sub>, Acrylsäurenitril bzw. Methylacrylat in Aceton gegeben bei pH 6. Aus den Chlorhydrozimtsäurenitrilen entstehen durch Kochen mit Diäthylamin die Zimtsäurenitrile, aus diesen oder den ursprünglichen Chlorhydroverb. durch Kochen mit 10%ig. NaOH die Zimtsäuren.

Versuche: α-Chlorhydrozimtsäurenitril, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>NCl, Kp.<sub>15</sub> 137—140°, F. 18—21°, 34% Reinausbeute. — m-Nitro-α-chlorhydrozimtsäurenitril, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, Kp.<sub>13</sub> 215—225°, F. 83—84°, 38% Reinausbeute. — p-Nitro-α-chlorhydrozimtsäurenitril, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, F. 111—112°, 48% Reinausbeute. — p-Methyl-α-chlorhydrozimtsäurenitril, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>NCl, Kp.<sub>11</sub> 140—145°, 40% Reinausbeute. — p-Methyl-α-chlorhydrozimtmethylester, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl, Kp.<sub>11</sub> 135—145°, 23% Ausbeute. Aus vorst. Verb. werden gewonnen Zimtsäurenitril (96% Ausbeute), Zimtsäure (55%), m-Nitrozimtsäurenitril (72%), p-Nitrozimtsäurenitril (61%), p-Methylzimtsäurenitril (84%), p-Methylzimtsäureester (81%), p-Methylzimtsäure (62%). (J. Amer. chem. Soc. 65. 57—58. Jan. 1943. Minneapolis, Minn., USA., Univ. School of Chem.) 202.1899

Sigurd Olsen, *Über die Umsetzung von Formaldehyd mit Cyclohexen und zur Kenntnis des Hexahydrosaligenins* II. Mitt. (I. vgl. C. 1948. I. 319.) Die Umsetzung von Cyclo-

hexylacetat u. von Formaldehyddicyclohexylacetat (I) mit Formaldehyd u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert dieselben Prodd. wie die von Cyclohexen, nämlich Hexahydrosaligenindiacetat (V) (Hauptprod.), I, Tetrahydrobenzylacetat (VI), Tetrahydrophthalan (IX) u. Hexahydrophthalonylacetat (VIII). I dürfte dabei zunächst in Cyclohexylacetat u. dieses in Cyclohexen übergehen, das dann mit HCHO reagiert. — Durch therm. Essigsäureabspaltung läßt sich V in VI, VIII in IX überführen. — Aus Hexahydrosaligenin werden mit Acet-, Butyr- u. Benzaldehyd Acetale dargestellt, die bei der Eisessig-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Spaltung V liefern.



Versuche (mitbearbeitet von Hedwig Padberg, Ursula Weiss, Maria Magdalena Schatz, Inge Becker u. Gerhard Commar): Paraformaldehyd, Eisessig u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden zur klaren Lsg. erhitzt u. Cyclohexylacetat eingetropft. Nach 12std. Kochen wird mit Sodalsg. entsäuert; die >140°/743 mm sd. Anteile werden mehrmals unter 11 mm fraktioniert, wobei nacheinander übergehen: Cyclohexylacetat, IX, I, VI, VIII, V. — Formaldehyddicyclohexylacetat (XII), C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, aus Cyclohexanol, Paraformaldehyd u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kp<sub>12</sub> 138,5°. — Hexahydroanisol, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O, aus XII durch Hydrierung mit Ni-Bimsstein bei 160–170° unter 100–130 at, Kp<sub>750</sub> 131°; liefert beim Kochen mit Eisessig, Paraformaldehyd u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine OCH<sub>3</sub>-freie Verb. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, Fl., Kp<sub>11</sub> 115–120°. — Acetaldehydacetat des Hexahydrosaligenins, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Kp<sub>12</sub> 75,5°. — Butyraldehydacetat C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, Kp<sub>13</sub> 104,5°. — Benzaldehydacetat, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, Kristalle aus A., F. 70,5°. — Aus den Acetalen wird durch Erhitzen mit Eisessig u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> V erhalten; Bisphenylurethan, F. 152°. — Die therm. Spaltung von V–VIII-Gemischen bei 360–400° unter N<sub>2</sub> liefert u. a. VI u. IX: bei 500–600° werden die Verb. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> (Kp<sub>750</sub> 105°) u. C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>D (Kp<sub>750</sub> 177–178°) isoliert. — Umsetzung von Hexahydrosaligenin mit Propionsäureanhydrid, Acetylchlorid, Benzoylchlorid bzw. Hexahydrobenzoylchlorid liefert die entsprechenden fl. Ester, gek. durch die VZ., nämlich das Dipropionat, Monoacetat, Dibenzooat u. Dihexahydrobenzooat. (Z. Naturforsch. 1. 671–76. Nov./Dez. 1946. Göttingen, Univ.) 169.2037

John Michael O'Gorman, Versuche Wiederholung einer beschriebenen totalen asymmetrischen Synthese. Die von PARANJAPPE, PRALNIKAR, BEHDE u. NARGUND (C. 1945. I. 1140) beschriebene Synth. opt.-akt. Verb. aus inaktivem Material ohne Verwendung asymm. Reagenzien oder Katalysatoren konnte nicht bestätigt werden. Die entscheidende Rk., die Methylierung von Formylcyclohexanon (I) zu Methylformylcyclohexanon (II) mit Hilfe von Na u. CH<sub>3</sub>J wurde auf 2 verschied. Weisen durchgeführt. Das Prod. war innerhalb der Fehlergrenze von 0,01° opt. inaktiv. (J. Amer. chem. Soc. 66, 1041. Juni 1944. Pasadena, California Inst. of Technol. Gates and Crellin Laborr. of Chem.) 197.2041

W. M. Nikitin, Untersuchung der Produkte der thermischen Isomerisierung von α-Pinen. III. Mitt. Zur Frage des Isomerisierungsmechanismus. Bei Temp. zwischen 300 u. 425° isomerisiert sich α-Pinen (I) zu α- u. β-Pyronen, Dipenten (II) u. Alloocimen. Auf Grund des vorhandenen Beobachtungsmaterials stellt Vf. ein Reaktionsschema für die gesamten therm. Isomerisierungsprozesse auf. Durch Unters. des Einfl. der Zeit auf die Isomerisierung von I u. auf Grund der Tatsache, daß die Menge der Pyronene bis zu dem Zeitpunkt, wo Alloocimen in größeren Mengen vorliegt, nur gering ist, lassen sich nähere Einblicke in die vorliegenden Prozesse gewinnen. Das Alloocimen, ein Nachfolgeprod. des Ocimens (III), das in einer Menge von 70% gebildet wird, ist mit seinen 3 konjugierten Doppelbindungen sehr reaktionsfähig u. führt unter Ringbildg. zu den Pyronenen u. verschied. Polymeren. Der Prozeß der Bldg. von II, das in einer Menge von 30% entsteht, ist unabhängig von Temp. u. Zeit. Sowohl die Bldg. von II als auch die von III aus I dürfte nach Vf. über ein wertiges Radikal (IV) gehen. (Журнал Общей Химии [J. alg. Chem.] 16 (78.) 1475–80. 1946. Archangel'sk, Kuibyschew-Inst. für Forsttechnik.) 146.2150

Cora May Segura Savoy und John Leo Abernethy, Untersuchungen in der Biphenylreihe. III. Mitt. Versuch einer Chlorierung des Acetats, Benzooats und Benzolsulfonats des 4-[4-Chlorphenyl]-phenols: 2-Chlor-4-[4-chlorphenyl]-phenol. (II. vgl. J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 2719.) Während die Ester des 4-[4-Chlorphenyl]-phenols (I) durch Chlorierung der 4-Phenylphenolester unter milden Bedingungen (in CCl<sub>4</sub> mit J als Katalysator) entstehen, erfolgt die Weiterchlorierung der Ester von I zu analogen Derivv. des 2-Chlor-

4-[4-chlorphenyl]-phenols (II) nicht bei einer entsprechenden Rk., Substitution in 3-Stellung am Biphenylkern wird also durch die Esterbindung gehindert. II konnte nur aus I selbst dargestellt werden. — II, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>OCl<sub>2</sub>, aus Chlf.-PAc., F. 71—72°; Acetat, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus Methanol. F. 74,5—75°; Benzoat, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus Methanol-CCl<sub>4</sub>, F. 125—126°; Benzol-sulfonat, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S, aus A., F. 100—101°. — 2,6-Dichlor-4-[4-chlorphenyl]-phenol, aus II in CCl<sub>4</sub> durch Behandeln mit einer Lsg. von Cl<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub>, F. 144°; Acetat, F. 79—79,5° (J. Amer. chem. Soc. 65. 1464—65. Aug. 1943. Austin, Texas, Univ.) 218.2371

J. Elmore Jones, 3,4-Dicyandiphenyl und verwandte Verbindungen. Aus 4-Aminodiphenyl läßt sich durch Nitrieren, Ersatz der Aminogruppe durch CN, Red. der Nitrogruppe zur Aminogruppe u. nochmaligen Ersatz der letzteren durch CN 3,4-Dicyandiphenyl herstellen. Die Gesamtausbeute beträgt jedoch auf diesem Wege nur 11%. Etwas höhere Ausbeuten, nämlich 28%, werden erzielt, wenn man in 4-Aminodiphenyl durch den Backprozeß eine Na-Sulfonatgruppe einführt u. dann nacheinander die Aminogruppe u. die Na-Sulfonatgruppe durch CN ersetzt.

Versuche: 3-Nitro-4-aminodiphenyl, durch Nitrieren von 4-Acetylaminodiphenyl nebst anschließender Verseifung, Ausbeute 93%. — 3-Nitro-4-cyandiphenyl, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus dem vorigen nach SANDMEYER, gelbe Nadeln oder Platten aus A., F. 117—119°, Ausbeute 38%. — 3-Amino-4-cyandiphenyl (I), C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, durch Red. des vorigen mit SnCl<sub>2</sub> u. HCl, Platten aus A., F. 103—104°, Ausbeute 85%. Daneben entsteht 3-Amino-4-phenylbenzamid, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, hellgelbe Blättchen aus A., F. 218—219°. — Na-4-Aminodiphenyl-3-sulfonat, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NSNa, durch 48std. Verbacken von 4-Aminodiphenylsulfat bei 200—220°, Nadeln aus W., Ausbeute 84,5%. — Na-4-Cyandiphenyl-3-sulfonat, aus dem vorigen nach SANDMEYER, braune Krystalle (unrein), Ausbeute 83%. — 3,4-Dicyandiphenyl, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, durch 1std. Erhitzen des vorigen mit K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> auf 260—300° unter 30 mm Druck, Ausbeute 40%, oder aus I nach SANDMEYER, Ausbeute 37%, Nadeln aus A. oder Platten aus Ligroin, F. 159—160°. (J. org. Chemistry 10, 537—40. Nov. 1945. Rochester, N. Y., Kodak Res. Labor.) 132.2371

C. F. Koelsch, Harry Hochmann und C. D. le Claire, Die Reaktion nach Friedel und Crafts mit Zimtsäure, Crotonsäure und β-Chlorcrotonsäure. Zimtsäure gibt mit 3 Äquivalenten AlCl<sub>3</sub> in Bzl. 3-Phenylhydrindon, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O, in 40% Ausbeute u. β,β-Diphenylpropionsäure, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, in 25% Ausbeute. Aus Crotonsäure u. 2 Äquivalenten AlCl<sub>3</sub> in Bzl. entstehen 55% 3-Methylhydrindon, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O, Kp.<sub>15</sub> 132—137° u. 30% β-Phenylbuttersäure, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Aus β-Chlorcrotonsäure werden mit 3 Äquivalenten AlCl<sub>3</sub> in Bzl. 36% β,β-Diphenylbuttersäure, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>20</sub> 225°, gewonnen, die in Bzl. mit PCl<sub>5</sub> u. anschließender Zugabe von 2 Äquivalenten AlCl<sub>3</sub> 78% 3-Methyl-3-phenylhydrindon, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O (Oxim, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON, F. 167—168°) ergibt. Das hieraus mit Butylnitrit u. HCl in A. mit 63% Ausbeute hergestellte 2-Isonitroso-3-methyl-3-phenylhydrindon, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, F. 168 bis 168,5°, hydrolysiert beim Kochen im Gemisch mit verd. Essigsäure, HCl u. Brenztraubensäure mit theoret. Ausbeute zu 3-Methyl-3-phenylindandion-(1,2), C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, F. 115—116°. Aus dem Diketon entstehen mit o-Phenylendiamin in A. [3'-Methyl-3'-phenylindeno-1'-2':2,3-chinoxalin], C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, F. 129—130°, u. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in verd. NaOH α-Methyl-α-phenylhomophthalsäure, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, F. 170—172°. (J. Amer. chem. Soc. 65. 59—60. Jan. 1943. Univ. of Minnesota, School of Chem.) 202.2622

W. N. Ufimzew, Über die Umlagerung von Salzen der Sulfonsäuren. Vf. macht darauf aufmerksam, daß der Begriff der „Umlagerung“ öfters recht weit gefaßt wird. Es sei jedoch nicht angängig, z. B. im Falle der Wanderung der Sulfogruppe bei Salzen der 1-Naphthylamin-4-sulfonsäure, wie es WOROSCHOW u. Mitarbeiter (C. 1941. I. 887) tun, von einer Umlagerung zu sprechen. Es dürfte sich hier um eine Sulfurierungsrk. handeln. Bei Erhöhung der Temp. bis ca. 200° bilden sich aus Salzen der Sulfonsäuren Pyrosulfat oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, welche ihrerseits vorliegende organ. Verb. sulfurieren. Hierbei werden Verb. gebildet, die bei den entsprechenden Temp. eine größere Stabilität aufweisen. Mit dem Ba- u. Pb-Salz der 1-Naphthalinsulfonsäure bei 240° durchgeführte Vers. führten zu einer Zerlegung derselben, unter Bldg. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Naphthalin-2-sulfonsäure, Naphthalin-2,7-disulfonsäure u. a. Sulfonsäuren. Unter den gleichen Bedingungen ist das Na-Salz stabil, doch erfolgt auch dessen Zerlegung bei Ggw. von ca. 1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Da im Falle des Ba-Salzes die Disulfonsäure das Hauptprod. der Rk. ist, ist keine Umlagerung anzunehmen. Es handelt sich vielmehr um eine Abspaltung der Sulfogruppe u. Einführung einer solchen Gruppe an anderer Stelle auf Grund einer Sulfurierungsreaktion. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1619—24. 1946. Woroschilow-Inst. für organ. Farbstoffe u. Zwischenprodukte.) 146.2651

Fawzy Ghali Baddar, Dealkylierung von Phenoläthern. Die Demethylierung von Phenoläthern (I) erfolgt nach Unters. des Vf. beim Kochen der I mit Chinolin- oder Anilinhydrojodid in Chinolin; bei Verwendung von trockenem Pyridin, Diphenylamin,



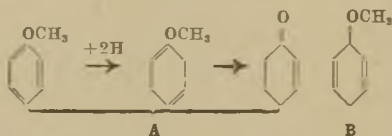
Phthalimid oder Acetanilid als Lösungsm. sind die Ausbeuten schlechter, in Anilin, Dimethylanilin oder  $\alpha$ -Methylnaphthalin tritt keine Rk. ein. Eine teilweise Demethylierung erfolgt beim Erhitzen der I mit Piperidin oder feuchtem Pyridin im Einschlußrohr auf 250–300°. — Folgende I wurden untersucht:  $\beta$ -Methoxynaphthalin, 4-Methoxydiphenyl-, 6-Brom-2-methoxynaphthalin, 4-Nitro-2-methoxynaphthalin, 2- u. 4-Methoxy-1-benzoylnaphthalin. (Nature [London] 153. 377. 25/3. 1944. Abassia, Cairo, Fouad I. Univ.)

218.2673

Arthur J. Birch, *Reduktion durch Lösung von Metallen*. I. Mitt. Zur Entscheidung der Frage, ob durch Zugabe einer Protonenquelle zwecks Erzeugung von naszierendem H der Verlauf der Red. mit metall. Na in fl. NH<sub>3</sub> beeinflusst wird, werden verschied. Naphthole, Anisole u. arom. KW-stoffe der Red. durch Na in fl. NH<sub>3</sub> mit oder ohne Zusatz von Alkoholen unterworfen. Bei den Naphtholen wird durch Zusatz von tert.-Amylalkohol die Ausbeute an Dihydronaphtholen stark erhöht. Na- $\alpha$ -Naphthoat wird auch ohne Alkoholzusatz rasch red. infolge von Elektromerie der Carboxylgruppe. Die Anisole werden durch Na allein entmethyliert, während in Ggw. von CH<sub>3</sub>OH bzw. A. neben ca. 10% Phenolen schwer isolierbare Dihydroverb. entstehen, die mit heißer Mineralsäure in  $\alpha$ - $\beta$ -ungesätt. Ketone übergeführt u. dann als Semicarbazone bzw. 2.4-Dinitrophenylhydrazone isoliert werden. Diese Rk. verläuft nach A. Die Bldg. eines Prod. B ist unmöglich, da dieses Benzolcharakter haben u. bei weiterer Red. die Methoxylgruppe verlieren würde, wie die Red. von Geranyl-methylester zu Geraniolen zeigt. KW-stoffe wurden als Reduktionsprod. nur in geringer Menge in vereinzelt. Fällen gefunden. Die Reduktionsprod. der arom. KW-stoffe werden als Nitrosochloride isoliert. Die Red. hat

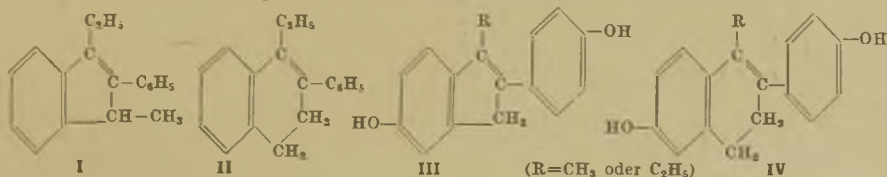
anion. Chemismus, wobei der Benzolkern eine polarisierte Form annehmen muß, die der DEWARschen Strukturformel entspricht. Die H-Addition erfolgt in o- oder m-Stellung zur Substitutionsstelle, nicht in dieser selbst oder in p zu ihr. Die Umsetzungen mit Naphtholen ergaben aus Na- $\alpha$ -Naphtholat ohne A. Spuren von 5.8-Dihydro- $\alpha$ -naphthol (I),  $\alpha$ -Naphthol + tert.-Amylalkohol 65% I, Na- $\alpha$ -Naphtholat + tert.-Amylalkohol 85% I, Na- $\beta$ -Naphtholat ohne A. Spuren von I u.  $\beta$ -Ketotetralin (II),  $\beta$ -Naphthol + tert.-Amylalkohol 65% II, Na- $\beta$ -Naphtholat + tert.-Amylalkohol 55% II. Die Red. der Anisole in Ggw. von CH<sub>3</sub>OH bzw. A. ergibt aus Anisol 20%  $\Delta^2$ -Cyclohexenon, 2-Methylanisol 12% 6-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon, 3-Methylanisol 42% 3-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon, 4-Methylanisol 33% 4-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon, 2.6-Dimethylanisol 10% 2.6-Dimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon, 2.5-Dimethylanisol 15% (?3.6-)Dimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon, 2.4-Dimethylanisol 22% 4.6-Dimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon, 3.4-Dimethylanisol 35% (?3.4-)Dimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon, 3.5-Dimethylanisol 16% 3.5-Dimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon, 5-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin Spuren 1-Keto- $\Delta^{9,10}$ -octahydronaphthalin, 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin 44% 2-Keto- $\Delta^{1,9}$ -octahydronaphthalin, 6-Methoxy-5-methyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin kein Keton, 5-Methoxyhydrinden 30% 5-Keto- $\Delta^{4,9}$ -tetrahydrohydrinden, 5-Methyl-2-isopropylanisol wenig 3-Methyl-6-isopropyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon (Piperiton). Bei den KW-stoffen entstanden aus 1.2.3.4-Tetrahydronaphthalin 1.2.3.4.5.8-Hexahydronaphthalin, aus m-Xylol 2.5-Dihydro-m-xylol, aus p-Xylol (?2.5-)Dihydro-p-xylol, u. aus p-Cymol  $\gamma$ -Terpinen.

Versuche: 5.8-Dihydro- $\alpha$ -naphthol (I), aus  $\alpha$ -Naphthol in fl. NH<sub>3</sub> in Ggw. von tert.-Amylalkohol mit Na, Prismen, F. 74°. —  $\beta$ -Keto-tetralin (II), aus  $\beta$ -Naphthol, Kp.<sub>14</sub> 140°, Semicarbazone, F. 173°. — Dihydro-2-methoxynaphthalin, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O, aus dem alkal. Reduktionsprod. von  $\beta$ -Naphthol mit Methylsulfat, Kp.<sub>14</sub> 145–150°. — 1.4-Dihydro- $\alpha$ -naphthoesäure, aus  $\alpha$ -Naphthoesäure, aus H<sub>2</sub>O Prismen, F. 112°. — 1-Methyl- $\Delta^1$ -cyclohexennitrosochlorid, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>ONCl, aus 3-Methylanisol, F. 92–93°. — 1-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexennitropiperidin, aus vorst., F. 146–147°. — 3-Methyl-2.5-dihydroanisole, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O, aus 3-Methylanisol, Kp. 170–171°. — 3-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexenonsemicarbazidacetat, aus H<sub>2</sub>O Nadeln, F. 210° Zers. — 3-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexenonsemicarbazone, analog vorst., F. 199–200°. — 3-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon-2'.4'-dinitrophenylhydrazon, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus vorst., aus Bzl./A. dunkelrote Platten, F. 173°. — 2-Keto- $\Delta^{1,9}$ -octahydronaphthalinsemicarbazone, aus dem Reduktionsprod. von 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin, F. 215°. — cis-2-Keto-9-methyldekalin, aus 2-Keto- $\Delta^1$ -octahydronaphthalin mit CH<sub>3</sub>MgJ, F. 211–213°. —  $\Delta^2$ -Cyclohexenon-2'.4'-dinitrophenylhydrazon, aus Anisol orangefarbene Nadeln, F. 163°. — 6-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexenonsemicarbazone, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>, F. 170°. — 6-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon-2'.4'-dinitrophenylhydrazon, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, orangefarbene Nadeln, F. 122–126°. — 4-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexenonsemicarbazone, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>, Prismen, F. 188–189°. — 4-Methyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon-2'.4'-dinitrophenylhydrazon, aus



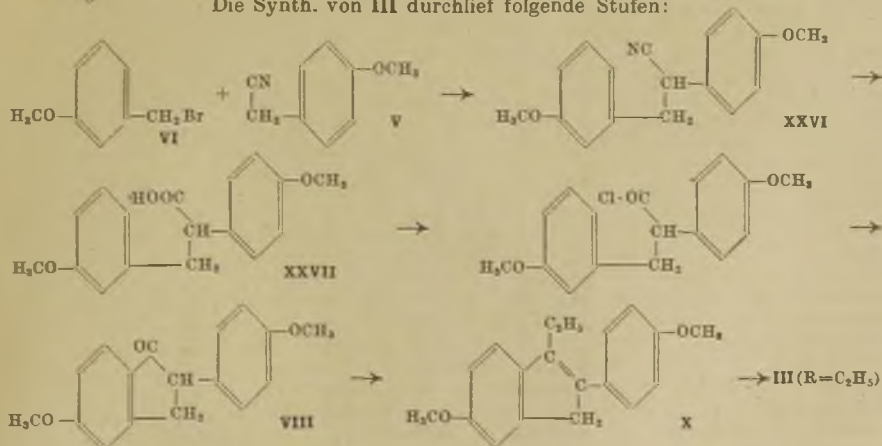
Bzl./A. rote Prismen, F. 158—159°. — 2.6-Dimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexenonsemicarbazon, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>, aus A./Dioxan Prismen, F. 210—211°. — 2.6-Dimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon-2'.4'-dinitrodiphenylhydraton, rote Nadeln, F. 153°. — 3.6(?) - Dimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon-semicarbazidosemicarbazon, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>8</sub>, Nadeln, F. 214° Zers. — 3.6(?) - Dimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon-2'.4'-dinitrodiphenylhydraton, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus Bzl./A. orangefarbene Nadeln, F. 134°. — 4.6-Dimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexenonsemicarbazon, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>, aus A. Prismen, F. 175°. — 4.6-Dimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon-2'.4'-dinitrodiphenylhydraton, aus Bzl./A. rote Nadeln, F. 152°. — 3.4-Dimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon(?) - semicarbazon, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>, aus A. Prismen, F. 193°. — 3.4-Dimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexenon(?) - 2'.4'-dinitrodiphenylhydraton, aus Bzl./A. rote Prismen, F. 146°. — 3.5-Dimethyl- $\Delta^2$ -cyclohexenonsemicarbazon, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>, Prismen, F. 177°. — 1-Keto- $\Delta^{9,10}$ -octahydronaphthalin-2'.4'-dinitrodiphenylhydraton, dunkelrote Nadeln, F. 263° Zers. — 5-Keto- $\Delta^{4,9}$ -tetrahydrohydrindensemicarbazon, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>, aus Dioxan/A. Prismen, F. 228—230°. — 1-Keto- $\Delta^{4,9}$ -tetrahydrohydrindens-2'.4'-dinitrodiphenylhydraton, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus Dioxan/A. rote Platten, F. 197—198°. — dl-Piperiton-2'.4'-dinitrodiphenylhydraton, aus A. Krystalle, F. 117—118°. — 2.5-Dihydro-m-xylol, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>, Kp 142—144°; Nitrosochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>ONCl, F. 123° Zers. — Nitropiperidin, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>, Nadeln, F. 137°. — 2.2'.4.4'-Tetramethylazoxybenzol, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, aus vorst. Nitrosochlorid, schwachgelbe Prismen, F. 75°. — 1.2.3.4.5.8-Hexahydronaphthalinnitrosochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ONCl, aus PAe. hellblaue Prismen, F. 91°. —  $\gamma$ -Terpinennitrosochlorid, F. 110°. — p-Terpinennitropiperidin, F. 144°. — 2.5(?) - Dihydro-p-xylolnitrosochlorid, Nadeln, F. 98°. Nitropiperidin, F. 133°. — 2.2'.5.5'-Tetramethylazoxybenzol, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, aus vorst. Nitrosochlorid mit alkoh. NaOH u. anschließender Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, schwefelgelbe Nadeln, F. 110°. (J. chem. Soc. [London] 1944. 430—36. Sept. Oxford, Univ.) 202.2726

Milton Silverman und Marston Taylor Bogert, *Die Synthese einiger mit Stilböstrol verwandter Inden- und Dihydronaphthalinderivate*. PLENTL u. BOGERT (C. 1941. II. 2329), SALZER (C. 1942. II. 2150) u. SOLMSEN (J. Amer. chem. Soc. 65, [1943.] 2370) synthetisierten auf verschied. Wegen Inden- u. Dihydronaphthalinderiv., die den Formeln I—IV

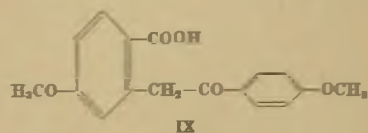


entsprechen. Nach einer kurzen krit. Beleuchtung dieser Arbeiten wird über eigene Unters. auf diesem Gebiet berichtet. Als Ausgangsmaterial für die Synth. von Verb. III u. IV (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) wurde Homoanissäurenitril (V) gewählt, das auf folgendem

Wege gewonnen wurde: p-Nitrobenzylcyanid → p-Aminobenzylcyanid → V. Es wurde mit m-Methoxybenzylbromid (VI) kondensiert (VI) entstand auf folgendem Wege: m-Oxybenzaldehyd → m-Methoxybenzylaldehyd → m-Methoxybenzylalkohol → VI). Die Synth. von III durchlief folgende Stufen:

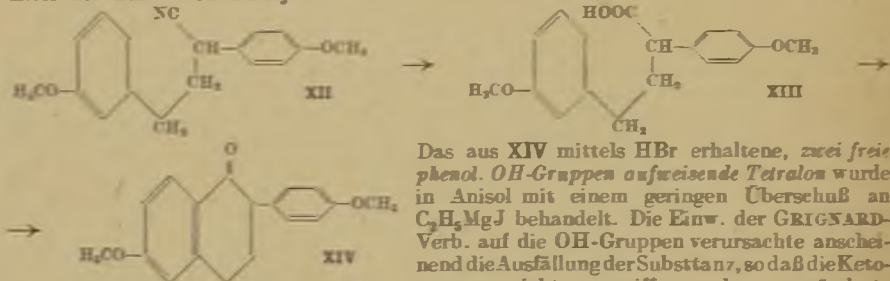


Für die Synth. des entsprechenden Dihydronaphthalinderiv. wurde VI durch *m*-Methoxyphenyläthylbromid (VII) ersetzt, das in folgenden Rkk. entstand: *m*-Bromanilin → *m*-Bromphenol → *m*-Bromanisol (XXV) → *m*-(β-Oxyäthyl)-anisol → VII. — VIII, von dem ausschließlich das niedriger schm. Isomere vom F. 96–97° entstand, ergab bei der Oxydation mit Chromsäure in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2-(4'-Methoxyphenacyl)-amissäure (IX); hieraus mit 30% ig.

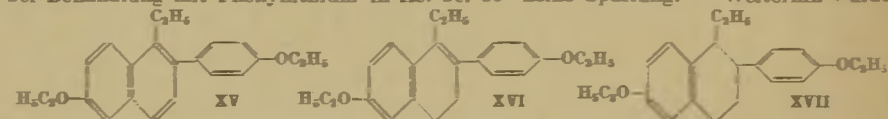


H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in alkal. Leg. Anissäure u. 4-Methoxyphthal-säure. Die Herst. von X aus VIII erfolgte durch Erhitzen mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ in Toluollsg., wobei das zunächst entstehende Carbinol W. abspaltete. Auf diesem Wege wurden außer X auch die analogen 2-Methyl-, 2-Phenyl- u. 2-Cyclohexylverb. gewonnen. Die Entmethylierung machte große Schwierigkeiten.

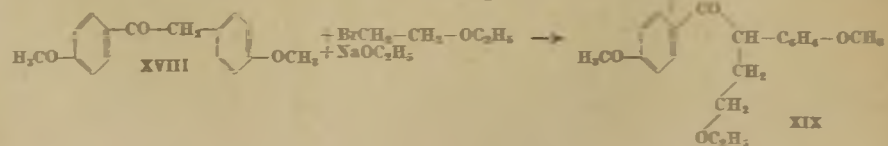
III (R = Äthyl) wurde schließlich durch Erhitzen mit konz. HBr in Eisessig u. N<sub>2</sub>-Atmosphäre gewonnen u. seine Identität mit dem Prod. von SOLMSSEY auch durch Vgl. der UV-Absorption erwiesen. — In vorhergehenden Verss., einen näheren Weg zu X zu finden, wurde eine REFORMATSKY-Rk. zwischen *p*-Methoxypropiophenon (XXXI) u. α-Chlorhomoanisäurenitril (XXXII) in Benzollsg. ausprobiert, doch konnte als einziges Prod. Di-(*p*-anisyl)-bernsteinsäurenitril (XI) isoliert werden: (*p*-)H<sub>2</sub>CO—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + Cl—CH(CN)—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—OCH<sub>3</sub>(-*p*) → (*p*-)CH<sub>2</sub>O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH(CN)—CH(CN)—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—OCH<sub>3</sub>(-*p*) (XI). — In der Dihydronaphthalinreihe wurde das Na-Deriv. von V mit VII zum Butyronitril XII umgesetzt u. dieses zur Säure XIII verseift. Der Ringschluß zum Tetralon XIV geschah unter der Einw. von POCl<sub>3</sub>:



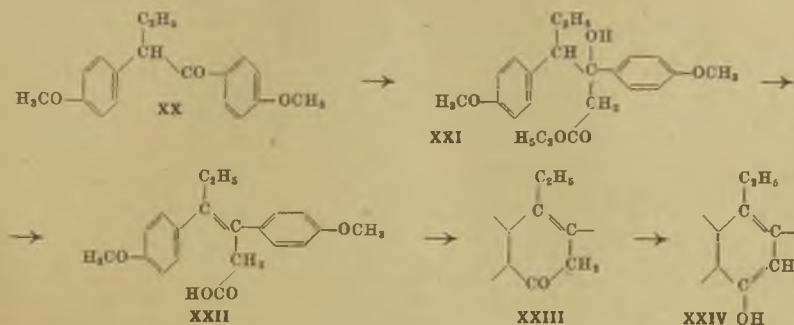
Das aus XIV mittels HBr erhaltene, zwei frei phenol. OH-Gruppen aufweisende Tetralon wurde in Anisol mit einem geringen Überschuß an C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ behandelt. Die Einw. der GRIGNARD-Verb. auf die OH-Gruppen verursachte anscheinend die Ausfällung der Substanz, so daß die Keto-gruppen nicht angegriffen u. das unveränderte phenol. Keton wiedergewonnen wurde. Unter Verwertung der Beobachtung von LÜTTINGHAUS u. SIAF (C. 1939, I. 3357), daß Phenylallyläther bei niedrigen Temp. leicht durch Organometallverb. gespalten werden kann, wurde der Diallyläther (XIV entsprechend) der Einw. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ in Bzl. unterworfen. Aus dem Reaktionsgemisch wurden die Verb. XV u. XVI oder XVII isoliert. Es wird angenommen, daß XVII u. XV durch Disproportionierung von XVI entstehen. Doch war es nicht möglich, das Vorliegen der Dihydroverb. XVI ganz einwandfrei nachzuweisen u. sie von XVII sicher zu unterscheiden. XV u. XVI erfuhren bei Behandlung mit Phenyllithium in Ae. bei 50° keine Spaltung. — Weiterhin wurde



Desoxyanisoin (XVIII) mit β-Bromäthyläther in Bzl. u. in Ggw. von Na-Äthylat kondensiert, da hierbei der Äther XIX entstehen sollte; diesen hoffte man zum entsprechenden Alkohol hydrolysieren u. den Alkohol einer Ringschließung unterwerfen zu können. Tatsächlich gewonnen wurde jedoch Dianisal (4,4'-Dimethoxystilben). Ob die cis- oder die trans-Form vorlag, konnte nicht entschieden werden. — Verss. zur Anwendung der REFORMATSKY-Rk. auf α-Äthyl-desoxyanisoin (XX) mußten abgebrochen werden. Es wurden lediglich folgende Rkk. durchgeführt: Kondensation von Bromessigsäureäthylester mit XX zu dem erwarteten Oxyester XXI, Wasserabspaltung zum ungesätt. Ester u. Verseifung zur zugehörigen Säure XXII. Der Ringschluß von XXII sollte zur Ketodihydroverb. XXIII u. dann unter Umlagerung zum tautomeren α-Naphtholderiv. XXIV führen.







Versuche: XXV, Kp.<sub>22</sub> 108—110°. — VII, Kp.<sub>13</sub> 137—139°. — V, Kp.<sub>15</sub> 153—154°. — VI, Kp.<sub>18</sub> 127—129°. — XXVI: Eine Lsg. von NaNH<sub>2</sub> aus Na u. fl. NH<sub>3</sub>, das etwas Ferrinatrhexahydrat enthielt, wurde langsam unter Rühren mit V, nach 20 Min. (Bldg. der Na-Enolatverb.) mit Bzl. versetzt, 3 Stdn. erhitzt u. nach Zugabe von VI 6 Stdn. unter Rückfluß gehalten, Nd., F. 93—94°. — XXVII, durch Verseifung von XXVI mit NaOH in A., F. 105—106°. — VIII, durch Überführung von XXVII in das Säurechlorid u. Behandlung mit SnCl<sub>4</sub>, F. 96—97°. Durch Einw. von POCl<sub>3</sub> auf XXVII konnte der Ringschluß nicht erzwungen werden. — Oxydation von VIII mit Chromsäure zu IX, F. 181 bis 183°; weiter mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu 4-Methoxyphthalsäureanhydrid, F. 95—96°. — Aus VIII mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Toluol 3-Äthyl-2-(p-anisyl)-6-methoxyindin (XXVIII), F. 87—88°. — III (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), aus XXVIII mit HBr, F. 176—177°; Diacetat, F. 121—122°. — 3-Cyclohexyl-2-(p-anisyl)-6-methoxyindin, aus VIII u. Cyclohexylmagnesiumbromid, F. 137 bis 139°. — 3-Phenyl-2-(p-anisyl)-6-methoxyindin, aus VIII in analoger Weise, F. 115 bis 117°. — XII, aus V (Na-Verb.) u. VII, Kp.<sub>1</sub> 199°. XIII, durch Verseifung von XII mit NaOH, F. 100—101°. — XIV (aus XIII gewonnen), F. 124—126°. — 2-(p-Oxyphenyl)-6-oxytetralon-1 (XXIX), durch Entmethylierung von XIV, F. 266—271° (Zers.). — 2-(p-Allyloxyphenyl)-6-allyloxytetralon-1 (XXX), aus XXIX u. Allylbromid in Ggw. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, F. 69—70°. — XV, aus XXX mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr, F. 130—132°. — XVII oder XVI, aus der alkoh. Mutterlauge von XV, F. 67—78°. — Aus XXXI u. XXXII die Verb. XI. — Aus XVIII u. β-Bromdiäthyläther Dianisal. — Aus XX u. u. Bromessigsäureäthylester die Verb. XXI, F. 82—83°, dann durch Behandlung mit kalter konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Erhitzen mit 20%ig. NaOH während 30 Min. die Verb. XXII, β-(p-Anisyl)-γ-äthyl-γ-(p-anisyl)-β-butensäure, F. 145—146°. (J. org. Chemistry 11. 34—49. Jan. 1946. New York 27, N. Y., Columbia Univ., Organic Chem.) 320.2726

Charles K. Bradsher und E. Studley Smith, *Aromatische Ringdehydrierung*. XII. Mitt. *Der Mechanismus der Ringbildung der o-Benzylphenone*. II. (XI. vgl. J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 854). Es wurde gezeigt, daß die Behandlung eines geeigneten Ketamins mit Bromwasserstoffsäure auch dann zur Bldg. eines 6gliedrigen Ringes führt, wenn das intermediär zu erwartende Keton zur Enolisierung nicht fähig ist.

Versuche: o-Chlorphenyldimethylcarbinol, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>OCl, aus o-Chlorbenzoesäuremethyl ester u. Methyl-MgJ in Ae., Öl, Kp.<sub>3</sub> 94°. — o-Chlor-2,2-diphenylpropan, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>Cl, aus dem vorigen durch Behandlung mit einer Suspension von AlCl<sub>3</sub> in Bzl. in der Kälte, Kp.<sub>7</sub> 146°. — o-Nitril-2,2-diphenylpropan, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N, aus dem vorigen durch Erhitzen mit Kupfer (I)-cyanid auf 250° im geschlossenen Rohr in Ggw. von Phenylacetonitril u. Pyridin, Prismen aus A., F. 62—63,5°. Dies Nitril war gegen alkoh. KOH sehr beständig u. konnte erst durch längeres Erhitzen auf 250° im Bombenrohr in Ggw. von Pyridin u. CuCN durch W. übergeführt werden in o-[α,α-Dimethylbenzyl]-benzamid, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>ON, Prismen aus A., F. 136,5—137,5°. Dies wurde auch aus o-Chlor-2,2-diphenylpropan direkt erhalten. Es ließ sich mit konz. Salzsäure u. Essigsäure nicht hydrolysieren. *Ketiminhydrochlorid des o-Benzoyl-2,2-diphenylpropan*, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>NCl, aus dem obigen Nitril u. Phenyl-MgBr, Nd. aus Bzl. durch HCl, schwer hydrolysierbar, ging durch Kochen mit 48%ig. HBr über in 9,9-Dimethyl-10-phenyl-9,10-dihydroanthracen, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>, Reinigung durch Vakuumsublimation, Prismen aus A., F. 145—146°; dessen Struktur wurde bewiesen durch Darst. aus o-Benzhydrylbenzoesäuremethyl ester. Letzterer ergab mit Methyl-MgJ ein Carbinol, das nicht kryst. oder bei 10—15 mm Druck dest. werden konnte, welches aber in der Kälte mit AlCl<sub>3</sub> in CS<sub>2</sub> in das Anthracenderiv. überging. (J. Amer. chem. Soc. 65. 1643—45. Aug. 1943. Durham, N. C., Duke Univ., Chem. Labor.) 341.2778

Charles K. Bradsher und Lorence Rapoport, *Aromatische Ringdehydrierung*. XIII. Mitt. 1.2.3.4-Dibenzophenanthren. (XII. vgl. vorst. Ref.) Eine einfache u. bequeme Meth. zur Darst. von 1.2.3.4-Dibenzophenanthren wurde gefunden in der Anwendung einer Verb. vom Typ der Olefinoxyde zur Ringbildg. (vgl. auch BRADSEER, C. 1940. I. 1654). Die für diesen KW-stoff u. seine Derivv. gefundenen Daten stimmen mit denen von HEWETT (vgl. C. 1938. I. 3468) überein.

Versuche: 1-[2-Biphenyl]-3.4-dihydronaphthalin, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>, aus o-Biphenyllithium u.  $\alpha$ -Tetralon in Ae., Prismen aus A., F. 75,5—76,5°, Kp.<sub>9-9</sub> 208—210°; Ausbeute 47,5%; sein Oxyd, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O, aus vorigem u. einem Überschuß von Monoperphthalsäure in Ae., Prismen aus Ae.-PAe., F. 98—99°. — 1.2.3.4-Dibenzo-9.10-dihydrophenanthren, aus vorigem durch Kochen mit einem Gemisch von Essigsäure u. HBr, nicht krystallisierbares gelbliches Harz; Pikrat, C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, dunkelrote Nadeln aus Essigsäure, F. 135—136°. — 1.2.3.4-Dibenzophenanthren, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>, aus der freien, rohen Dihydroverb. durch Erhitzen mit Schwefel oberhalb 200°, gelbe Krystalle aus Essigsäure, F. 115—116°; sein rotes Pikrat, F. 139,5—140,5°; durch Oxydation mit Natriumdichromat ein rotes Chinon F. 238—240°. (J. Amer. chem Soc. 65. 1646—47. Aug. 1943.) 341.2778

R. C. Blume und H. G. Lindwall, *Formylierung und Cyanäthylierung von substituierten Indolen*. In 2-Phenylindol läßt sich nach der Meth. von REIMER u. TIEMANN mit Chlf. u. KOH eine Aldehydgruppe in 3-Stellung einführen. Das entstandene Prod. kann am N methyliert bzw. äthylert werden. — Bei der Einw. von Acrylnitril auf 2-Phenylindol in Ggw. von Trimethylbenzylammoniumhydroxyd u. Dioxan nach dem Verf. der I. G. FARBENINDUSTRIE AKT.-GES. (F. P. 47563) erfolgt Cyanäthylierung in 1-Stellung. Die so erhaltene Verb. wird nach WOLFF u. WERNER (D. R. P. 614 326) mit N-Methylformanilid in 1-[2'-Cyanäthyl]-2-phenylindol-3-aldehyd umgewandelt. Das gleiche Prod. wird aus 2-Phenylindol-3-aldehyd u. Acrylnitril hergestellt, wodurch seine Konst. bewiesen wird. — Die Cyanäthylierung mit Acrylnitril läßt sich auch auf Indol-3-aldehyd oder dessen 2-Methylderiv. anwenden. Geht man bei dieser Synth. von Pyrrol aus u. verseift anschließend, so erhält man  $\beta$ -[1-Pyrrolyl]-propionsäure.

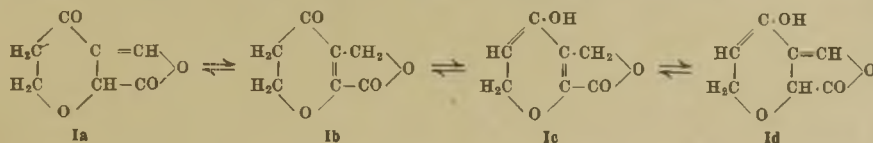
Versuche: 2-Phenylindol-3-aldehyd, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ON, durch Einw. von Chlf. u. KOH auf 2-Phenylindol in Ggw. von A., Nadeln aus A., F. 253—254°, Ausbeute 52%; Oxim, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, F. 184,5—185°; Semicarbazon, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>4</sub>, F. 238° Zers.; p-Nitrophenylhydrazon, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. 281° Zers. (Als Nebenprod. entsteht 2-Phenyl-3-chlorochinolin, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>NCl, F. 92,5—93°). — 1-Methyl-2-phenylindol-3-aldehyd, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON, aus dem vorigen u. Dimethylsulfat in Ggw. von KOH, Plättchen aus verd. A., F. 122,5—124°, Ausbeute 80%; Oxim, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, F. 178—178,5°. — 1-Äthyl-2-phenylindol-3-aldehyd, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON, analog mit Diäthylsulfat, Prismen aus A., F. 104,5—105,5°, Ausbeute 70%; Oxim, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>, F. 195—197° Zers. — 1-[2'-Cyanäthyl]-2-phenylindol, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, aus 2-Phenylindol u. Acrylnitril, Nadeln aus A., F. 88,5—89°, Ausbeute 80%. — 1-[2'-Cyanäthyl]-2-phenylindol-3-aldehyd, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, aus dem vorigen u. Methylformanilid in Ggw. von POCl<sub>3</sub> u. o-Dichlorbenzol, Ausbeute 60%, oder aus 2-Phenylindol-3-aldehyd u. Acrylnitril, Ausbeute 90%, Nadeln aus Äthylacetat, F. 155—156,5° (Oxim, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>, F. 211° Zers.). — 1-[2'-Cyanäthyl]-indol-3-aldehyd, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, aus Indol-3-aldehyd u. Acrylnitril, Krystalle aus Äthylacetat, F. 127—127,5° (Oxim, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>, F. 180—181° Zers.). — 1-[2'-Cyanäthyl]-2-methylindol-3-aldehyd, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, aus 2-Methylindol-3-aldehyd u. Acrylnitril, Nadeln aus Äthylacetat, F. 148—149° (Oxim, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>, F. 181—182° Zers.). —  $\beta$ -[1-Pyrrolyl]-propionsäure, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, durch Einw. von Acrylnitril auf Pyrrol u. anschließende Verseifung mit KOH, F. 59—60°, Kp.<sub>3</sub> 125—135°, Ausbeute 80%. (J. org. Chemistry 10. 255—58. Mai 1945. New York, N. Y., New York Univ.) 132.2981

K. G. Misutsch, *Über die Alkylierung magnesiumorganischer Verbindungen durch Carbonsäureester*. Es wird die alkylierende Wrkg. von Acetyl-N-oxymethylcarbazol (I) u. Benzoyl-N-oxymethylcarbazol (II) bei Rkk. mit CH<sub>3</sub>MgJ, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr u. Mg-organ. Verb. prim. u. sek. Amine aufgezeigt. Es wird angenommen, daß die Ester zwischen dem O u. dem Nichtcarbonyl-C gespalten werden, wodurch sich die anomale alkylierende Wrkg. erklären läßt. Bei Einw. von prim. Mg-Halogenalkylen werden N-substituierte Carbazole, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>NCH<sub>2</sub>R', erhalten. Die Rk. verläuft demnach nach: >N—CH<sub>2</sub>—O—C( : O)—R + R'MgX  $\rightarrow$  NCH<sub>2</sub>R' + RCO<sub>2</sub>MgX. Organomagnesiumverb. von prim. Aminen ergeben Gemische von mono- u. disubstituierten Aminen, wobei bei tieferen Temp. mehr Monosubstitutionsprodd. gebildet werden.

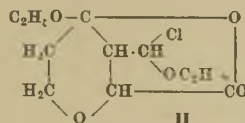
Versuche: N-Äthylcarbazol, durch Einw. von CH<sub>3</sub>MgJ auf I in Ae. bei 0°, Ausbeute 73,9%, F. 67,4—67,8°; Pikrat, F. 101,2—102°. — N-Propylcarbazol, Ausbeute ~67%, F. 48,2—49,0°; Pikrat, F. 98,0—98,5°. — N-Benzylcarbazol, durch Einw. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr auf I oder durch Einw. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr auf II neben Benzoessäure, Ausbeute

75,9%, F. 118—118,8°. — *N*-9-Methylcarbazylinilin, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, durch Einw. eines Gemisches aus Mg, CH<sub>3</sub>J u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> auf I, gelbliche Krystalle, Ausbeute 30%, F. 147 bis 148,5°. Daneben fällt in einer Ausbeute von 41,5% *N,N'*-Bis-9-methylcarbazylinilin, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>, an, F. 222—224°, u. *N,N'*-Dicarbazylmethan, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, durch Einw. von Carbazylyl-9-MgJ auf I, Ausbeute 72,5%, aus Toluol Krystalle, F. 313—314°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.). 1471—74. 1946. Moskau, Woroschilow-Inst. für organ. Halbprod. u. Farbstoffe.) 146.3040

F. Bergel, A. L. Morrison, A. R. Moss und H. Rinderknecht, *Eine antibakterielle Substanz von Aspergillus clavatus. Patulin*, aus *Penicillium patulum* (vgl. RAISTRICK u. a., Lancet 245. [1943.] 625), *Clavatin* (I), aus *Aspergillus clavatus* (vgl. Nature [London] 152. [1943.] 750; HOOPER u. a., C. 1944. II. 25), *Claviformin*, aus *Penicillium claviforme* (CHAIN, FLOREY u. JENNINGS, Brit. J. exp. Pathol. 23. [1942.] 202) werden als ident. erkannt. Die von RAISTRICK (l. c.) gegebene Konst. des *Patulins* als *Anhydro-3-oxymethylentetrahydro-γ-pyron-2-carbonsäure* (Ia) wird für I bestätigt u. durch die tautomeren Formen Ib—d erweitert. Aus erschöpfend hydriertem I bildet sich mit HBr β-(α-Brom-n-propyl)-butyrolacton, u. weiter mit H<sub>2</sub> β-n-Propylbutyrolacton. Mit alkoh. HCl liefert I ein Öl der Konst. II, das mit verd. alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3-Chlormethylentetrahydro-γ-pyron-2-carbonsäure (III) ergibt, deren erschöpfende Hydrierung zur 3-Methyltetrahydro-γ-pyron-2-carbonsäure führte. Hieraus entsteht mit HJ α,ε-Dijod-γ-keto-β-methylcapronsäure, die mit H<sub>2</sub> die γ-Keto-β-methylcapronsäure ergibt. II u. III geben mit HJ bei höherer Temp. ε-Jod-γ-ketocapronsäure (F. 92—94°). Diese Rkk. fixieren die 7 C-Atome von I u. die Lagebeziehungen der Keto- u. der Lactongruppe. Die Ketogruppe von I wird sehr leicht acyliert u. ätherifiziert, ebenso leicht werden die Ester u. Äther gespalten. Ozonisierung u. Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> geben HCOOH, Glyoxal u. wenig Oxalsäure. I ist opt. inakt., gibt mit FeCl<sub>3</sub> keine Farbkr., obwohl sein UV-Absorptionsspektr. dem des *Acetats* nahezu gleicht. I nimmt in Eisessig 1 Mol Br u. bei der Hydrolyse 3—4 H<sub>2</sub> auf.



Versuche: *Clavatin* (I), C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, Darst. vgl. WIESNER (C. 1942. II. 2598), aus Chlf., F. 109,5—110,5°; UV-Absorptionsspektr.: λ<sub>max</sub> = 2765 Å, ε<sub>max</sub> = 16600; *Acetat*, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 118—120°. λ<sub>max</sub> = 2770 Å, ε<sub>max</sub> = 17600; wird hydrolysiert durch kalte 0,2n HCl; *Phenylhydrazon*, F. 149 bis 150°; λ<sub>max</sub> = 4130 Å u. 2690 Å, ε<sub>max</sub> = 17400 u. 13300; *Oxim*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N, aus I oder dem *Acetat* mit NH<sub>2</sub>OH, F. 152—153° Zers.; *Oximmonoacetat*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N, aus dem *Oxim* mit *Acetanhydrid* + *Pyridin*, F. 82—84°. — *Dihydroclavatinphenylhydrazon*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus I-Phenylhydrazon mit H<sub>2</sub> in Ggw. von PdCl<sub>2</sub>-Kohle, F. 180—183°; λ<sub>max</sub> = 3800 Å u. 2490 Å, ε<sub>max</sub> = 35700 u. 15400. — *Clavatinmethyläther*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, aus I mit CH<sub>3</sub>J + Ag<sub>2</sub>O in Ae., sublimiert bei 45—50°/0,1 mm, unbeständig, F. 69—70°. — *Clavatinbenzoat*, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, aus I mit *Benzoessäureanhydrid* in *Pyridin*, Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH, F. 143,5—144,5°. — β-(α-Brom-n-propyl)-butyrolacton (IV), C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Br, Kp.<sub>15</sub> 175—180°. Aus dem Prod. der Druckhydrierung von I mit HBr. — β-Oxymethylcapronsäurephenylhydrazid, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus IV durch Hydrierung u. Umsetzung mit Phenylhydrazin; glänzende Platten, F. 112,5—113,5°, ident. mit dem Phenylhydrazid aus β-Propylbutyrolacton nach CLUTTERBUCK u. a. (vgl. C. 1937. II. 2377). — *Butyrolacton-β-(n-propyl-α'-piperidiniumjodid)*, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>NJ, aus IV mit Piperidin + NaJ in Aceton/HCl, aus A./Äthylacetat, F. 170—171°. — *Acidolyse- u. Alkoholysed.* von II, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>Cl, aus I mit alkoh. HCl, Kp.<sub>0,15</sub> 114—116°. — 3-Chlormethylentetrahydro-γ-pyron-2-carbonsäure (III), C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Cl, aus II im sd. Gemisch 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/A., Nadeln, F. 129 bis 130°. — 3-Chlormethylentetrahydro-γ-pyron-(2',4'-dinitrophenylhydrazon), C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>Cl aus III mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin in A. + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, rote Nadeln, F. 189—190°. — 3-Methyltetrahydro-γ-pyron-2-carbonsäure, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus III durch Aufnahme von 2 H<sub>2</sub> in Ggw. von PdCl<sub>2</sub>-Kohle. *S-Benzylthiuroniumsalz*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, aus Methyläthylketon, F. 149—150°. *p-Phenylphenacyl ester*, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, aus Bzl./Bzn. Nadeln, F. 125—127°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, aus Toluol F. 197—199°. — α,ε-Dijod-γ-keto-β-methylcapronsäure, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>J<sub>2</sub>, aus vorst. mit HJ (D. 1,7), aus Pae. Nadeln, F. 103 bis 105°. — γ-Keto-β-methylcapronsäure, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus Äthyl-(2-keto-1-methyl-n-butyl)-malonat (vgl. RAISTRICK, l. c.) durch Verseifen u. Decarboxylieren, Kp.<sub>12</sub> 142—143°.



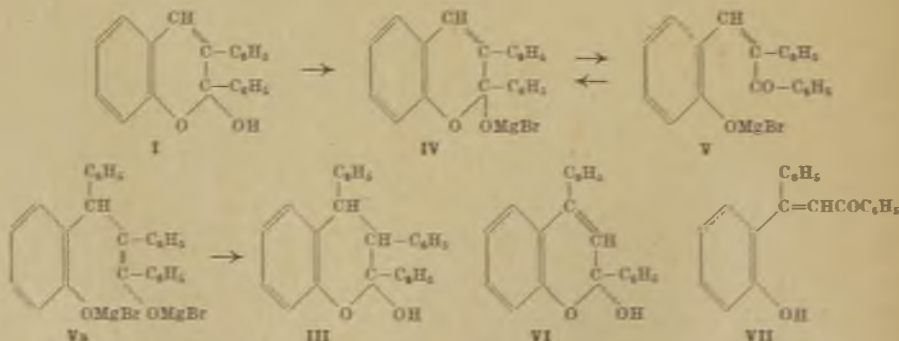


*S-Benzylthiuroniumsalz*, F. 145,5–146,5°, ident. mit dem aus vorst. Dijodsäure nach Titration mit 0,1n NaOH u. anschließender katalyt. Hydrierung erhaltenen Salz. (J. chem. Soc. [London] 1944. 415–21. Sept. Welwyn Garden City, Roche Prod. Ltd., Res. Dep.) 202.3230

N. B. Parekh und R. C. Shah, *Nitrierung des 5-Oxy-4-methylcumarins sowie der 5-Oxy-4-methylcumarin-6-carbonsäure und ihres Methylesters*. Bei 0° führt die Nitrierung von 5-Oxy-4-methylcumarin (I) zum 5-Oxy-4-methyl-8-nitrocumarin (II), bei höherer Temp. zum 6,8-Dinitroderiv. (III). Die Nitrierung der 5-Oxy-4-methylcumarin-6-carbonsäure (IV) u. ihres Methylesters (V) führt zu 8-Nitroderiv.; Decarboxylierung der 8-Nitro-carbonsäure ergibt II. Die Annahme, daß die Nitrierung in 8-Stellung erfolgt, wird wie folgt bewiesen: Kochen des Nitroderiv. von I u. IV mit NH<sub>4</sub>OH u. anschließender Ansäuerung liefert wieder die Nitroverb., die Nitrogruppe befindet sich also nicht im Pyronring. Eine Nitrierung in 7-Stellung ist nicht anzunehmen, da OH ein Substituent 1. Ordnung ist. Ebenso ist die 6-Stellung der Nitrogruppe wenig wahrscheinlich, da II nur eine schwache FeCl<sub>2</sub>-Rk. gibt, entsprechend einem p-Nitrophenol. Den entscheidenden Strukturbeweis lieferte das Ergebnis der Nitrierung von IV, da hier wegen der Besetzung der 6-Stellung der Eintritt der Nitrogruppe nur in 8 oder 3 (Pyronring) erfolgen konnte.

Versuche: II, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, aus I (vgl. C. 1938. II. 526) durch Nitrierung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–HNO<sub>3</sub> bei 0–5°. Aus Essigsäure goldgelbe Prismen, F. 174–176° Zers. — 5-Oxy-8-nitro-4-methylcumarin-6-carbonsäuremethylester, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N (VI), aus V mit HNO<sub>3</sub> in Eisessig. Aus Essigsäure goldgelbe Nadeln, F. 201–202°. — 5-Oxy-8-nitro-4-methylcumarin-6-carbonsäure, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>N (VII), aus VI durch Schütteln mit 10%ig. NaOH (anschließend 60 Stdn. stehenlassen) oder 30 Min. langes Erhitzen mit Alkali auf dem Wasserbad. Aus heißem W. gelbe Nadeln, F. 220–221° Zers. — Die Nitrierung von IV mit HNO<sub>3</sub> in heißem Eisessig ergab ein aus heißem W. in gelben Nadeln kryst. Prod. vom F. 220 bis 221° Zers., das sich in jeder Beziehung als mit VII ident. erwies. Mischschmelzpunkt wurde nicht bestimmt. Mit NaHCO<sub>3</sub> u. KHCO<sub>3</sub> wurden unter Aufschäumen schwer lös. Salze gebildet. In Alkali erfolgt Lsg. mit gelber, nicht fluoreszierender Farbe. Decarboxylierung (durch Erhitzen mit W., Eisessig u. konz. HCl im verschlossenen Rohr auf 135 bis 140° während 7–8 Stdn.) lieferte ein mit II ident. Produkt. — 5-Oxy-6,8-dinitro-4-methylcumarin, C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, aus I mit konz. HNO<sub>3</sub>. Aus wss. CH<sub>3</sub>OH gelbe Prismen, F. 181 bis 182°. (J. Indian chem. Soc. 19. 335–38. Aug. 1942. Bombay, Royal Inst. of Sci.) 148.3254

T. A. Geissman und Erwin Baumgarten, *Die Reaktion zwischen Lactonen und dem Grignardreagens*. II. Mitt. *Über die Zwischenstufen der Reaktion*. (I. vgl. C. 1941. II. 2812.). 2,3-Diphenylchromenol-2 (I), dessen Konst. durch seine Eig. u. eine Reihe von Rkk. hinlänglich bewiesen ist, ergab bei der Umsetzung mit Phenyl-MgBr 2,3,4-Triphenylchromanol-2 (III), dessen Bldg. nur verständlich ist, wenn man intermediär eine Aufspaltung des prim. Adduktes IV zu V u. anschließend eine 1,4-Addition des Phenyl-MgBr an V zu Va annimmt. Die Aufspaltung von IV zu V ist zweifellos auf die besondere Eigent. des Magnesiumhalogenidrestes zurückzuführen, wobei allerdings Einzelheiten noch ungeklärt sind. 2,4-Diphenylchromenol-2 (VI), das als Vergleichssubstanz zu I synthetisiert wurde, ist im Gegensatz zu I sehr unbeständig u. lagert sich bald in das gelbe trans-Chalkon,  $\beta$ -Phenyl-o-oxystyrylphenylketon (VII) um. Mit Phenyl-MgBr lieferte VI ein Gemisch aus  $\alpha$ -Phenyl-o-oxystyryldiphenylcarbinol u. dem entsprechenden Chromen.

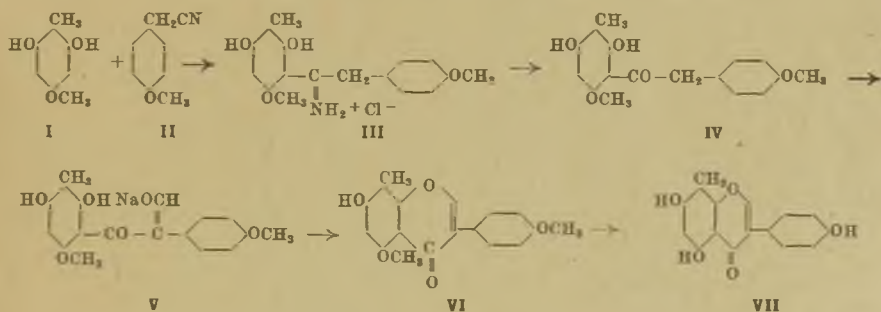


Versuche: 2,3-Diphenylchromenol-2 (I), aus 3-Phenylflavylumferrichlorid in Ae. durch Einw. von W.; aus Ae.-Ligroin Krystalle vom F. 122–122,5°. — 2,3,4-Triphenyl-

2-chromanol (III),  $C_{27}H_{22}O_2$ , aus I durch Einw. von  $C_6H_5MgBr$  in Ae.; Ausbeute 72%. Aus A. Krystalle vom F. 158,5—159°. — 2.3.4-Triphenyl-2-chromen, aus III durch Wasserabspaltung mittels Eisessig u. einer Spur  $H_3PO_4$ ; Krystalle vom F. 129—129,5°. — 2.4-Diphenylchromen-2, (VI),  $C_{21}H_{16}O_2$ , aus 4-Phenylflavyliumferrichlorid in Aceton mit W.; aus Ae. PAe. Krystalle vom F. 68—71° mit vorerhitztem Bad, dagegen F. 136—138° bei langsamem Erhitzen unter gleichzeitiger Gelbfärbung. (J. Amer. chem. Soc. 65. 2135—36. Nov. 1943. Los Angeles, Calif., Univ.) 180.3255

P. Karrer und C. Trugenberger, *Oxydation eines weiteren Pyryliumfarbstoffes zu einem Flavonolfarbstoff*. Aus *p*-Methoxysalicylaldehyd u.  $\omega$ .4'-Dimethoxyacetophenon in Eisessig entsteht beim Sättigen mit HCl 3.7.4'-Trimethoxy-2-phenylbenzopyryliumchlorid, Krystalle aus verd. HCl. Daraus beim kurzen Erhitzen mit A. u. Na-Acetat der Äthyläther der Carbinolbase,  $C_{20}H_{22}O_5$ , Krystalle aus A., F. 115°. Analog der Methyläther,  $C_{15}H_{20}O_5$ , F. 104°. Oxydation des Methyläthers mit Phthalpersäure (2 Äquivalente) in Bzl.—Ae. ergab 3-Oxy-7.4'-dimethoxyflavon,  $C_{17}H_{14}O_5$ , F. 193°. (Helv. chim. Acta 28. 444—45. 2/5. 1945. Zürich, Univ.) 173.3258

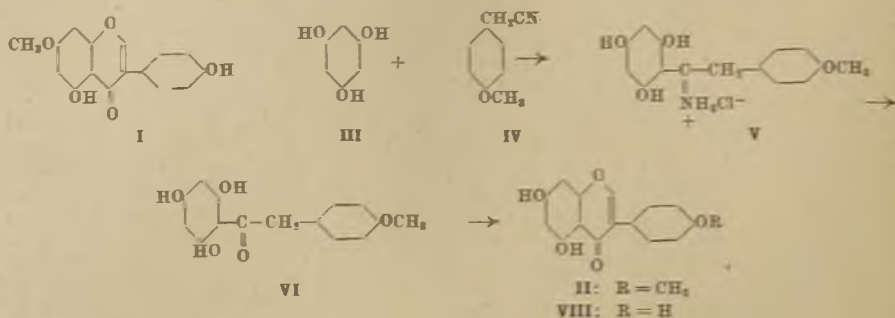
R. L. Shriner und Clarence J. Hull, *Isoflavone*. II. Mitt. *Eine Synthese des Methylgenistein*. Die von OKANO u. BEPPU (C. 1939. II. 4010) dem aus Sojabohnen isolierten Methylgenistein zugeschriebene Konst. VII wurde durch Synth. bestätigt. Diese ging aus von 2.6-Dioxy-4-methoxytoluol (I) u. Homoanisonitril (II). I wurde gewonnen durch Kondensation von Phloroglucin mit  $CH_2O$  zu 2.2'.4.4'.6.6'-Hexaoxydiphenylmethan, Spaltung desselben mit Zn-Staub u. Alkali in Phloroglucin u. 2.4.6-Trioxytoluol, das mit  $CH_3OH$  u. HCl in I überging. II wurde hergestellt durch katalyt. Hydrierung von Anisaldehyd zu *p*-Methoxybenzylalkohol, Überführung in das entsprechende Benzylchlorid u. Behandlung desselben mit KCN. — Durch Kondensation von I u. II mit HCl +  $ZnCl_2$  entstand das Ketiminhydrochlorid III, das sofort zum Desoxybenzoin IV hydrolysiert wurde. Dieses wurde mit Äthylformiat u. Na zum Na-Salz V kondensiert, das beim Ansäuern in 4'.5-Dimethoxy-7-oxy-8-methylisoflavon (VI) überging. Dieses wurde mit HJ hydrolysiert zu 4'.5.7-Trioxy-8-methylisoflavon (Methylgenistein) (VII).



Versuche: 2.4.6-Trioxytoluol, gelbliches Pulver, F. 210—213°. — I, F. 124 bis 125°. — *p*-Methoxybenzylchlorid,  $Kp_{8-10}$  101—103°. — II,  $Kp_9$  131—134°. — IV,  $C_{17}H_{16}O_5$ , aus I u. II in Ae. mit  $ZnCl_2$  unter Einleiten von HCl-Gas bei 0°, nach 2-tägigem Stehen bei 0° das ausgefallene III in W. u. wenig  $H_2SO_4$ , 45 Min. gekocht, aus 50%ig. A. Krystalle, F. 125—127°. — Methylgenisteindimethyläther (VI),  $C_{18}H_{16}O_5$ , aus IV mit Äthylformiat u. Na bei 0° (12 Stdn.) u. Zerlegung von V mit verd. HCl bei 0°; aus A. Krystalle, F. 268—272° Zers. — VII,  $C_{16}H_{12}O_5$ , aus VI durch 5std. Kochen mit HJ; aus 60%ig. A. hellgelbe Nadeln, F. 296—300°. — Triacetylderiv.,  $C_{22}H_{18}O_8$ , aus Essigsäure, F. 184 bis 185°. (J. org. Chemistry 10. 228—31. Mai 1945. Bloomington, Ind., Univ.) 167.3261

R. L. Shriner und Clarence J. Hull, *Isoflavone*. III. Mitt. *Die Struktur von Prunetin und eine neue Synthese von Genistein*. (II. vgl. vorst. Ref.) Für Prunetin, das Aglykon des Prunetrins aus der wilden Kirschenart *Prunus emarginata*, standen die Formeln I u. II zur Diskussion. Das von Vff. synthetisierte II war jedoch verschieden von Prunetin, dem folglich die von FINNEMORE (Pharmac. J. 31. [1910.] 604) vorgeschlagene Konst. I zukommt. Zu diesem Zweck wurde das substituierte Desoxybenzoin VI auf 3 verschieden. Wegen dargestellt: 1. aus Phloroglucin (III) u. Homoanisonitril (IV) nach HOESCH u. Verseifung des Ketiminhydrochlorids V, 2. durch FRIESENsche Verschiebung aus 3.5-Dioxyphenylhomoanisat u. 3. durch direkte Acylierung von III mit Homoanisäurechlorid.

Der 1. Weg gab die beste Ausbeute. VI wurde mit Ameisensäureäthylester u. Na zu II kondensiert u. dieses zum Genistein (4'.5.7-Trioxisoflavin) (VIII) hydrolysiert. —



2.4.6-Trioxo- $\omega$ -(*p*-methoxyphenyl)-acelophenon (VI), aus 50%ig. Methanol Krystalle, F. 192—193°. — 4'-Methoxy-5.7-dioxyisoflavin (II), C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, aus A. lange Nadeln, F. 214,5—215° (Prunetin hat F. 242°). — Genistein (VIII), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, aus VI durch 4std. Kochen mit HJ (D. 1,7); aus verd. A. Nadeln, F. 285—293° Zers. (J. org. Chemistry 10. 288—91. Juli 1945.) 167.3261

Leandro Panizzon, Darstellung der Pyridyl- und Piperidylglycetonitrile und einige ihrer Umwandlungsprodukte. II. Mitt. (I. vgl. Helv. chim. Acta 27. [1944.] 1748.) Während die Hydrierung des  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -pyridyl-(2)-acetonitrils (I) mit Ni zu einem Gemisch von  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -pyridyl-(2)- $\alpha$ thylamin (II) u. der sek. Base Di- $[\beta$ -phenyl- $\beta$ -pyridyl-(2)- $\alpha$ thyl]-amin (III) führte, lieferte das isomere  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -pyridyl-(4)-acetonitril (IV) anscheinend nur die prim. Base, das  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -pyridyl-(4)- $\alpha$ thylamin (V). Bei der Hydrierung von I mit PtO nach ADAMS sowie bei der Red. mit Na u. A. entstand  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -piperidyl-(2)- $\alpha$ thylamin (VI). Mit Alkylmagnesiumhalogeniden reagieren die Nitrile vom Typ I weder in Ae. noch in Anisol unter Bldg. der Ketone. Dagegen reagieren Acetonitrile, die am  $\alpha$ -C-Atom kein H-Atom mehr tragen, wie  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -pyridyl-(2)-acetonitril (VII) in beiden Lösungsmitteln gut.

Versuche:  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -pyridyl-(2)- $\alpha$ thylamin (II), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, aus I in absol. A. mit Ni (nach RUFÉ) unter Druck bei 60—70°, Trennung von III durch Abscheidung von II als essigsäures Salz aus Essigester mit Essigsäure, aus Essigester, F. 124°; freie Base, Kp<sub>12</sub> 170°; zieht aus der Luft begierig CO<sub>2</sub> an; Hydrochlorid, aus Essigester mit HCl-Gas, F. 210—211°. — Di- $[\beta$ -phenyl- $\beta$ -pyridyl-(2)- $\alpha$ thyl]-amin, C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>, aus den Mutterlaugen von II-Acetat, aus Ae. Krystalle, F. 86°; Dibromhydrat, F. 140°; Dipikrat, F. 179—180°. —  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -piperidyl-(2)- $\alpha$ thylamin (VI), C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, Kp<sub>0,75</sub> 130—132°, F. 82°; Acetat, F. 99°; Dihydrochlorid, aus Essigester, F. 315—320°. —  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -piperidyl-(2)- $\alpha$ thylguanidin, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, aus II-Acetat in A. mit Cyanamid (5 Stdn. Kochen); das Acetat, aus A.-Essigester, schm. bei 202°. —  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -pyridyl-(4)- $\alpha$ thylamin (V), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, aus IV durch Hydrierung mit Ni in A. bei 60—70° unter Druck; Dichlorhydrat, aus A., F. 200°; hygroskopisch. —  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -pyridyl-(2)-acetonitril (VII), C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus I in Toluol mit CH<sub>3</sub>J in Ggw. von NaNH<sub>2</sub>, Kp<sub>75</sub> 185—186°. —  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -pyridyl-(2)-di- $\alpha$ thylketon, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>ON, aus VII mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ae., Kp<sub>0,3</sub> 135—142°; aus Ae. + PAe. Krystalle, F. 74°; Hydrochlorid, F. 131°. —  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -pyridyl-(2)- $\alpha$ thylpropylketon, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ON, aus VII mit *n*-Propylmagnesiumbromid in Ae., Kp<sub>0,2</sub> 135—148°, F. 53—54°. Hydrochlorid, F. 125—126°. (Helv. chim. Acta 29. 324—28. 15/3. 1946. Base!, CIBA.) 167.3361

N. B. Lapkina, Ausnutzung der Abfälle der *o*-Oxychinolinproduktion zur Gewinnung von 5.7-Dibrom-*o*-oxychinolin. Nachdem das nach beliebigem Verf. gewonnene rohe *o*-Oxychinolin (I) in üblicher Weise mit Wasserdampf überdest. u. aus dem abgekühlten Destillat abfiltriert wird, fällt man aus dem schwach salzsauren Filtrat mit Br-W., je nach der Abkühlungstemp. (0—20°) des Destillats, 0,5—1,0 g/Liter 5.7-Dibrom-*o*-oxychinolin (II). VI. gewinnt I nach modifizierter SKBAUP-Meth. durch Einw. von 35 Teilen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf ein gekühltes Gemisch von 11 Teilen *o*-Aminophenol, 7 *o*-Nitrophenol, 28 Glycerin u. 5 Na-Bicarbonat u. reinigt II durch Auswaschen mit Soda, Auflösen in konz. HCl (wobei unlösl. 4.6-Dibrom-2-nitrophenol anfällt), Fällen mit W. u. Umkrystallisation aus Aceton oder Benzol. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1737 bis 1740. Okt. 1946.) 391.3386



**Leo Berger und John Lee, Arylamin-N-glykoside. I. Mitt. Arylamin-N-d-ribofuranoside und -N-d-ribofuranoside.** Die Kondensation von Arylaminen mit d-Ribose in A. oder verd. A., katalysiert durch Spuren von Säure, gibt bei niedriger Temp. d-Arylamin-N-d-ribofuranoside, beim Kp. des Lösungsm. dagegen d-Arylamin-N-d-ribofuranoside. Die Pyranoside werden durch Kochen ihrer alkoh. Lsgg. quantitativ in die Furanoside umgelagert. Die katalyt. Hydrierung der Vertreter beider N-Glykosidreihen ergibt Ribitylamin, wodurch für die neuen Verbb. die Konst. von Isoribosaminen auszuschließen ist. Bei der Acetylierung entstehen in allen Fällen nur Triacetylderiv., was gegen das Vorliegen SCHIFFScher Basen spricht. Die Darst. der entsprechenden Trimethyläther gelang nicht, da dabei in allen Fällen mehr oder weniger weitgehende Zers. eintrat. Ebensovienig gab die Oxydation mit Perjodsäure für die Konstitutionsermittlung brauchbare Ergebnisse. Die Vertreter beider Ribosidreihen reduzieren FEHLING'sche Lsg. ebenso stark wie der freie Zucker.  $\alpha$ -Anilin-N-d-ribofuranosid,  $C_{11}H_{15}O_4N \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , aus verd. A. glänzende Plättchen, F. 125—127°,  $[\alpha]_D^{24} = +63,4^0 \rightarrow +48,6^0$  (Pyridin;  $c = 1,0$ ; Endwert nach 48 Stdn.). —  $\alpha$ -Anilin-N-d-ribofuranosid, aus A. Platten, F. 138—140°,  $[\alpha]_D^{27} = +176,5 \rightarrow +156,6^0$  (Pyridin;  $c = 3$ ; Endwert nach 24 Stdn.). —  $\alpha$ -3,4-Xylidin-N-d-ribofuranosid,  $C_{13}H_{19}O_4N$ , F. 110—112°,  $[\alpha]_D^{25} = +94,5^0 \rightarrow +53,0^0$  (Pyridin;  $c = 1$ ). —  $\alpha$ -3,4-Xylidin-N-d-ribofuranosid, F. 127—129°,  $[\alpha]_D^{25} = +172^0 \rightarrow 56,0^0$  (Pyridin  $c = 0,5$ ; Endwert nach 72 Stdn.). — 2,3,4-Triacetyl- $\alpha$ -anilin-N-d-ribofuranosid,  $C_{17}H_{21}O_7N$ , u. 2,3,5-Triacetyl- $\alpha$ -anilin-N-d-ribofuranosid waren amorph, lösl. in allen organ. Lösungsmitteln außer PAe. Das gleiche gilt für die beiden entsprechenden Tribenzoyl-Derivate. Diese gaben bei der Hydrierung mit RANEY-Ni bei 60°/500 lbs  $H_2$ -Druck (2 Stdn.) die gleichfalls amorphen Tribenzoate des d-Ribitylanilins mit sehr ähnlicher Drehung:  $[\alpha]_D^{28} = -20,3 \pm 1^0$  bzw.  $-22,1^0$  (Pyridin;  $c = 1,67$  bzw. 8,0). — d-Ribitylanilin,  $C_{11}H_{17}O_2N$ , aus beiden Ribosiden durch Hydrierung mit RANEY-Ni bei 65—75°/500 lbs  $H_2$ -Druck (2 Stdn.) in Dioxan oder absol. A., F. 125—127°,  $[\alpha]_D^{25} = -42,3^0$  (Pyridin;  $c = 2,7$ ). — N-d-Ribityl-3,4-dimethylanilin, F. 143—144°,  $[\alpha]_D^{25} = -37,5^0$  (2n HCl;  $c = 5\%$ ). — Die beiden Ribofuranoside u. -pyranoside reagieren mit Tritylchlorid, jedoch ohne kryst. Deriv. zu geben. (J. org. Chemistry 11. 75—83. Jan. 1946. Nutley, N. Y., Hoffmann-La Roche, Inc.) 167.901

**Leo Berger und John Lee, Arylamin-N-glykoside. II. Mitt. Arylamin-N-pentoside und Komplexsalzstudien.** (I. vgl. vorst. Ref.) Das in der I. Mitt. beschriebene Verf. zur Herst. von N-d-Ribopyranosiden wird auf andere Arylamine u. Pentosen übertragen. Die Arylamin-N-d-ribofuranoside sind durch die Fähigkeit charakterisiert, mit lösl. Salzen der Alkalimetalle lockere, wenig lösl. „Komplexsalze“ zu liefern, die die Abscheidung von Ribopyranosiden außerordentlich erleichtern u. daher auch zur Abscheidung von Ribose aus Gemischen Verwendung finden können. Aus diesen Komplexsalzen lassen sich die Arylamin-N-d-ribofuranoside durch Extraktion mit Dioxan, Aceton oder Pyridin leicht wieder abtrennen. Durch Extraktion mit sd. A. erhält man die entsprechenden Ribofuranoside in ausgezeichneter Ausbeute. — Zu einer analogen Komplexbldg. wurden nur noch die N-Glykopyranoside der d-Mannose u. d-Lyxose geeignet gefunden. Vff. nehmen daher an, daß dafür die cis-Konstellation der OH-Gruppen 2 u. 3 der Pyranoside notwendig ist. — Die N-Arylamin-d-pyranoside werden nach folgender Vorschrift bereitet: Zu einer Lsg. von d-Ribose in 95%ig. A. gibt man 1 Tropfen  $3nH_2SO_4$  u. einen geringen Überschuß äquimol. Menge des Amins unter Rühren; nach 2 Stdn. bei  $\sim 20^0$  über Nacht bei  $5^0$  aufbewahren. d-(o-Chloranilin)-N-d-ribofuranosid, große Würfel, F. 152—153°,  $[\alpha]_D^{26} = +136^0 \rightarrow 125^0$  ( $c = 1,7$ ; 72 Stdn.), Ausbeute 91%. — o-Nitroanilin-N-d-ribofuranosid, gelbe Nadeln, F. 183—185° Zers.,  $[\alpha]_D^{25} = -109^0$  ( $c = 1$ ); Ausbeute 94,5%. — d-(p-Carboxyanilin)-N-d-ribofuranosid, weißes Pulver, F. 129—130° Zers.,  $[\alpha]_D^{26} = +231^0 \rightarrow +70,2^0$  ( $c = 3,3$ ; 72 Stdn.); Ausbeute 99%. — p-Methylanilin-N-d-ribofuranosid, Pulver mit 2 Mol Krystallalkohol, F. 102—103° Zers.,  $[\alpha]_D^{27,5} = +53,2^0$  ( $c = 2$ ), Ausbeute 77%. — d-(p-Methoxyanilin)-N-d-ribofuranosid, Würfel, F. 109—110° Zers.,  $[\alpha]_D^{27,5} = +122^0 \rightarrow +40,8^0$  ( $c = 1,8$ ; 48 Stdn.), Ausbeute 99%. —  $\alpha$ -(m-Oxy-p-methylanilin)-N-d-ribofuranosid, hellgelbe Platten mit 2 Mol Krystallalkohol, F. 133—135° Zers.,  $[\alpha]_D^{27} = +116^0 \rightarrow +32,4^0$  ( $c = 1,0$ ; 24 Stdn.), Ausbeute 88%. —  $\alpha$ -(1-Naphthylamin)-N-d-ribofuranosid, Platten, F. 146—147° Zers.,  $[\alpha]_D^{25} = +122,0^0 \rightarrow 29,2^0$  ( $c = 2,5$ ; 48 Stdn.). — 2-Naphthylamin-N-d-ribofuranosid, Platten mit 2 Mol Krystallalkohol, F. 119—120°,  $[\alpha]_D^{26} = +96,6^0$  ( $c = 2,0$ ). —  $\alpha$ -Anilin-N-d-arabinopyranosid, aus A. + Ae. große Prismen, F. 130°,  $[\alpha]_D^{26} = +8,9 \rightarrow 13,2^0$  ( $CH_3OH$ ;  $c = 1,9$ ; 48 Stdn.);  $[\alpha]_D^{20} = +68^0 \rightarrow -4,3^0$  ( $c = 3,0$ ; 24 Stdn.). —  $\alpha$ -Anilin-N-d-arabinofuranosid, aus A. Platten, F. 130°,  $[\alpha]_D^{26} = +27,4^0 \rightarrow -8,0$  ( $CH_3OH$ ;  $c = 1,6$ ; 24 Stdn.);  $[\alpha]_D^{20} = +82^0 \rightarrow +1,48^0$  ( $c = 2,0$ ; 24 Stdn.). Die beiden Anilinglykoside der Arabinose gaben im Gemisch keine F.-Erniedrigung. — Alle Drehungsangaben beziehen sich, sofern nichts anderes bemerkt, auf Pyridin als Lösungsmittel. —  $\alpha$ -Anilin-N-d-ribofuranosid-Natriumsulfat, aus einer

Lsg. von roher Ribose in 9%ig. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. u. A. mit 3 nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf pH 4 eingestellt u. mit einer Lsg. von Anilin in A. versetzt, 1 Stde. bei 25° turbiert u. über Nacht bei 5° aufbewahrt; Ausbeute 87,5%. Mit anderen Salzen wurden folgende Ausbeuten erzielt: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 43%, NaNO<sub>3</sub> 85%, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 36%, Na-Acetat 68%. Zur Zerlegung eignet sich am besten trockenes Aceton. Dioxan wird kryst. gebunden. — *α-(3,4-Xylofuran)-N-d-ribopyranosid-Natriumsulfat*, 5 C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N · 3 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 4 H<sub>2</sub>O; Ausbeute 85 bis 95%. — Mit Hilfe des Anilindiribopyranosids konnten aus einer Mischung gleicher Teile Arabinose u. Ribose 67% der Ribose abgetrennt werden. (J. org. Chemistry 11. 84—90. Jan. 1946.) 167.901

Leo Berger, Ulrich V. Solmssen, Fred Leonard, Ed Wenis und John Lee, *Arylamin-N-glykoside*. III. Mitt. *Hydrolyse der Arylamin-N-pentoside und die Darstellung kristallisierter d-Ribose*. (II. vgl. vorst. Ref.) Die Arylaminriboside lassen sich leicht durch Kochen mit W. n. kleinen Mengen Essigsäure (0,25%) unter Abtreiben des Anilins mit Wasserdampf oder durch Bindung des freigesetzten Anilins an Benzaldehyd zerlegen. Die Ausbeute an kryst. Ribose beträgt ~90%. Auch die Triacetylderiv. der Anilinriboside lassen sich so zerlegen, jedoch blieben die Triacetylribosen amorph u. enthielten zuwenig Acetylgruppen. (J. org. Chemistry 11. 91—94. Jan. 1946.) 167.901

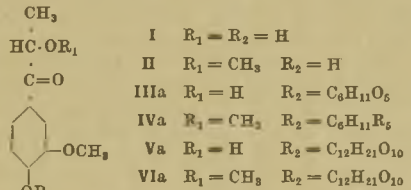
H. Lehr und H. Erlenmeyer, *Über N-Glykoside des β-Naphthylamins*. *β-Naphthylamin-d-arabinosid*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, aus den Komponenten in absol. A. bei 100° (Dauer 20 Min.), aus A. kleine derbe Nadeln vom F. 168—170° (Zers.). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +108,7° (Pyridin; c = 3,715). — *β-Naphthylamin-l-arabinosid*, F. 164—166° (Zers.), [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -109,1° (Pyridin; c = 3,624). — *β-Naphthylamin-d-galaktosid*, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N, aus den Komponenten in sd. 90%ig. A. 1 Stde. oder durch Erhitzen mit wenig W. bis zur homogenen Lsg., aus A. F. 139—140°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -130,7° (Pyridin; c = 4,82). — *β-Naphthylamin-d-mannosid*, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N, aus den Komponenten in sd. absol. A. in Ggw. einer Spur NH<sub>4</sub>Cl (Dauer 20 Min.), aus verd. A. Nadeln, F. 195—198°, [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> = -224° (Pyridin; c = 1,585). — *β-Naphthylamin-d-glucosid*, aus den Komponenten durch Erhitzen mit wenig W. bis zur Lsg., aus A. Nadeln, F. 117°. — *N-β-Naphthyl-d-isoglucosamin*, aus Naphthylamin u. d-Glucose durch Erhitzen in wenig verd. Essigsäure (AMADORI-Umlagerung), aus A. verfilzte Nadeln, F. 148—150°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -21° (Pyridin; c = 3,33). (Helv. chim. Acta 29. 66—68. 1/2. 1946. Basel, Univ.) 167.915

A. A. Beer und N. A. Preobraschenski, *Oxydation von Diaceton-l-sorbose mit Hypochlorit*. Da die Oxydation von *Diaceton-l-sorbose* nach der Vorschrift von WEILARD (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 1031) auch nach eigenen Abänderungen nicht zum Ziele führte, wurde eine neue Meth. ausgearbeitet. Das Gewichtsverhältnis NaOH : Cl<sub>2</sub> (WEILARD 1.43) in der verwendeten Hypochloritlsg. soll mindestens 1,5 sein. Durch Verwendung stärker konz. Lsgg. — 20—33%ig. NaOH u. 50%ig. Diaceton-l-sorbose. — wird das Eindampfen im Vakuum unnötig. Die Menge des Oxydationsmittels muß, gegenüber den Angaben von WEILARD, etwas erhöht werden, bes. bei Verwendung von techn. Diaceton-l-sorbose. Als Katalysatoren können Ni-, Co- u. Cu-Salze verwendet werden, am vorteilhaftesten jedoch Chloride von Ni u. Co, u. zwar ca. 4% der Diaceton-l-sorbosemenge. Die Abscheidung der *Diaceton-2-keto-l-gulonsäure* muß durch Ansäuern (Kongo) bei niedriger Temp., -5°, unter Rühren u. Kühlen erfolgen, soll die Ausbeute (80% der Theorie) nicht beeinträchtigt werden. Die Säure, F. 70°, wurde durch Umkristallisieren aus A. gereinigt. — Der Einfl. der Konz. der Hypochloritlsg. sowie der Temp. auf die Ausbeute der *Diaceton-2-keto-l-gulonsäure* wurde untersucht. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 1121—24. 1946. Allunions wiss. Vitaminforschungs-Inst.) 119.922

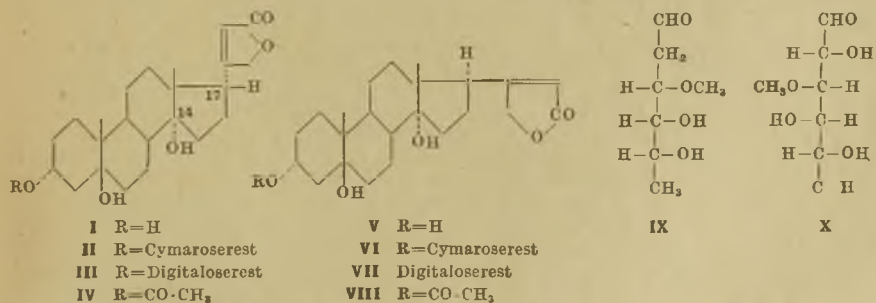
Fritz Müller, *Beiträge zur Kenntnis der oxydierten Stärke*. (Vgl. C. 1939. I. 4468. 1947. 416.) Die Auffassung von HALLER (C. 1940. II. 765), daß die früher von Vf. für „Oxycellulose“ beschriebenen Nachweisrkk. nicht auf das Stärkekorn übertragbar seien, weil die Reaktionstemp. zu hoch lägen, ist unzutreffend. Mit geeigneten Hydrazinderivv., z. B. mit 2-Hydrazino-8-naphthol-6-sulfonsäure, kann die Kondensation schon bei 30—35° vorgenommen werden, erfordert dann nur eine entsprechend längere Reaktionsdauer, die aber für die prakt. Zwecke des Textilchemikers unerwünscht ist. Bei topochem. Rkk. hochmol. organ. Stoffe ist es immer schwierig zu entscheiden, wo die kolloidchem. Rkk. auflöhen u. die strukturchem. beginnen. Dies gilt bes. für die Stärke. Läßt man z. B. auf oxydierte Stärkekörner 2-Hydrazino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure einwirken, so färben sich nicht nur die Körner, sondern auch die Lsg. gelb, was auf die Bldg. wasserlös. Hydrazone von Abbauprodukt. hindeutet. Kuppelt man nun die gut ausgewaschenen Körner mit geeigneten Diazoniumsalzen, so färbt sich zwar das Korn intensiv an, doch geht der Farbstoff beim Anschlännen u. Dekantieren langsam, aber nie völlig ins Waschwasser. Anscheinend dürfte der Farbstoff hauptsächlich adsorptiv gebunden sein. Beim analogen

Vers. mit 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure H kann man die adsorptive Bindung dieser Substanz bes. leicht zeigen. Ebensovwenig ließen die Rkk. mit AuCl<sub>3</sub> u. mit fuchsin-schwefeliger Säure eine deutliche Unterscheidung zwischen nativer u. oxydierter Stärke zu. Verwendet wurde Weizenstärke des Handels. Zur Kupplung eignen sich am besten tetrazotierte Benzidindisulfonsäure u. diazotierte Sulfanilsäure. (Helv. chim. Acta 29. 21—26. 1/2. 1946. Basel.) 167.982

Kurt Hess und Yü-Chang Hwang, *Synthese von Glucosiden der 4-Oxy-3-methoxypropiofenonreihe und ihr Verhalten gegen Hydrazin*. II. Mitt. über Lignin. (I. vgl. HESS u. HEUMANN, C. 1943. I. 1986.) Das Lignin von schwinggemahlenem Stroh bildet mit Hydrazinhydrat eine in 80%ig. A. lösl. Verb., während bei gleich behandeltem Buchen- oder Fichtenholz nur ein Teil des Lignins in solche Verb. überführt werden kann. Vff. nehmen zur Erklärung das Bestehen von Lignin-Kohlenhydrat-Komplexen an der Zellwand an, die mit Hydrazin nicht reagieren, u. untersuchen als Modellsubstanzen 4-Oxy-3-methoxypropiofenonderivv. u. deren Glykoside. Auch bei diesen reagieren nur die freien Ketole mit Hydrazinhydrat, die Glykoside sind dagegen beständig. — 4- $\alpha$ -Dioxy-3-methoxypropiofenon (I), aus Veratrol oder Guajacol mit Brompropionylbromid nach FRIEDEL-CRAFTS, F. 110°; Diacetat, F. 121—122°; Hydrazon, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus I u. 50%ig. wss. Hydrazinhydratlg., Krystalle aus Chlf., F. 123°; Dihydrazon, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus I u. 100%ig. Hydrazinhydrat, Nadeln aus A., F. 156°. — 4-Oxy-3- $\alpha$ -dimethoxypropiofenon, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>·(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (II), aus dem Diacetat von I u. Dimethylsulfat + NaOH als Nebenprod., Krystalle aus Aceton, F. 130°. — [4- $\alpha$ -Dioxy-3-methoxypropiofenon]-[tetraacetyl- $\beta$ -glucosid]-(-4) (III), aus I u. Acetobromglucose in Aceton, Krystalle aus A., F. 128—129°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -46,64° (A.; c = 0,9). — [4- $\alpha$ -Dioxy-3-methoxypropiofenon]-[ $\beta$ -glucosid]-(-4) (IIIa), C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>, aus III u. Ba(OH)<sub>2</sub>, Nadeln aus W., F. 204°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -73,25° (W.; c = 1). — [4-Oxy-3- $\alpha$ -dimethoxypropiofenon]-[tetraacetyl- $\beta$ -glucosid]-(-4) (IV), C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>13</sub>, aus II u. Acetobromglucose, Nadeln aus 50%ig. Methanol, F. 97°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -5329° (A.; c = 1). — [4-Oxy-3- $\alpha$ -dimethoxypropiofenon]-[ $\beta$ -glucosid]-(-4) (IVa), C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>, aus IV u. Na in Methanol, F. 152—153°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -78,09° (W.; c = 0,5). — [4- $\alpha$ -Dioxy-3-methoxypropiofenon]-[heptaacetyl- $\beta$ -cellobiosid]-(-4) (V), C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>O<sub>21</sub>, aus I u. Acetobromcellobiose in Aceton mit Natronlauge, Krystalle aus Methanol, F. 174—176°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -45,46° (Methanol; c = 1). — [4- $\alpha$ -Dioxy-3-methoxypropiofenon]-[ $\beta$ -cellobiosid]-(-4) (Va), C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>14</sub>, aus V u. Ba(OH)<sub>2</sub>, Krystalle aus W., F. 225° (Vakuum), 234° (Zers.); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -73,3° (W.; c = 0,5). — [4-Oxy-3- $\alpha$ -dimethoxypropiofenon]-[heptaacetyl- $\beta$ -cellobiosid]-(-4) (VI), C<sub>37</sub>H<sub>46</sub>O<sub>21</sub>, F. 160—163°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -34,32° (Methanol; c = 0,7). — [4-Oxy-3- $\alpha$ -dimethoxypropiofenon]-[ $\beta$ -cellobiosid]-(-4) (VIa), C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>14</sub>, Krystalle aus A., F. 197—201°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -64,41° (Methanol; c = 0,4). (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 626—34. 14/10. 1944. Berlin-Dahlem, KWI für Chem.) 218.949



A. Katz und T. Reichstein, *Alloperiplocyarin und Alloperiplogenin sowie Beitrag zur Konstitution von Emicymarin und Alloemicymarin*. X. Mitt. über Glykoside und Aglykone. (IX. vgl. SHOPPEE, C. 1945. II. 497). Durch Verseifung von reinem Alloperiplocyarin-acetat mit KHCO<sub>3</sub> in verd. Methanol bei 20° stellten Vff. erstmalig das reine Alloperiplocyarin (VI) dar, das dem Periplocyarin (II) sehr ähnlich ist. Die Mischprobe beider Stoffe zeigt keine F.-Erniedrigung. VI gab bei vorsichtiger saurer Hydrolyse neben d-Cymarose (IX) das bisher noch unbekannte freie Alloperiplogenin (V), das wiederum

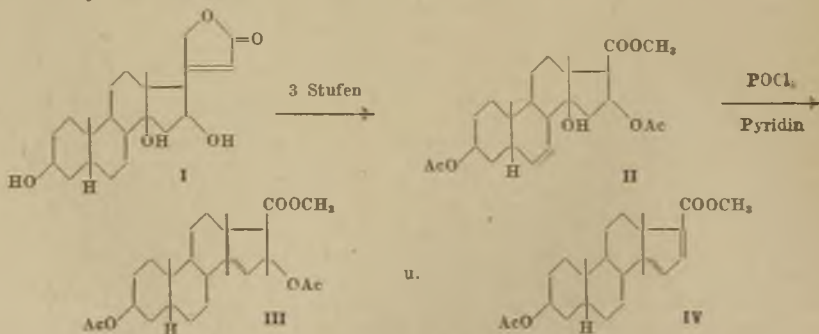


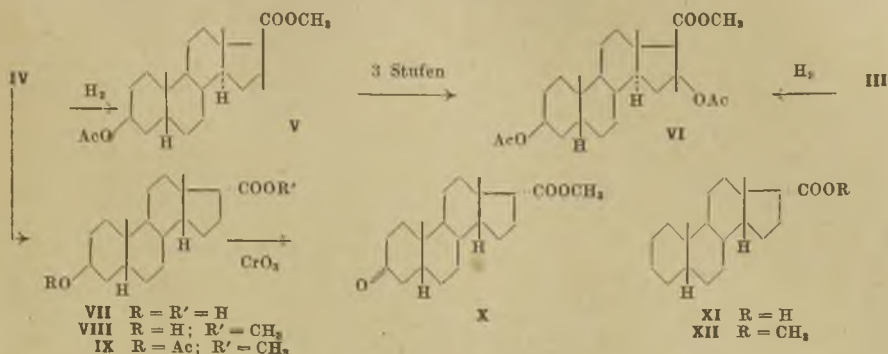


dem *Periplogenin* (I) zum Verwechseln ähnlich ist. Erst die Acetylderiv. von V u. I lassen sich sicher unterscheiden. Das Acetylderiv. von V war ident. mit einem früher von KATZ u. REICHSTEIN (C. 1945. I. 1375) aus einem Glykosidgemisch isolierten u. als *Alloperiplogeninacetat* angesprochenen Präparat. — Durch Hydrolyse von *Emicymarin* (III) nach der Meth. von MANNICH u. STEWERT (C. 1942. II. 1691) wurde neben *Digitalose* (X) reines *Periplogenin* (I) u. aus *Alloemicymarin* (VII) reines *Alloperiplogenin* (V) gewonnen. Damit sind die Beziehungen dieser Verb. im Sinne der folgenden Schemata sichergestellt, wobei lediglich offenbleibt, ob sich die Allo-Reihe durch die Konfiguration des C<sub>14</sub> oder — wie im Formelschema angenommen — des C<sub>17</sub> von der Hauptreihe unterscheidet.

**Versuche:** Die FF. fast aller hier angeführten Substanzen sind nicht charakteristisch. Sie schwanken sehr stark in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Präpp., bes. von dem zum Umkrystallisieren benutzten Lösungsmittel. *Periplogenin* (I), aus III in Aceton mit konz. HCl bei 18° in 13 Tagen; aus Methanol + Ae. Krystalle, F. 135–140°,  $[\alpha]_D^{13} = +28,9 \pm 2^{\circ}$  (Methanol;  $c = 1,039$ ); Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotorange → gelb → blau; *Acetylderiv.* IV, C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>, aus Aceton + Ae., F. 235–242° (nach Sintern von 225° an),  $[\alpha]_D^{13} = +49,4 \pm 2^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,073$ ); Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orange → blau. — *Alloperiplogenin* (V), aus VII analog I, aus Methanol + Ae. 4–6kantige Prismen, F. 250 ± 10° Zers.,  $[\alpha]_D^{15} = +41,0 \pm 2^{\circ}$  (Methanol;  $c = 1,270$ ); *Acetylderiv.* VIII, C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>, aus Aceton + Ae. Nadeln, F. 189–192°,  $[\alpha]_D^{13} = +57,5 \pm 2^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,0265$ ); Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> orange → blau. — *Alloperiplocyamarinacetat*, aus feuchtem Ae. Blättchen, F. 121–123°,  $[\alpha]_D^{14} = +52,3 \pm 2^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,357$ ). — *Alloperiplocyamarin* (VI), C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>8</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, aus Methanol + W., F. 130–134°,  $[\alpha]_D^{16} = +48,3 \pm 2^{\circ}$  (Methanol;  $c = 1,928$ ); KELLER-KILLANI-Rk. blau. Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> braun → sepia → grün → blau. — *Alloperiplogenin* (V), aus VI, durch ½ std. Kochen mit 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, F. 220–260°,  $[\alpha]_D^{16} = +40,6 \pm 2^{\circ}$  (Methanol;  $c = 0,961$ ); *Acetylderiv.* VIII, F. 212–220°,  $[\alpha]_D^{15} = +56,2 \pm 2^{\circ}$  (Chlf.;  $c = 1,200$ ). (Helv. chim. Acta 28. 476–83. 2/5. 1945. Basel, Univ.) 167.3690

**Kuno Meyer, Nachtrag zum Abbau des Gitozigenins mit Kaliumpermanganat.** 15. Mitt. über *Glykoside und Aglykone*. (14. vgl. SCHWARZ u. Mitarbeiter, Pharmac. Acta Helvetiae, noch nicht veröffentlicht) Als Endprod. einer Reihe von Abbaurk. wurden aus *Gitozigenin* (I) 2 Methylester erhalten, 3-β-16-Diacetoxyätiöcholansäuremethylester (VI) u. ein Monoacetoxyester C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> (als Hauptprod. des Abbaus), der in 3- u. 5-Stellung den gleichen Bau besitzt wie VI u. daher vermutlich als 3-β-Acetoxy-14-*allo*-17-isoätiöcholansäuremethylester (IX) anzusprechen ist. Bei Wiederholung des Abbaus von I wurde nun festgestellt, daß das Abbauprod. II bei der Einw. von POCl<sub>3</sub> u. Pyridin unverändert bleibt, wenn jede Spur von Feuchtigkeit ausgeschlossen wird. Erst nach Zusatz eines Tropfens W. findet die Rk. statt, die unter Wasserabspaltung zu einem Gemisch von III u. IV führt. Dieses wurde hydriert u. chromatograph. getrennt in IX u. ein nicht weiter aufteilbares Gemisch von II u. VI. Dieses Gemisch aus II u. VI gab bei neuerlicher Umsetzung mit POCl<sub>3</sub> u. Pyridin, anschließender Hydrierung u. chromatograph. Trennung neben IX u. VI eine kleine Menge 3-β-Acetoxyätiöcholansäuremethylester (V). Ob V aus IV oder VI entstanden ist, bleibt fraglich, dagegen ist sicher, daß III bei der Hydrierung vorwiegend den in 14-Stellung n. gebauten Ester VI liefert, während IX aus IV entsteht. Die Red. von X nach CLEMENSEN in Ggw. von Toluol führte in fast quantitativer Ausbeute zu XII. — Die aus IX durch Verseifung mit KOH in Methanol erhaltene freie Oxysäure VII wurde mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in den Oxyester VIII verwandelt, der mit Digitonin aus 70% ig. Methanol fällbar ist im Gegensatz zum 3-β-Oxy-17-isoätiöcholansäuremethylester (mit n. Stellung am C<sub>14</sub>). — VIII ließ sich durch Kochen mit NaOCH<sub>3</sub> in Methanol höchstens in Spuren zum 3-α-Oxyester isomerisieren.



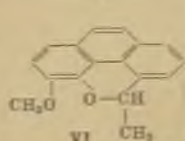


Versuche: 3- $\beta$ -Acetoxyaticholansäuremethylester (V), C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, aus Methanol dünne Blättchen, F. 125–127°,  $[\alpha]_D^{18} = -49,6 \pm 5^0$  (Chlf.;  $c = 0,4234$ ). — 14-Allo-17-isoaticholansäuremethylester (?) (XII), C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, aus X in Essigsäure mit amalgamierter Zn-Wolle, konz. HCl u. Toluol 9 Stdn. bei 100° unter Einleiten von HCl-Gas; Reinigung über das Na-Salz von XI u. Methylierung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; aus Methanol Prismen, F. 75–76°,  $[\alpha]_D^{18} = +28,2 \pm 2^0$  (Chlf.;  $c = 1,101$ ). — XI, aus Ae. mit Pentan Nadelchen, F. 159 bis 161°. — 3- $\beta$ -Oxy-14-allo-17-isoaticholansäure (VII), aus IX mit Methanol-KOH 45 Min. bei 100°; aus Ae. zu Drusen vereinigte Blättchen, F. 204–206°. — 3- $\beta$ -Oxy-14-allo-17-isoaticholansäuremethylester (VIII), aus VII mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; aus Methanol opake Plättchen, F. 113°,  $[\alpha]_D^{18} = +26,1 \pm 2^0$  (Chlf.;  $c = 1,188$ ). (Helv. chim. Acta 29. 1908–13. 2/12. 1946. Basel, Univ., Pharmazeut. Anstalt.) 167.3690

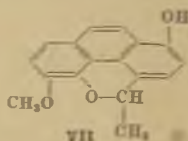
Lyndon Small, Ein neues Abbauprodukt des Morphins. MOSETTIG u. MEITZNER (C. 1935. I. 2989) haben bei einem modifizierten HOFMANNschen Abbau mehrerer kg Morphin neben Methymorphenol eine kleine Menge (1%) einer neuen, N-freien Verb. erhalten, die nunmehr näher untersucht wird. Die Verb. hat die Zus. C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, enthält 1 OCH<sub>3</sub>, aber keine phenol., alkoh. oder Ketogruppe, so daß das 2. O-Atom wahrscheinlich einem Ätherring angehört. Mit Brom entsteht ein Monobromsubstitutionsprod.; katalyt. angeregter Wasserstoff ist ohne Einwirkung. Da ferner 1 C-CH<sub>3</sub>-Gruppe nachweisbar ist, wird der neuen Verb. die dem Thebenol (VII) analoge Struktur VI eines 3-Methoxy-5-methyl-5-phenanthro-[4.5-bcd]-pyrans zugeschrieben. In Übereinstimmung hiermit liefert die Zn-Staub-Dest., wie auch die von VII Pyren. Verss., eine direkte Beziehung zwischen VI u. VII herzustellen, etwa durch Eliminierung der OH-Gruppe von VII, sind erfolglos. Die beobachtete opt. Inaktivität der neuen Verb. ist mit der Anwesenheit eines asymm. C-Atoms in VI dadurch in Einklang zu bringen, daß der Ringschluß offenbar erst nach Aufhebung der Asymmetriezentren durch die Aromatisierung stattfindet. Außer dem beschriebenen werden 2 weitere Prodd. isoliert: eine farblose Fl., die wahrscheinlich aus dem beim Abbau verwendeten Cyclohexanol entstanden ist, u. eine N- u. OCH<sub>3</sub>-freie, hochschm., wenig lösl. Verb., anscheinend ein dimol. Morphinderivat.

Versuche: 3-Methoxy-5-methyl-5-phenanthro-[4.5-bcd]-pyran (VI), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus den bei der Reinigung des durch Abbau von Morphin nach MOSETTIG-MEITZNER (l. c.) dargestellten Methymorphenols erhaltenen methanol. Mutterlaugen, das mit heißer alkoh. Pikrinsäurelsg. teilweise kryst. unter Zurücklassung eines schwarzen Öls (Fraktion A); Zerlegung des Pikrats mit NH<sub>3</sub> u. Extraktion mit Ae. liefert neben dunklem Öl (Fraktion C) gelbbraune Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus A. im Vakuum bei 100° sublimieren; Nadeln aus Äthylacetat u. nach erneuter Sublimation F. 118,5°; FeCl<sub>3</sub>-Rk. in A. negativ, keine Rk. mit NH<sub>2</sub>OH; CrO<sub>3</sub>-Oxydation liefert ein gelbes Pulver; Pikrat, C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, aus A. tiefpurpurne Stäbchen, rotbraun im durchfallenden Licht, F. 107–108°, die nach einigen Wochen schwarz u. harzig werden. — 1(?)-Brom-3-methoxy-5-methyl-5-phenanthro-[4.5-bcd]-pyran, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br, aus VI u. 1 Mol Br<sub>2</sub> in Essigsäure, Krystalle aus A., F. 104–105°. — 3-Oxy-5-methyl-5-phenanthro-[4.5-bcd]-pyran, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus VI durch Kochen mit Acetanhydrid u. HJ (D. 1,7), Krystalle aus PAc., F. 84–84,5°. — Fraktion A liefert beim Verreiben mit Ligroin einen teigigen Rückstand, aus dem nach Krystallisation aus Ae. VI erhalten wird, u. eine gelbe Lsg., die bei Verdampfen ein bewegliches, alkali- u. säureunlös. rotes Öl zurückläßt, N-frei, alkoh. FeCl<sub>3</sub>-Rk. braun mit grünem Stich, dest. im Hochvakuum bei 100° als glänzende bewegliche Fl.,  $n_D^{25} = 1,5613$ , von strengem Geruch, der an die Cyclohexanreihe erinnert. — Verb. aus Fraktion C, aus dem dunklen Öl mit alkoh. Pikrinsäure, braune Nadeln; die Mutterlauge scheidet langsam schwarze Krystalle ab, aus denen VI erhalten wird. Die

Nadeln liefern Methylnmorphenol, bei dessen Umkrystallisieren sehr wenig lösl., N-freie, säure- u. alkaliunlös. Krystalle, F. 270—272°, unter Dunkelfärbung (Gelbfärbung bei 265°) isoliert werden, opt.-inakt. in Dioxan, krystallisierbar aus Äthylacetat; die Lsgg. in Äthylacetat oder Dioxan werden beim Stehen an der Luft tief purpurn, wahrscheinlich ein dimol. Morphinderiv. vom Pseudomorphintyp. — *Thebenol* (VII) bleibt beim Vers., es mit NH<sub>3</sub> u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> über die Aminoverb. in VI überzuführen, unverändert. Öffnung des Pyranringes in VII gelingt nicht. Kochen mit Acetanhydrid u. HJ bewirkt Abbau, mit 32% HBr in Essigsäure erfolgt nur Entmethylierung, ebenso durch Schmelzen mit Anilinhydrochlorid bei 220°. (J. org. Chemistry 7. 158—63. März 1942. Washington, Univ. of Virginia, Cobb Chemical Labor. u. Nat. Inst. of Health.)



VI

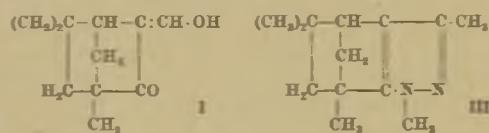


VII

169.3700

R. A. Gentile und R. Labriola, *Untersuchungen an argentinischen Pflanzen*. IV. Mitt. *Alkaloide von Erythrinaarten*. (III. vgl. DEULOFEU, C. 1943. II. 35.) Vff. untersuchen die Samen der in Argentinien vorkommenden Erythrinaarten *E. crista galli*, *E. falcata* u. *E. dominguezii* auf ihren Alkaloidgehalt. Neben *Hypaphorin*, das bereits DEULOFEU, HUG u. MAZZOCCO (C. 1940. I. 1996) sowie LABRIOLA (Ciencia [Mexico] 1. [1940.] 309) in den genannten Pflanzen nachgewiesen haben, werden, wie aus anderen Erythrinaarten (vgl. FOLKERS u. Mitarbeiter, C. 1938. II. 863; 1939. II. 2070; 1940. II. 767. 3036), sogenannte freie, d. h. direkt extrahierbare u. so genannte gebundene, d. h. erst nach Säurehydrolyse extrahierbare Alkaloide isoliert. Während Vff. die Trennung des Gemisches der „freien“ Alkaloide in reine Komponenten nicht gelingt, können sie an „gebundenen“ Alkaloiden aus *E. crista galli* u. *E. dominguezii* *Erysodin*, *Erysopin* u. *Erysozin*, aus *E. falcata* außerdem *Erysozin* isolieren u. identifizieren. — FOLKERS, SHAVEL u. KONIUSZY (C. 1941. II. 2561) haben aus *E. crista galli* u. *E. dominguezii* nur *Erysodin* u. *Erysopin* isolieren können. (J. org. Chemistry 7. 136—39. März 1942. Buenos Aires, Labor. de Química Orgánica.) 169.3700

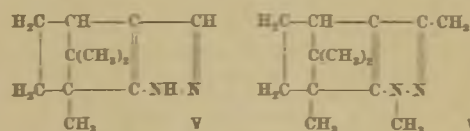
G. A. Nyman und Gunnar Althman, *Über Oxymethylenisofenchon*. Durch Umsetzung von dl-Isfenchon mit NaNH<sub>2</sub> u. Isoamylformiat wird in 65—90% der Theorie dl-Oxymethylenisofenchon (I), C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>13</sub>



I

III

von dl-Isfenchonampfersäure erhalten. Mit Hydrazinhydrat reagiert I schon bei Zimmer-temp. unter starker Wärmeentw., wobei die Rk. über die Bldg. des *Hydrazons* (C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, Schuppen, F. 183—184°) hinaus unter Ringkondensation fortgeht u. als Endprod. ein Pyrazolderiv., dl-δ-Fenchonopyrazol (II), C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle aus PAe., F. 110—111° erhalten wird; hiervon *Chlorhydrat*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>·HCl; 3,5-Dinitrobenzolat, F. 148°. Aus dem Hydrazon entsteht mit Na-Äthylat ebenfalls II. Durch Erhitzen von II mit CH<sub>3</sub>J u. CH<sub>3</sub>OH im Rohr auf 100° erhält man dl-δ-Fenchonodimethylpyrazol (III), C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle aus PAe.; *Hydrochlorid*, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>·HCl — Analog gibt dl-Oxymethylenecampher (IV) (RUPE, SEIBERTH u. KUSSMAUL, Helv. chim. Acta 3. 54) mit methanol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Methylierungsprod. mit Analysenwerten der Zus. von Oxymethylenisofenchonacetat, bei Ozonisierung wird das Anhydrid



V

VI

u. Oxymethylenecampheracetat, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>. IV reagiert mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O unter Bldg. von dl-Bornylenopyrazol (V), C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle, F. 143,5—144°, das auch aus Methoxy-methylenecampher entsteht; *Pikrat*, F. 215—216°; *Hydrochlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>·HCl, Prismen aus Methylalkohol + Äther. — *Bornylenodimethylpyrazol* (VI), C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, Krystalle, F. 72—74°; C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>·HCl, Krystalle aus CCl<sub>4</sub>. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 52. 291—301. 1944. [Orig.: schwed.]) 185.215

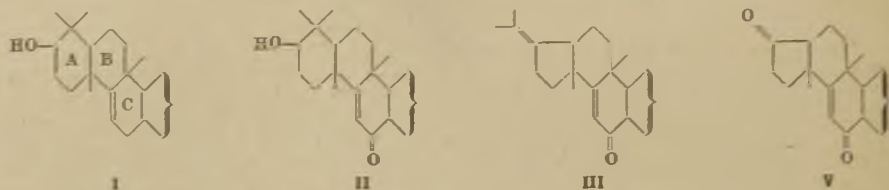
L. Ruzicka, R. Denss und O. Jeger, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 96. Mitt. *Beceis der Identität von Lanosterin und Kryptosterin*. (95. vgl. C. 1945. II. 1491.) Nach Unterss. von WIELAND u. Mitarbeitern (C. 1937. II. 2687) weisen die doppelt ungesätt. tetracycl. Alkohole, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O, *Lanosterin* (I) (aus Wollfett) u. *Kryptosterin* (II) (aus Hefe) große Ähnlichkeit auf. Vff. haben jetzt zunächst eine Anzahl neuer Derivv. von *Dihydrolanosterin* (III) u. *Dihydrokryptosterin* (IV) hergestellt u. ihre Eigg. verglichen. Die Ergebnisse



beweisen einwandfrei die Identität von III u. IV. Ferner konnten Vff. zeigen, daß das Präp. „Lanosterinacetat“ aus Wollfett (F. 113—114<sup>o</sup>) mit großer Wahrscheinlichkeit aus Mischkrystallen von I-Acetat u. III-Acetat besteht. Dieselben Mischkrystalle entstehen auch aus II-Acetat u. IV-Acetat im Verhältnis 1:1. Das durch Verseifung des „Lanosterinacetats“ u. Oxydation mit Cu oder CrO<sub>3</sub> entstehende Ketongemisch konnte durch fraktionierte Krystallisation in 2 Anteile getrennt werden, von denen der schwerer lösl. nach F., Mischprobe u. spezif. Drehung mit dem aus II hergestellten Keton ident. ist, der leichter lösl. mit dem Keton aus IV. Auch die durch Red. nach MEERWEIN-PONNDORF aus den Ketonen regenerierten Alkohole waren identisch. Es ergibt sich so einwandfrei die Identität von I u. II. Die meisten bisher dargestellten „Lanosterin“-Präpp. bestehen aus einem Gemisch von I u. III. II ist aus Hefe leicht rein darzustellen, da dort IV höchstens in nicht nachweisbaren Mengen vorkommt. — Vff. schlagen eine rationelle Nomenklatur vor, die sich von dem unbekanntem gesätt. Grund-KW-stoff Lanostan ableitet u. nach der III als Lanostenon, I als Lanostadienol zu bezeichnen wäre.

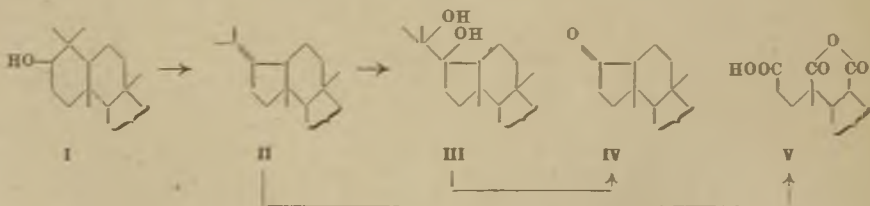
Versuche (Alle FF. sind korrr., die spezif. Drehungen in Chlf. bestimmt): *Kryptosterin* (II), C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O, aus Ergosterinmutterlaugen nach WIELAND, aus Aceton-Methanol, F. 138—139,5<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +60,7<sup>o</sup> (c = 0,774); *Acetat*, C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>, aus A.-Methanol Nadeln, F. 130—131<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +65,3<sup>o</sup> (c = 0,740). — *Dihydrolanosterin* (III), C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O, Nadeln aus Essigester-Methanol, F. 144,5—145,5<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +60,3<sup>o</sup> (c = 1,274; 2,226); *Dihydrokryptosterin* (IV), C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O, aus Essigester-Methanol, F. 145—146<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +61,2<sup>o</sup>; +61,0<sup>o</sup> (c = 1,872; 1,164); *Acetat* von III, C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>, aus Essigester-Methanol, F. 120—121<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +58,5<sup>o</sup> (c = 1,899); *Acetat* von IV, C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub>, aus Essigester-Methanol, F. 119—120<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +58,6<sup>o</sup> (c = 1,078); *Benzoat* von III, C<sub>37</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>, aus Essigester-Methanol, F. 194—195<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +67,8<sup>o</sup> (c = 1,640); *Benzoat* von IV, C<sub>37</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>, aus Essigester-Methanol, F. 194—195<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +71,3<sup>o</sup> (c = 1,333); *3,5-Dinitrobenzoat* von III, C<sub>37</sub>H<sub>54</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus Essigester-Methanol, F. 208—209<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +71,7<sup>o</sup> (c = 1,738); *3,5-Dinitrobenzoat* von IV, C<sub>37</sub>H<sub>54</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus Essigester-Methanol, F. 207 bis 208<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = 72,1<sup>o</sup> (c = 1,576); *Anthrachinon-β-carbonsäureester* von III, C<sub>45</sub>H<sub>68</sub>O<sub>4</sub>, aus Chlf.-Methanol, F. 250—252<sup>o</sup> Zers., [α]<sub>D</sub> = +76,1<sup>o</sup> (c = 0,929); *Anthrachinon-β-carbonsäureester* von IV, C<sub>45</sub>H<sub>68</sub>O<sub>4</sub>, aus Chlf.-Methanol, F. 248—250<sup>o</sup> Zers., [α]<sub>D</sub> = +77,3 (c = 1,671); *Phenylurethan* von III, C<sub>37</sub>H<sub>57</sub>O<sub>2</sub>N, aus Chlf.-Methanol, F. 175—176<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +64,2<sup>o</sup> (c = 1,135 Pyridin); *Phenylurethan* von IV, C<sub>37</sub>H<sub>57</sub>O<sub>2</sub>N, aus Chlf.-Methanol, F. 175—176<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +65,9 (c = 1,010 in Pyridin); *Propionat* von III, C<sub>33</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>, aus Essigester-Methanol, F. 103,5—104,5, [α]<sub>D</sub> = +56,2 (c = 0,644); *Propionat* von IV, C<sub>33</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>, aus Essigester-Methanol, F. 104—105<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +56,6<sup>o</sup> (c = 0,696); *Isovalerianat* von III, C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O<sub>2</sub>, aus Essigester-Methanol, F. 106,5—107,5, [α]<sub>D</sub> = +55,2<sup>o</sup> (c = 1,197); *Isovalerianat* von IV, C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O<sub>2</sub>, aus Essigester-Methanol, F. 105,5—106,5<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +53,8<sup>o</sup> (c = 0,966); *Allophanat* von III, C<sub>33</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 249<sup>o</sup> Zers., [α]<sub>D</sub> = +80,1<sup>o</sup> (c = 0,548 in Pyridin); *Allophanat* von IV, C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Chlf.-Methanol, F. 249<sup>o</sup> (Zers.), [α]<sub>D</sub> = +83,1<sup>o</sup> (c = 0,375 in Pyridin). — Die Misch-FF. der Derivv. von III u. IV zeigten keine Depression. — *Lanostenon* (V), C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O, aus III mit Cu nach MARKER (J. Amer. chem. Soc. 59. [1937.] 1368), aus Aceton-Methanol, F. 119,5—120,5<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +77,1<sup>o</sup> (c = 1,078); *Kryptostenon* (VI), C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O, analog V aus IV, aus Aceton-Methanol, F. 119,5 bis 120,5<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +78,3<sup>o</sup> (c = 2,315); *Semicarbazon* von V, C<sub>31</sub>H<sub>53</sub>ON<sub>3</sub>, aus Chlf.-Methanol, F. 236,5—238,5<sup>o</sup> Zers., [α]<sub>D</sub> = +36,9<sup>o</sup> (c = 0,848); *Semicarbazon* von VI, C<sub>31</sub>H<sub>53</sub>ON<sub>3</sub>, aus Chlf.-Methanol, F. 236—238<sup>o</sup> Zers., [α]<sub>D</sub> = +34,3<sup>o</sup> (c = 0,925); *Oxim* von V, C<sub>30</sub>H<sub>51</sub>ON, F. 169,5—171<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +10,7<sup>o</sup> (c = 0,890); *Oxim* von VI, C<sub>30</sub>H<sub>51</sub>ON, aus Essigester-Methanol, F. 170,5—172,5<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +8,9<sup>o</sup> (c = 1,369); *Lanosten*, C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>, F. 72,5—73,5<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +65,0; 65,6<sup>o</sup> (c = 1,887; 0,756); *Kryptosten*, C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>, aus dem Semicarbazon von VI durch Red. nach WOLFF-KISHNER, aus Chlf.-Methanol, F. 72,5 bis 73,5<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +66,2<sup>o</sup> (c = 1,089); *Kryptostadienol*, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O, aus I durch Dehydrierung mit Cu oder Oxydation mit CrO<sub>3</sub>-Eisessig u. Chromatographieren durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aus Aceton-Methanol, F. 81—82,5<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +78,7; 76,7<sup>o</sup> (c = 1,003; 0,822); *Lanostadienol*, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O, aus „Lanosterin“ durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub> u. fraktionierte Krystallisation (leichter lösl. Anteile), aus Aceton-Methanol, F. 81—82<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +81,7<sup>o</sup> (c = 1,025); *Lanostenon*, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O, aus den schwerer lösl. Anteilen der Oxydation von „Lanosterin“ mit CrO<sub>3</sub>, aus Methanol-Aceton, F. 119,5—120,5<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +79,7<sup>o</sup> (c = 1,038); *Lanostadienol* (*Lanosterin*), C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O, aus Lanostadienon mit Al-Isopropylat nach MEERWEIN-PONNDORF, Nadeln aus Aceton-Methanol, F. 138—139<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +62,3<sup>o</sup> (c = 0,264); *Acetat*, F. 130—131<sup>o</sup>; *Lanostenol*, C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O, durch Red. nach MEERWEIN-PONNDORF aus Lanostenon, Nadeln aus A.-Methanol, F. 144,5—145,5<sup>o</sup>, [α]<sub>D</sub> = +58,7 (c = 0,889); *Acetat*, F. 120—121<sup>o</sup>. Reines I u. II geben in alkoh. Lsg. mit Digitonin eine starke Fällung, III u. IV erst nach mehrstd. Stehen eine schwache Fällung. (Helv. chim. Acta 28. 759 bis 766. 15/6. 1945. Zürich, TH.)

L. Ruzicka, O. Jeger und E. Volli, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 97. Mitt. *Untersuchungen über die Lage der Doppelbindung im  $\alpha$ -Amyrin*. (96. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben einige Umsetzungen des  $\alpha$ -Amyradienon-I (III) untersucht, das sie nach SPRING u. VICKERSTAFF (C. 1937. I. 3349) aus  $\alpha$ -Amyrenonol (II) u.  $\text{PCl}_5$  darstellten. Bei der Oxydation mit  $\text{OsO}_4$  entsteht aus III ein Diol  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$  (IV), das mit Pb-Tetraacetat weiter in ein Diketon  $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_2$  (V) u. Aceton übergeht. Die dadurch bewiesene Entstehung einer Isopropylengruppe spricht für eine Retropinakolinumlagerung bei der Rk. II  $\rightarrow$  III. Aus den Eigg. von V (UV-Spektrum, Fehlen einer  $\text{FeCl}_3$ -Rk.) schließen Vff., daß die Doppelbindung des  $\alpha$ -Amyrins (I) sich nicht im B-Ring befindet, wie EWEN, GILLAM u. SPRING (J. Chem. Soc. 1944. 28) annahmen (Formulierung der Rk. wäre dann Ia—IIa), sondern im C-Ring. Als Arbeitshypothese nehmen sie für  $\alpha$ -Amyrin die Teilformel I an u. deuten die untersuchten Umsetzungen durch das Schema I—II—III—IV—V.



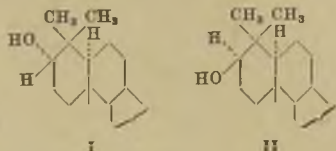
— Alle FF. sind kor., die spezif. Drehung in Chloroformlsg. bestimmt.  $\alpha$ -Amyradienon-I (III),  $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}$ , aus  $\alpha$ -Amyrenonol u.  $\text{PCl}_5$  in PAc., Nadeln aus Chlf.—Methanol, F. 199 bis 200° (Hochvak.),  $[\alpha]_D = +167^\circ$  ( $c = 0,886$ ); Diol,  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_2$  (IV), aus III durch 12tägiges Stehen mit  $\text{OsO}_4$  in absol. A. u. Chromatographieren der Benzollsg. durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aus Ae.—PAc. Nadeln, F. 225—226° (Hochvak.),  $[\alpha]_D = +134^\circ$  ( $c = 0,808$ ); Diketon,  $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_2$  (V), aus IV mit Pb-Tetraacetat in Eisessig u. Chromatographieren der Benzollsg. durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aus Chlf.—Methanol Nadeln, F. 211—212° (Hochvak.),  $[\alpha]_D = +234^\circ$  ( $c = 0,795$ ); Ozim,  $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{O}_2\text{N}$ , aus Chlf.—Methanol, F. 235—237° (Helv. chim. Acta 28. 767—70. 15/6. 1945.) 218.2164

L. Ruzicka, O. Jeger und W. Huber, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 98. Mitt. *Abbau des Lupeols in den Ringen A und B zu einer  $\text{C}_{26}$ -Tricarbonsäure*. (97. vgl. vorst. Ref.) Vff. haben beim Lupanol (Dihydrolupeol),  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$  (I) die gleiche Reaktionsfolge wie beim  $\alpha$ -Amyrenonol (vorst. Ref.) durchgeführt. Mit  $\text{PCl}_5$  entsteht aus I ein KW-stoff,  $\gamma$ -Lupen (II),  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$ , der bei der Oxydation mit  $\text{OsO}_4$  ein gesätt. Diol III liefert, das mit Pb-Tetraacetat in das Keton  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}$  (IV) u. Aceton übergeht. Es findet also auch hier bei der Rk. I—II eine Retropinakolinumlagerung unter Ringverengung statt. Bei der Oxydation von II mit  $\text{CrO}_3$  entsteht eine einbas. Säure, die noch eine Dicarbonsäureanhydridgruppe, nachgewiesen durch Verseifung mit methylalkoh. KOH, enthält. Auf Grund ihrer Versuchsergebnisse u. von Vgl. der Eigg. mit den entsprechenden Derivv. des Hederagenins u. der Sumaresinolsäure beschreiben Vff. die Reaktionsfolge mit den angegebenen Teilformeln. — Alle FF. sind kor., die spezif. Drehungen in Chloroformlsg.



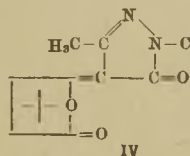
bestimmt.  $\gamma$ -Lupen (II),  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$ , aus I u.  $\text{PCl}_5$ , aus Chlf.—Methanol Prismen, F. 212—213°,  $[\alpha]_D = -12,2^\circ$  ( $c = 0,987$ ). — Diol  $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (III), aus II u.  $\text{OsO}_4$  in absol. Ae., u. Filtrieren durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aus Ae. Blättchen, die gegen 135—142° sintern, F. 164—165°,  $[\alpha]_D = -13,6^\circ$  ( $c = 0,737$ ). — Keton  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}$  (IV), aus III u. Pb-Tetraacetat in Eisessig; aus Chlf.—Methanol, F. 173,5—174°,  $[\alpha]_D = +107^\circ$  ( $c = 0,730$ ). — Carbonsäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_5$  (V), aus II u.  $\text{CrO}_3$  in Eisessig, aus Ae., F. 268—270° (Hochvak.),  $[\alpha]_D = -68^\circ$  ( $c = 0,932$ ). (Helv. chim. Acta 28. 942—44. 1/8. 1945.) 218.2164

L. Ruzicka und H. Gubser, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 99. Mitt. *Verseifungsgeschwindigkeiten der epimeren  $\beta$ - und  $\alpha$ -Amyrinacetate*. (98. vgl. vorst. Ref.; 100. vgl. C. 1946. I. 203) Vgl. der Verseifungsgeschwindigkeiten der epimeren  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Amyrinacetate mit denen der in der Konfiguration analogen Cholestanole-(3). Die Verschiedenheiten im Verh. erklären Vff. durch die verschieden starke ster. Hinderung der Oxygruppe durch die geminalen Methylgruppen am Nachbar-C-Atom. An Hand von Kalottenmodellen läßt sich diese verschieden starke Hinderung gut veranschaulichen. —  $\beta$ -Amyrinacetat (I),  $C_{32}H_{52}O_2$ , F.  $240^\circ$ , korr.; *Epi*- $\beta$ -amyrinacetat (II),  $C_{32}H_{52}O_2$ , F. 129 bis  $130^\circ$ , korr.;  $\alpha$ -Amyrinacetat,  $C_{32}H_{52}O_2$ , F.  $224-225^\circ$ , korr.; *Epi*- $\alpha$ -amyrinacetat,  $C_{32}H_{52}O_2$ , F.  $134-135^\circ$ , korr.;  $[\alpha]_D = +36^\circ$  ( $r = 0,689$  in Chlf.). (Helv. chim. Acta 28. 1054—56. 1/8. 1945.)



Hans Rupe und Christian Zickendraht, *Beitrag zur Kenntnis des Campherylacetessigesters*. Vff. haben aus *Campherylchlorid* (1 Mol) u. *Natriumacetessigesters* (2 Mol) *Campherylacetessigesters* (I) dargestellt u. seine Rkk. mit denen des *Campherylmalonesters* verglichen. I ist ziemlich resistent gegen hydrolysierende Reagenzien u. läßt sich katalyt. nur unter Druck zum Dihydroderiv. hydrieren. Mit Phenylhydrazin entsteht das *Campherylmethylpyrazolon* (IV), bei der Oxydation mit  $HNO_3$  ein Gemisch aus *Camphersäureanhydrid* u. *l-Isocamphersäure*. Noch nicht geklärt ist die Stellung der Acetessigestergruppe in I.

Versuche: *Campherylchlorid*, durch Zugabe von d-Camphersäure zu einer Aufschlammung von  $PCl_5$  in Rohbenzin, gelbes Öl, Kp.<sub>12</sub>  $136-139^\circ$ . — *Campherylacetessigesters* (I), aus *Natriumacetessigesters* u. *Campherylchlorid* in Bzl., gelbes Öl. Die Rkk. wurde mit dem Rohprod. ausgeführt. — *Campherylessigsäureäthylester* (II), durch Einleiten von trockenem  $NH_3$  in eine äther. Lsg. von I unter Eiskühlung, im Hochvakuum nicht unzersetzt. destillierbar; *Phenylhydrazid*,  $C_{20}H_{26}O_3N_2$ , aus A., F.  $134-136^\circ$ . — *Campherylessigsäure* (III),  $C_{12}H_{16}O_4$ , aus I u. konz. Schwefelsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbad, neben wenig *Camphersäureanhydrid*, Prismen, die bei 1 mm Druck u.  $150^\circ$  Badtemp. sublimieren. — *Campherylmethylpyrazolon* (IV),  $C_{20}H_{22}O_3N_2$ , aus I u. Phenylhydrazin in Essigsäure, aus A. oder Eisessig hellgelbe Prismen, F.  $195-196^\circ$ . (Helv. chim. Acta 29. 1529—35. 1/10. 1946. Basel, Univ., Anst. für organ. Chem.)

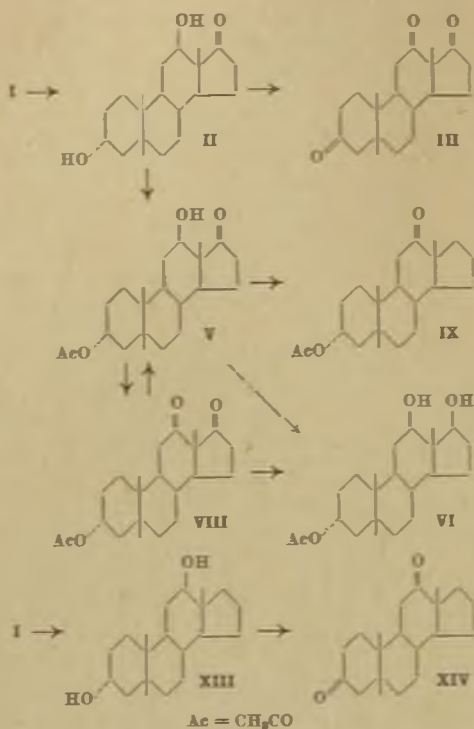


Hans Rupe und Christian Zickendraht, *Untersuchungen am 3-Chlorcampherylacetessigester*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Gegensatz zum *Campherylacetessigester* sind *3-Chlorcampherylacetessigester* (I) u. sein *Dihydroderiv.* (II) kristallin u. konnten daher in reiner Form gewonnen werden. Auf Grund der Reaktionsträgheit des Cl in I schließen Vff., daß der Acetessigesterrest sich an dem der C—Cl-Gruppe benachbarten C-Atom befindet.

Versuche: *3-Chlorcampherylacetessigester* (I),  $C_{16}H_{21}O_6Cl$ , aus *3-Chlorcampherylchlorid* u. *Na-Acetessigester* in Bzl., fettige Krystalle aus Bzn., F.  $79-81^\circ$ . Die Polarisationen für verschied. Wellenlängen sind angegeben. — *3-Chlordihydrocampherylacetessigester* (II),  $C_{16}H_{23}O_6Cl$ , aus I durch katalyt. Hydrierung mit  $PtO_2$  bei  $60^\circ$  u. 50 at in A., aus PAe.—Ae., F.  $101-105^\circ$ . (Helv. chim. Acta 29. 1536—38. 1/10. 1946. Basel, Univ., Anst. für organ. Chem.)

H. Reich, *Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe*. 71. Mitt. *Oxydation von Desoxycholsäuremethylsterdiacetat mit Chromsäure*. II. *Einige Umwandlungsprodukte des Ätiochandiols-(3 $\alpha$ .12 $\beta$ -ons-(17))*. (70. vgl. C. 1945. I. 1378). Das durch  $CrO_3$ -Oxydation von *3 $\alpha$ .12 $\beta$ -Diacetoxycholsäuremethylster* (vgl. Helv. chim. Acta 26. [1943.] 2102) gewonnene *3 $\alpha$ .12 $\beta$ -Dioxyätiocholanon-(17)* (II) wurde durch  $CrO_3$ -Oxydation in *Ätiocholantrion-(3.12.17)* (III) übergeführt, das durch das *Trioxim* charakterisiert wurde. Durch partielle Acetylierung wurde aus II das *3-Monoacetat* (V) erhalten, das durch  $CrO_3$ -Oxydation in *3 $\alpha$ -Acetoxyätiocholanon-(12.17)* (VIII) übergeführt wurde. Aus V wurden durch Hydrierung mit Pt in Eisessig das *Triolmonoacetat* (VI) u. ein Öl erhalten, das bei der  $CrO_3$ -Oxydation einen Stoff lieferte, bei dem es sich wahrscheinlich um *3 $\alpha$ -Acetoxyätiocholanon-(12)* (IX) handelt. Hydrierung von VIII lieferte neben etwas V ein von VI verschied. *Triol-monoacetat* (XII). Bei Red. von (3.12 $\beta$ -Diacetoxyätiocholanon-(17) (I) nach WOLFF-KISENER entstand das *3 $\alpha$ .12 $\beta$ -Dioxyätiocholan* (XIII), das bei der  $CrO_3$ -Oxydation *Ätiocholanon-(3.12)* (XIV) lieferte. Durch partielle Verseifung von I u.  $CrO_3$ -Oxydation des amorphen *12-Monoacetats* (IV) ließen sich *12 $\beta$ -Acetoxyätiocholanon-(3.17)* (VII) u. daraus durch alkal. Verseifung *Ätiocholanol-12 $\beta$ -dion-(3.17)* (X) darstellen.





Versuche: (Alle FF. korr. [KOF-  
LER-Block]): 3(a).12 $\beta$ -Diacetoxyätiocolan-  
lanon-(17) (I), C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>. Als Ausgangsmaterial  
dienten die nach früherer Vorschrift  
(vgl. Helv. chim. Acta [1943] I. c.) aus  
2 kg Desoxycholsäuremethylesterdiacetat  
gewonnenen neutralen Anteile, aus denen  
sich beim Umkrystallisieren aus Methanol  
Desoxycholsäure-methylesterdiacetat  
zurückgewinnen ließ; alkal. Verseifung  
der Mutterlaugen lieferte neutrale Anteile,  
aus denen durch Trennung mit GIRARDS  
Reagen: T „1-Ketone“, „2-Ketone“ u.  
„ketonfreie Anteile“ erhalten wurden;  
„2-Ketone“ mit Ae. gewaschen, aus Aceton-  
Hexan umkryst., ergab II; Mutterlaugen  
acetyliert u. erhaltenes Diacetat  
chromatographiert, sternförmige, dicke  
Prismen, aus Ae.-PAe. u. verd. Methanol,  
F. 160–161°. [α]<sub>D</sub><sup>17</sup> = +177,7°  
±2° (c = 1,936 in Aceton); *Ozrim*, mikro-  
krystallines Pulver, aus Ae.-PAe., F.  
99–102°. — Ätiocolandiol-3(a).12 $\beta$ -  
on-(17) (II), C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>, aus I durch Ver-  
seifung mit methanol. KOH (Zimmer-  
temp., 45 Stdn.), Krystalle aus Aceton-  
Hexan, bei ca. 140° Umwandlung in feine  
Nadeln, F. 166–167°. — Ätiocolantrion-  
(3.12.17) (III), C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>, aus II in Eisessig  
mit 2% ig. CrO<sub>3</sub>-Eisessig-Lsg., über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
chromatographiert, Krystalle aus Benzol-  
PAe., F. 276–280° (Zers.), [α]<sub>D</sub><sup>19</sup> = +231,6

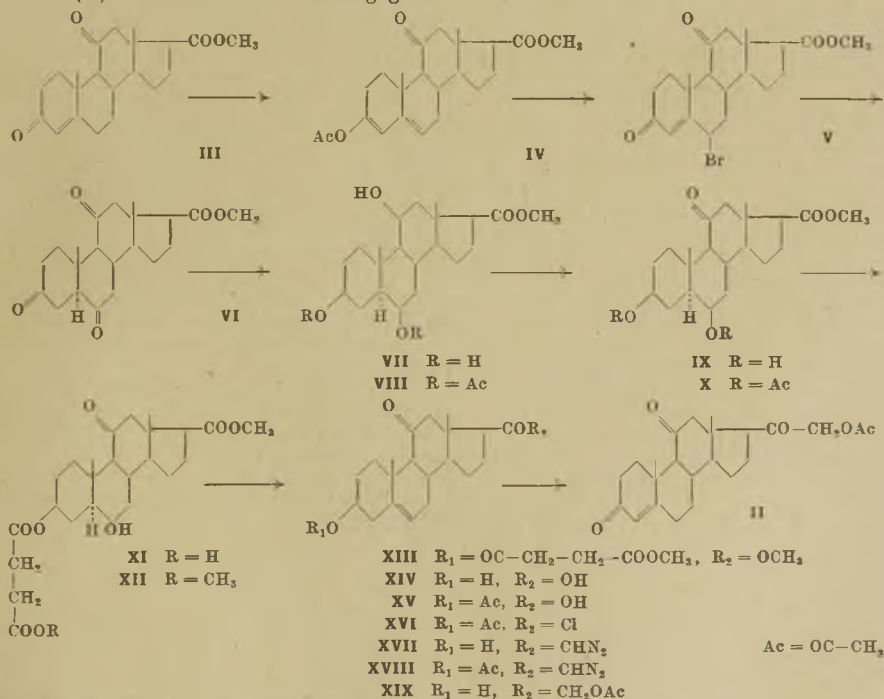
±2° (in Chlf.); *Trioxim*, weißes Krystallpulver aus Aceton-PAe., F. ca. 200°. — 3a-Acetoxy-  
ätiocolan-ol-12 $\beta$ -on-(17) (V), C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>, aus I durch Verseifung mit KOH in Methanol,  
chromatograph. Trennung über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neben I u. II, feine Nadeln aus Aceton-Hexan,  
F. 167,4–168,5°. — 3(a)-Acetoxyätiocolandion-(12.17) (VIII), C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>, aus V in Eisessig  
u. CrO<sub>3</sub>-Eisessig-Lsg. 15½ Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen, Nadeln aus Ä.-PAe.,  
F. 172–172,5°. — Hydrierung von VIII mit PtO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> in Eisessig lieferte wahrscheinlich  
3(a)-Acetoxyätiocolandiol-(12.17) (XII), C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>, Prismen aus Aceton-Hexan,  
F. 148–149°. — 12 $\beta$ -Acetoxyätiocolandion-(3.17) (VII), C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>, durch Stehenlassen  
von I mit 1% ig. methylalkohol. HCl 15 Stdn. bei Zimmertemp., nicht kryst. Rohprod.,  
wahrscheinlich 12 $\beta$ -Acetoxyätiocolandion-3(a)-on-(17) (IV) darstellend, in Eisessig mit  
2% ig. CrO<sub>3</sub>-Eisessig-Lsg. behandelt, über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert, aus Bzl.-PAe., Bzl.  
u. Bzl.-Ae.-Eluaten erhaltene Krystalle bei 0,02 mm u. 150° sublimiert u. aus Aceton-  
Hexan umkryst., F. 197–198,5°. — Ätiocolanol-12 $\beta$ -dion-(3.17) (X), C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>, aus VII  
durch Verseifung mit methylalkohol. KOH, Prismen aus Ä., F. 175,5–177,5°. — Ätiocolan-  
ol-12 $\beta$ -dion-3.17-anthracinon- $\beta$ -carbonester (XI), C<sub>34</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>, aus X durch Ver-  
esterung mit Anthracinon- $\beta$ -carbonsäurechlorid in Pyridin, Reinigung durch Chromato-  
graphie u. Sublimation im Hochvakuum, gelbe Blättchen aus Aceton-PAe., F. 250,5 bis  
252,5°. — Hydrierung von V mit PtO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> in Eisessig lieferte anscheinend 3(a)-Acetoxy-  
ätiocolandiol-12 $\beta$ -on-(17) (VI), C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>, feine Nadeln aus Methanol-W., F. 183–184°.   
Aus öligem Hydrierungsprod. wurde durch CrO<sub>3</sub>-Oxydation 3(a)-Acetoxyätiocolan-  
on-(12) (IX), C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>, erhalten, feine Nadeln, F. 141–142°. — Ätiocolandiol-3(a).12 $\beta$ -  
(XIII), C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>, durch Red. von I nach WOLFF-KISHNER, F. 82°. — Ätiocolandion-  
(3.12) (XIV), C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>, aus XIII durch CrO<sub>3</sub>-Oxydation, Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 193–196°.  
(Helv. chim. Acta 28. 863–72. 1/8. 1945. Basel, Univ., Pharmazent. Anstalt.) 357.4000

H. Reieh, Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe. 72. Mitt.  
Oxydation von Desoxycholsäuremethylesterdiacetat mit Chromsäure. III. Untersuchung der  
„ketonfreien“ Anteile. (71. vgl. vorst. Ref.) Die bei der CrO<sub>3</sub>-Oxydation von Desoxycholsäure-  
methylesterdiacetat (vgl. vorst. Ref.) erhaltenen „ketonfreien“ Anteile lieferten einen  
Stoff der Zus. C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>, der das UV-Absorptionsspektrum (Maximum bei 237 m $\mu$ , log  $\epsilon$  =  
4,07) eines  $\alpha$ - $\beta$ -ungesätt. Ketons zeigt u. dem die Konst. eines 2.13-Dimethyl-1.4.5.6.7.8.9-  
10.11.12.13.14-dodekahydrophenanthrol (7 $\alpha$ -ons-I) (II) erteilt wird. Mit dieser Formel  
stehen einige Umwandlungen der Verb. in guter Übereinstimmung: Katalyt. Hydrierung

von II u. anschließende CrO<sub>3</sub>-Oxydation lieferte 2.13-Dimethylperhydrophenanthrendion-(1.7) (VI), während die CrO<sub>3</sub>-Oxydation von II zu 2.13-Dimethyl-1.4.5.6.7.8.9.10.11.12.13.14-dodekahydrophenanthrendion-(1.7) (III) führte, das durch ein Monosemicarbazon charakterisiert wurde. Einige weitere Umwandlungsprodukte von II ließen sich nicht zur Kristallisation bringen.

Versuche (Alle FF. korr. [KOFLE-Block]): II, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, feine Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 141—142°; Monodinitrobenzoat, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, feine Nadeln aus Aceton-Methanol-W., F. 193—194°. — III, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, Prismen aus verd. Methanol, F. 100—101°; Semicarbazon, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Krystalle aus verd. Methanol, F. ca. 128°. — VI, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, Prismen aus verd. Methanol, F. 119—120,5°; Semicarbazon, C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Krystalle aus Methanol, F. 204—205° (Zers.). (Helv. chim. Acta 28. 892—97. 1/8. 1945.) 357.4000

J. von Euw und T. Reichstein, *Über Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe*. 73. Mitt. Eine neue Teilsynthese von 11-Dehydrocorticosteron. (72. vgl. vorst. Ref.). Als Ausgangsmaterial diente 3.11-Diketoätiocholen-(4)-säuremethylester (III) (vgl. Helv. chim. Acta 29. [1946.] 654). Erwärmen mit Acetanhydrid u. Acetylchlorid lieferte 3-Acetoxy-11-ketoätiocholadien-(3.5)-säuremethylester (IV), der durch Umsetzung mit N-Bromacetamid in 6-Brom-3.11-diketo-ätiocholen-(4)-säuremethylester (V) überging. Verkochen mit HCl in Methanol führte zu 3.6.11-Triketoätiolcholsäuremethylester (VI), dessen Hydrierung 3.β.6.11-β-Trioxyätiolcholsäuremethylester (VII) lieferte, der über das Diacetat (VIII) in 3.β.6.β-Diacetoxy-11-ketoätiolcholsäuremethylester (X) übergeführt wurde. Durch Verseifung u. Methylierung der rohen Säure entstand 3.β.6-β-Dioxy-11-ketoätiolcholsäuremethylester (IX). Erhitzen mit Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin führte zum Bernsteinsäurehalbester (XI), dessen Methylierung 3.β-Succinoxy-6.β-oxy-11-ketoätiolcholsäuredimethylester (XII) lieferte. Nach Behandlung mit POCl<sub>3</sub> in Pyridin u. Dest. des Rohprod. im Hochvakuum entstand unter Wasserabspaltung 3.β-Succinoxy-11-ketoätiocholen-(5)-säuredimethylester (XIII), der zur 3.β-Oxy-11-ketoätiocholen-(5)-säure (XIV) verseift wurde. Die Diazoketonsynth. führte über die 3.β-Acetoxy-11-ketoätiocholen-(5)-säure (XV), das 21-Diazo-3.β-oxypregnen-(5)-dion-(11.20) (XVIII) u. das Pregnen-(5)-diol-(3.β.21)-dion-(11.20)-monoacetat-(21) (XIX) zum 11-Dehydrocorticosteronacetat (II). Ausbeuten fast durchweg gut.



Versuche (Alle FF. korr. [KOFLE-Block]): 3-Acetoxy-11-ketoätiocholadien-(3.5)-säuremethylester (IV), C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>, aus III (F. 176—178°) mit Acetanhydrid u. Acetylchlorid

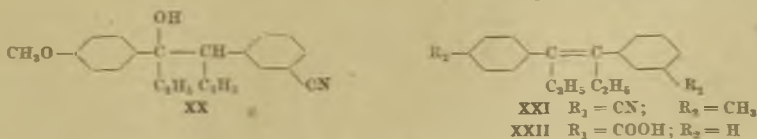
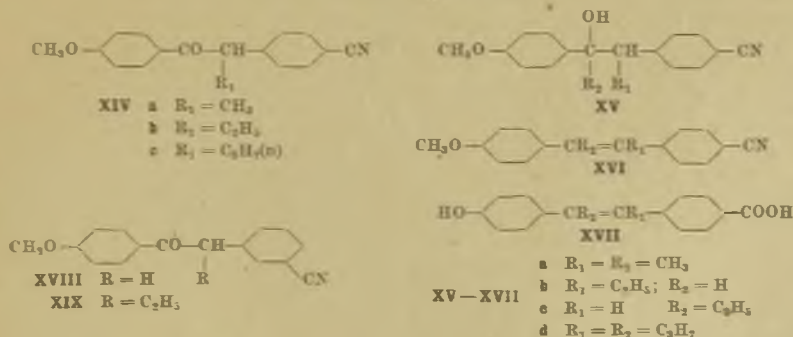
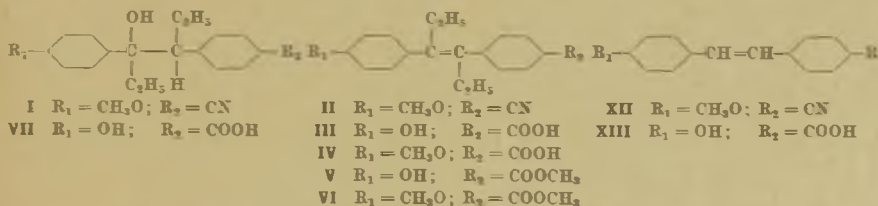
durch 4½ std. Kochen, Nadeln aus Aceton-Ae., F. 164—165°,  $[\alpha]_D^{21} = -18,70 \pm 2^0$  ( $c = 1,0208$  in Chloroform). — 6-Brom-3.11-diketoätiocolen-(4)-säuremethylester (V), C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>Br, aus IV in Aceton, N-Bromacetamid, Natriumacetat-trihydrat u. Eisessig in W., 3 Stdn. bei Zimmertemp., feine Körnchen aus Aceton-Ae., F. 125—126° (Zers.). — 3.6.11-Triketoätiocololansäuremethylester (VI), C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>, durch 5std. Kochen von V mit konz. HCl in Methanol, feine Körner aus Chlf.-Ae., F. 236—238°,  $[\alpha]_D^{21} = +71,1^0 \pm 2^0$  ( $c = 1,5742$  in Chloroform). — 3β.6β.11β-Trioxoätiocololansäuremethylester (VII) C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>, durch Hydrierung von VI in Eisessig mit PtO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, zugespitze, längliche Plättchen aus Aceton, F. 234—238°. — 3β.6β-Diacetoxy-11-ketoätiocololansäuremethylester (X), C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub>, aus VII, mit absol. Pyridin u. Acetanhydrid 2 Stdn. auf 100° erhitzt, über d. s Diacetat (VIII), C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>7</sub>, als Sirup, der mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig 1 Std. bei 180° stehen gelassen wurde, langgestreckte, rechteckige Plättchen, F. 184—185°. Entsprechend wurden VII-Mutterlaugen zu X aufgearbeitet. — 3β.11β-Dioxy-6-ketoätiocololansäuremethylester (XX), C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>; aus VI durch Hydrierung mit akt. PtO<sub>2</sub>, rhomboidal begrenzte Plättchen aus Dioxan, F. 275—276°. — 3α-Acetoxy-11β-oxo-6-ketoätiocololansäuremethylester (XXI), C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>, aus XX durch partielle Acetylierung mit Acetanhydrid u. Pyridin, langgestreckte Blättchen aus Dioxan-Aceton, F. 300—302°. — 3α-Acetoxy-6.11-diketo-ätiocololansäuremethylester, C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>, aus XXI durch CrO<sub>3</sub>-Oxydation in Eisessig, Nadeln aus Ae., F. 232 bis 233°. — 3β.6β-Dioxy-11-ketoätiocololansäuremethylester (IX), C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>, durch Verseifung von X mit KOH in Methanol u. Methylierung der rohen Säure mit Diazomethan, langgestreckte Plättchen aus Methanol-Ae., F. 231—232°. — 3β-Succinoxy-6β-oxo-11-keto-ätiocololansäuredimethylester (XII), C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O, aus IX durch Erhitzen mit Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin, Säure XI, C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>, in Chlf. u. Ae. aufgenommen u. mit überschüssigem Diazomethan methyliert, langgestreckte Plättchen aus Chlf.-Ae., F. 233—234°. — 3β-Succinoxy-11-ketoätiocolen-(5)-säuredimethylester (XIII), C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub>, aus XII mit POCl<sub>3</sub> in Pyridin 1 Stde. bei 40°, grobe Nadeln aus Ae., F. 118—119°. — 3β-Oxy-11-ketoätiocolen-(5)-säure (XIV), C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>, Verseifung von XIII durch 3std. Kochen mit KOH in Methanol, glänzende Körner aus Dioxan-Ae., F. 249—250°. — 3β-Acetoxy-11-ketoätiocolen-(5)-säure (XV), C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>, aus XIV durch Erwärmen mit Acetanhydrid in Pyridin (3 Stdn. bei 60°, nach Wasserzusatz noch 1 Stde. auf 100° erhitzt), Blättchen aus Aceton-Ae., F. 208—217°. Nach Sublimation im Hochvakuum F. 214 bis 219°. — 21-Diazo-3β-oxypregnen-(5)-dion-(11.20) (XVII), C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, durch Stehenlassen der rohen, im Hochvakuum getrockneten Säure XV mit Thionylchlorid (16 Stdn. bei 6° u. ½ Stde. bei 16°), dann in absol. Bzl. bei 0° mit äther. Diazomethanlsig. behandelt u. das rohe acetylierte Diazoketon (XVIII), C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, mit KOH in Methanol 4½ Stdn. bei 17° stehen gelassen, Kristalle aus Chlf.-Ae., F. 161—163°. Mutterlaugen, an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert, lieferten eine weitere Menge von XVII. — 11-Dehydrocorticosteronacetat (II), C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>, aus XVII durch Erhitzen in Eisessig auf 95°, Einschmelzen des als Sirup entstandenen Monoacetats (XIX), C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>, mit Al-tert.-Butylat, absol. Bzl. u. überschüssigem Aceton u. 25std. Erhitzen, an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Die mit Bzl.-Ae. u. Ae. eluierbaren Anteile gaben Nadeln, aus Aceton-Ae., F. 177—179°,  $[\alpha]_D^{16} = +208,8 \pm 3^0$  ( $c = 0,6896$  in Aceton). Mischprobe mit natürlichem Material gab keine Schmelzpunkts-erniedrigung. (Helv. chim. Acta 29, 1913—20. 2/12. 1946.)

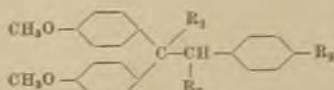
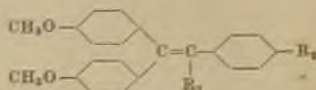
357.000

R. Neher und K. Miescher, Über östrogene Carbonsäuren. VI. Mitt. Darstellung von Carbonsäuren der Stilbenreihe. (V. vgl. H. v. Ch. m. Acta. 28. [1945] 1506.) In Analogie zu der Tatsache, daß die durch Aufspaltung des 5-Ringes von Östron bzw. Equilenin entstehenden Doisydol- u. Bisdehydrodoisydolensäuren sich durch hohe physiol. Wirksamkeit auszeichnen, untersuchen Vff. die Frage, ob Ersatz einer funktionellen Gruppe in künstlichen Östrogenen der Stilbenreihe durch Carboxyl ebenfalls zu hochwirksamen Deriv. führt. — Aus 3-p-Anisyl-4-p-cyanphenylhexan-3-ol (I) wurde durch Verseifung die 4-Oxy-α,β-diäthyl-β-oxodihydrostilben-4'-carbonsäure (VII) erhalten, dagegen durch Behandlung von I mit J<sub>2</sub> in Xylol das 4-Methoxy-4'-cyan-α,β-diäthylstilben (II), das bei der Verseifung die 4-Oxy-α,β-diäthylstilben-4'-carbonsäure (III) lieferte. III ergab mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> den Methylester V, mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> den Methoxymethylester VI, der bei der Verseifung in die Methoxysäure IV überging. IV konnte auch aus I durch Behandlung mit methanol. HCl u. NaOH dargestellt werden (vgl. JAEGER u. ROBINSON, C. 1942. II. 1239). Vff. schreiben der Säure III die trans Form zu. Katalyt. Hydrierung von III mit Pt in Methanol führt offenbar zu einem Gemisch der beiden möglichen Racemate der 4-Oxy-α,β-diäthyl-dihydrostilben-4'-carbonsäure (IIIa). Testvers. an der Ratte (ausgeführt von E. Tschopp) ergaben für III einen Schwellenwert von 10—30 γ; V ist unwirksam; IIIa zeigte noch einen Schwellenwert von 50—70 γ. — 4-Methoxy-4'-cyanstilben (XII) wurde einerseits durch Kondensation von Anisaldehyd (VIII) mit p-Cyanphenylessigsäure (IX), andererseits durch Red. von 4-Methoxy-4'-cyandesoxybenzoin (X) zum entsprechenden Carbinol XI u. anschließende Verseifung gewonnen. Alkal. Verseifung von XII führte zur 4-Oxy-



stilben-4'-carbonsäure (XIII), die sich in cis- u. trans-Form trennen ließ. — Aus 4-Methoxy-4'-cyan-desoxybenzoin (X) wurde analog der Synth. von III das 4-Methoxy-4'-cyan- $\alpha$ -methyl-desoxybenzoin (XIVa), daraus das 2-p-Anisyl-3-p-cyanphenylbutan-2-ol (XVa) u. schließlich über das 4-Methoxy-4'-cyan- $\alpha$ - $\beta$ -dimethylstilben (XVIa) die 4-Oxy- $\alpha$ - $\beta$ -dimethylstilben-4'-carbonsäure (XVIIa) gewonnen, die dann weiter in ihren Methyl-ester übergeführt wurde. — Red. von 4-Methoxy-4'-cyan- $\alpha$ -äthyl-desoxybenzoin (XIVb) führte zum 1-p-Anisyl-2-p-cyanphenylbutan-1-ol (XVb), das durch Wasserabspaltung zum 4-Methoxy-4'-cyan- $\alpha$ -äthylstilben (XVIb) u. durch anschließende Verseifung zur 4-Oxy- $\alpha$ -äthylstilben-4'-carbonsäure (XVIIb) führte. — Aus X wurde nach GRIGNARD 3-p-Anisyl-4-p-cyanphenylbutan-3-ol (XVc) u. weiter durch H<sub>2</sub>O-Abspaltung 4-Methoxy-4'-cyan- $\beta$ -äthylstilben (XVIc) geliefert. — 4-Oxy- $\alpha$ - $\beta$ -dipropylstilben-4'-carbonsäure (XVIIId): 4-Methoxy-4'-cyan- $\alpha$ -propyl-desoxybenzoin (XIVd) aus X wurde nach GRIGNARD in das 4-p-Anisyl-5-p-cyanphenyloctan-4-ol (XVd) übergeführt. Wasserabspaltung lieferte 4-Methoxy-4'-cyan- $\alpha$ - $\beta$ -dipropylstilben (XVIId) u. anschließende Verseifung die Oxy-säure XVIIId sowie als Nebenprod. ein Hydrat dieser Säure. — 4-Oxy- $\alpha$ - $\beta$ -diäthylstilben-3'-carbonsäure (XXII): m-Cyanphenyllessigsäure aus m-Aminophenyllessigsäure wurde über ihr Säurechlorid mit Anisol u. AlCl<sub>3</sub> zum 4-Methoxy-3'-cyan-desoxybenzoin (XVIII) kondensiert, das über das 4-Methoxy-3'-cyan- $\alpha$ -äthyl-desoxybenzoin (XIX) nach GRIGNARD in das 3-p-Anisyl-4-m-cyanphenylhexan-3-ol (XX) übergeführt wurde; Wasserabspaltung führte zum 4-Methoxy-3'-cyan- $\alpha$ - $\beta$ -diäthylstilben (XXI), das nach Verseifung XXII lieferte. — 1,1-Di-p-anisyl-2-p-carboxyphenyläthylen (XXV) u. 1,1-Di-p-anisyl-2-p-carboxyphenyl-2-bromäthylen (XXVII): Aus X wurde nach GRIGNARD 1,1-Di-p-anisyl-2-p-cyanphenyläthanol (XXIII) u. daraus durch Wasserabspaltung 1,1-Di-p-anisyl-2-p-cyanphenyläthylen (XXIV) erhalten. Verseifung führte zu XXV, anschließende Br<sub>2</sub>-Addition zum Dibromid XXVI, aus dem durch HBr-Abspaltung schließlich XXVII gewonnen wurde. — Wirkungsvergleich: Die Präpp. wurden kastrierten weiblichen Ratten subcutan verabreicht. In der p-Oxystilben-p-carbonsäurereihe zeigte nur das diäthylerte Präp. eine gewisse Wirksamkeit, beim Dipropylderiv. war sie schon sehr gering u. fehlte gänzlich bei den anderen Homologen. Auch das m-Carbonsäurederiv. sowie die Triphenyläthylen-carbonsäuren waren wirkungslos. Der Methyl-ester von XVIIa besaß eine schwache, aber anhaltende Wrkg. (Estereffekt). Es wird bei Ersatz einer Phenol- durch die Carboxylgruppe ein erheblicher Abfall des östrogenen Effektes beobachtet.



XXIII  $R_1 = \text{OH}$ ;  $R_2 = \text{H}$ ;  $R_3 = \text{CN}$ XXVI  $R_1 = R_2 = \text{Br}$ ;  $R_3 = \text{COOH}$ XXIV  $R_1 = \text{H}$ ;  $R_2 = \text{CN}$ XXV  $R_1 = \text{H}$ ;  $R_2 = \text{COOH}$ XXVII  $R_1 = \text{Br}$ ;  $R_2 = \text{COOH}$ 

Versuche: *4-Methoxy-4'-cyandesoxybenzoin* (X),  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ , dargestellt nach JAEGER u. ROBINSON (l. c.), F. 118—119°. — *4-Methoxy-4'-cyan- $\alpha$ - $\beta$ -diäthylstilben* (II)  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{ON}$ , aus dem aus X nach JAEGER u. ROBINSON (l. c.) gewonnenen *3-p-Anisyl-4-p-cyanphenylhexan-3-ol* (I) mit  $\text{J}_2$  in Xylol, gelbes, schwach blauviolett fluoreszierendes Öl, Kp.<sub>0,8</sub> 170—174°. — *4-Oxy- $\alpha$ - $\beta$ -diäthylstilben-4'-carbonsäure* (III),  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_3$ , aus II durch Verseifung mit KOH, F. 144—146°; Acetat,  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_4$ , F. 182—183°. — *4-Methoxy- $\alpha$ - $\beta$ -diäthylstilben-4'-carbonsäure* (IV),  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3$ , a) nach JAEGER u. ROBINSON (l. c.) aus I mit alkoh. HCl u. anschließender Verseifung mit NaOH, F. 176—179°; b) aus III mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  in alk. Lsg. u. anschließender Verseifung des Rohprod., F. 176—179°. — *4-Oxy- $\alpha$ - $\beta$ -diäthyl- $\beta$ -oxydihydrostilben-4'-carbonsäure* (VII),  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$ , aus I durch Verseifung mit KOH, Reinigung durch Sublimation, F. 144—146°. — *4-Oxy- $\alpha$ - $\beta$ -diäthyl- $\alpha$ - $\beta$ -dihydrostilben-4'-carbonsäure* (IIIa),  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_3$ , a) aus III mit  $\text{PtO}_2$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , unreines Prod., wahrscheinlich Gemisch der beiden möglichen Racemate, F. 50°; b) aus III mit Pd-Mohr in Eisessig, uneinheitliches Prod., F. 75—90°. — b) Homologe: *1-p-Anisyl-2-p-cyanphenyläthanol* (XI),  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , aus X mit Al-Isopropylat in Isopropanol, F. 104 bis 105°. — *4-Methoxy-4'-cyanstilben* (XII),  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}$ , a) aus XI mit  $\text{J}_2$  in Xylol, F. 149°; b) aus p-Cyanphenylessigsäure, Anisaldehyd u. wasserfreiem Na-Acetat bei 230—240°; Vakuumdest. ergab 2 Fraktionen, von denen die erste mit dem vorigen Prod. ident. war; die zweite hatte einen höheren N-Geh., F. 138—139° u. wurde nicht identifiziert. — *cis-trans-4-Oxystilben-4'-carbonsäure* (XIII),  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , aus XII durch Verseifen mit KOH, F. 277—278°, Klärpunkt 320—322° (unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung); Acetat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , F. 271 bis 273°. — *4-Methoxy-4'-cyan- $\alpha$ -methyldeoxybenzoin* (XIVA),  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , aus X mit Na u.  $\text{CH}_3\text{J}$  in absol. Äthanol, Krystalle, F. 111—112°. — *2-p-Anisyl-3-p-cyanphenylbutan-2-ol* (XVa), aus XIVA in absol. Bzl. durch Zufügen einer Lsg. von  $\text{CH}_3\text{J}$  u. Mg in Ae. bei Eiskälte, Zers. mit  $\text{Eis}/\text{NH}_4\text{Cl}$ , Vakuumdest., Kp. 170°; bei 90° schon reichliche  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung, so daß das Destillat fast nur aus Stilben XVIa bestand. — *4-Methoxy-4'-cyan- $\alpha$ - $\beta$ -dimethylstilben* (XVIA),  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ON}$ , durch völlige  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung des Destillats von XVa, Behandlung mit  $\text{J}_2$  in sd. Xylol, Krystalle, F. 129—131°. — *4-Oxy- $\alpha$ - $\beta$ -dimethylstilben-4'-carbonsäure* (XVIIa),  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , aus XVIa durch Verseifung mit methanol. KOH, F. 231—234°. — *1-p-Anisyl-2-p-cyanphenylbutan-1-ol* (XVb),  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ , aus *4-Methoxy-4'-cyan- $\alpha$ -äthyldeoxybenzoin* (XIVb), nach JAEGER u. ROBINSON (l. c.) mit Al-Isopropylat in Isopropanol, Kp.<sub>0,2-0,3</sub> 190—191°, nahezu farbloses Öl. — *4-Methoxy-4'-cyan- $\alpha$ -äthylstilben* (XVib),  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ON}$ , aus XVb mit  $\text{J}_2$  in sd. Xylol, F. 94—96°. — *4-Oxy- $\alpha$ -äthylstilben-4'-carbonsäure* (XVIIb),  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , aus XVib durch Verseifung mit KOH, F. 128—133°, Klärpunkt 139° (aus Methanol/ $\text{H}_2\text{O}$ ), F. 144—146° (aus Benzol). — *3-p-Anisyl-4'-cyanphenylbutan-3-ol* (XVc), aus X in absol. Bzl. u. einer äther. Äthylmagnesiumbromidlsg. bei Eiskälte; das Rohcarbinol wurde gleich weiter verarbeitet. — *4-Methoxy-4'-cyan- $\beta$ -äthylstilben* (XVic),  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ON}$ , aus XVc, das schon auf dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Bad bei 30 mm  $\text{H}_2\text{O}$  absplattete, durch weitere Behandlung mit  $\text{J}_2$  in Xylol, Dest. bei 0,3 mm, gelbes Öl, Kp. 185—190°; enthielt noch Verunreinigungen von X, die nicht vollständig entfernt werden konnten. — *4-Oxy- $\beta$ -äthylstilben-4'-carbonsäure* (XVIIc),  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , aus XVic durch Verseifung mit KOH, F. 144—149° u. 191—196° (Dimorphie). — *4-Methoxy-4'-cyan- $\alpha$ -propyldeoxybenzoin* (XIVd),  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ , aus X mit Na u. Propyljodid in absol. A., Kp.<sub>0,2</sub> 196° (hellgelbes Öl). — *4-p-Anisyl-5-p-cyanphenyloctan-4-ol* (XVd),  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ , aus XIVd in absol. Ae. u. einer äther. Propylmagnesiumbromidlsg., Zers. mit  $\text{Eis}/\text{NH}_4\text{Cl}$ , gelbes Öl, Kp. 179°. — *4-Methoxy-4'-cyan- $\alpha$ - $\beta$ -dipropylstilben* (XVId),  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{ON}$ , aus XVd durch Wasserabspaltung mit  $\text{J}_2$  in Xylol, gelbes Öl, Kp.<sub>0,2</sub> 175—180° (unrein). — *4-Oxy- $\alpha$ - $\beta$ -dipropylstilben-4'-carbonsäure* (XVIIId),  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_3$ , durch Verseifen von XVId mit KOH, nach Entfernung sublimierender Bestandteile (wahrscheinlich Hydrat der Säure XVIIId,  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_4$ , F. 101—102°, Klärpunkt 114,5—115°), F. 176—178°. — *m-Cyanphenylessigsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , durch Zugabe von  $\text{NaNO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  zu einer Lsg. von m-Aminophenylessigsäure u. Soda in  $\text{H}_2\text{O}$  u. Zufügen dieser Mischung zu verd. HCl (1:1), hierauf Zugabe der diazotierten Lsg. zu einem Gemisch von KCN u.  $\text{CuSO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , gelbe Kristallnadeln, F. 117,5—118,5°. — *4-Methoxy-3'-cyandesoxybenzoin* (XVIII),  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ , aus m-Cyanphenylessigsäure durch Darstellung des Chlorids (mit  $\text{SOCl}_2$ ), daraus mit Anisol u.  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$  u. nachfolgender Zers. durch  $\text{Eis}/\text{HCl}$ , F. 95—96°. — *4-Methoxy-3'-cyanäthyldeoxybenzoin* (XIX),  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ , aus XVIII mit Na u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  in absol. A., hellgelbes Öl.

Kp.<sub>0,3</sub> 191—193°. — 3-*p*-Anisyl-4-*m*-cyanphenylhexan-3-ol (XX), C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, aus XIX u. Äthylmagnesiumbromid in Ae., Zers. mit Eis/NH<sub>3</sub>Cl, hellgelbes Öl, Kp.<sub>0,08</sub> 177—180°. — 4-Methoxy-3'-cyan- $\alpha$ , $\beta$ -diäthylstilben (XXI), C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>ON, aus XX mit J<sub>2</sub> in Xylol; fraktionierte Dest. ergab 4 Fraktionen, von denen die 2. (ca. 33%), Kp.<sub>0,3</sub> 173—180° dem theoret. C-Geh. am nächsten kam u. weiter verwendet wurde. — 4-Oxy- $\alpha$ , $\beta$ -diäthylstilben-3'-carbonsäure (XXII), C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, aus XXI durch Verseifen mit KOH, F. 180—183,5°. — 1.1-Di-*p*-anisyl-2-*p*-cyanphenyl-äthanol (XXIII), C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, durch Zugabe von X in absol. Bzl. zu einer Lsg. von *p*-Anisylbromid u. Mg in absol. Ae., Zers. mit Eis/NH<sub>3</sub>Cl, teilweise erstarrendes Öl, Kp.<sub>0,14</sub> 215—220°; es schied bei der Dest. bereits spontan H<sub>2</sub>O abzuspalten zu XXIV. — 1.1-Di-*p*-anisyl-2-*p*-cyanphenyläthylen (XXIV), C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, aus dem Destillat von XIII zur Vervollständigung der H<sub>2</sub>O-Abspaltung Behandlung mit J<sub>2</sub> in Xylol, gelbe Krystalle, F. 113—115°. — 1.1-Di-*p*-anisyl-2-*p*-carboxyphenyläthylen (XXV), C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus XXIV durch Verseifung mit KOH unter starker NH<sub>3</sub>-Entw., gelbe Krystalle, F. 204,5 bis 205,5°. — 1.1-Di-*p*-anisyl-2-*p*-carboxyphenyl-2-bromäthylen (XXVII), C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>Br, aus XXV in CHCl<sub>3</sub> durch Addition äquimol. Mengen Br<sub>2</sub>, danach sofortige HBr-Entw., F. 197 bis 198°. (Helv. chim. Acta 29. 449—67. 15/3. 1946. Basel, Forschungslaborr. der Ciba A. G.) 359.4000

Diana Bolling und Richard J. Block, Eine Mitteilung über den Aminosäuregehalt von  $\beta$ -Lactoglobulin. Kryst.  $\beta$ -Lactoglobulin wurde mit A. u. dann mit Bzl. extrahiert, getrocknet u. auf Zus. sowie Geh. an verschied. Aminosäuren untersucht. Es wurden erhalten: 15,53(%) N, 1,68 S, 3,5 Cystin, 3,2 Arginin, 1,8 Histidin, 9,9 Lysin, 4,2 Tyrosin, 1,9 Tryptophan, 5,2 Phenylalanin, 5,8 Threonin, 6,4 Isoleucin, 7—8 Valin, u. zwischen 15 u. 20 Leucin. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit Angaben der Literatur verglichen; es besteht weitgehende Übereinstimmung. (Arch. Biochemistry 2. 93—95. 1943. Scarsdale, N. Y., Cooper Road.) 178.4010

A. Wettstein, M. Spillmann und K. Miescher, Zur Konstitution des Cafestols. VI. Mitt. Cafestol und Kahweol. (V. vgl. C. 1945. II. 1487) Das aus Kaffeeöl isolierte Cafestol (I) (früher Cafesterol genannt) soll nach CHAKRAVORTY, LEVIN, WESNER u. REED (C. 1945. I. 1381) bei Behandlung mit viel Na u. A. in ein isomeres „Isocafesterol“ (II) übergehen, wobei die UV-Absorption bei 290  $\mu$  verschwindet u. die opt. Linksdrehung abnimmt. Vff. vermuteten, daß den meisten Präpp. von I noch das stärker ungesätt. Kahweol (III) beigemischt ist. III soll hohe Linksdrehung u. starke Absorption bei 290  $\mu$  zeigen u. durch Red. in I übergehen können. II stellt nach Ansicht der Vff. sehr reines I dar. — Durch Red. von rohem Cafestolacetat (IV) mit viel Na u. A. oder mit H<sub>2</sub> u. Ni-Katalysator konnten Vff. ein sehr reines Präp. von IV erhalten. Rohe Präpp. von IV verbrauchen bei der katalyt. Hydrierung mit Pt u. bei der Phthalmonopersäure-iritation mehr H<sub>2</sub> bzw. O<sub>2</sub> als reine. Aus den Daten für Drehung u. UV-Absorption der Gemische von IV u. Kahweolacetat (V) werden folgende Daten für das reine V extrapoliert:  $[\alpha]_D = \text{ca. } -350^\circ$  u.  $\log \epsilon_{290} \mu\mu = \text{ca. } 4,1$ ; aus dem Verh. bei der katalyt. Hydrierung schließen Vff. auf die Formel C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>. III u. V sind noch nicht rein dargestellt worden.

Versuche. Reines Cafestolacetat (IV), C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, aus dem Rohprod. durch mehrmalige Red. mit 100 Mol Na u. A. u. Reactylierung, oder durch mehrmalige Hydrierung mit NiCO<sub>3</sub>-Katalysator, aus Ae.-Pentan Nadeln, F. 172—173°,  $[\alpha]_D^{23} = -89^\circ$  (Chf.), keine Absorptionsbande bei 290  $\mu$ , Farbkr. mit HCl hellblau, mit SbCl<sub>3</sub> hellrot. (Helv. chim. Acta 28. 1004—13. 1/3. 1945. Ciba AG., Pharmazcut. Abt.) 356.4050

fahir Aziz al-Shukri, Thiazololoniumverbindungen. Zürich: Leemann. 1946. (41 S.) 8°. Phil. F. II. Sekt., Diss.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

John F. Speck und E. A. Evans jr., Die Biochemie des Malariaparasiten. II. Mitt. Glykolyse in zellfreien Präparaten des Malariaparasiten. (I. vgl. SILVERMAN, CEITHAML, TALIAFERRO u. EVANS jr., J. infect. Diseases 75. [1944.] 212.) Zellfreie Extrakte aus dem Malariaparasiten, dessen Herst. beschrieben wird, führt Glucose in Milchsäure über auf einem ähnlichen Wege, wie die phosphorylierende Glykolyse in Hefe u. Vertebratenmuskeln erfolgt. Es sind Enzyme vorhanden, welche die Phosphorylierung der Glucose durch Adenosintriphosphat, die Spaltung von Fructose-1,6-diphosphat unter Bldg. von 3-Phosphoglycerinaldehyd sowie die Dismutation zwischen 3-Phosphoglycerinaldehyd u. Brenztraubensäure katalysieren. (J. biol. Chemistry 159. 71—81. Juni 1945. Chicago, Univ., Dep. of Biochemistry.) 256.4210

John F. Speck und E. A. Evans jr., Die Biochemie des Malariaparasiten. III. Mitt. Der Einfluß von Chinin und Atebrin auf die Glykolyse. (II. vgl. vorst. Ref.) Unters. des



Einfl. von Chinin (I) u. Atebrin (II) auf einige der glykolyt. Enzyme von *Plasmodium gallinaceum*, von Hefe sowie von Säugetiermuskel ergab folgendes: II hemmt die Wrkg. der Hexokinase (III) sowie der Milchsäuredehydrogenase (IV) von Parasitenpräparaten. In beiden Fällen ist I von geringerer Wirkung. — Die 3-Phosphoglycerinaldehyddehydrogenase wird von I u. II nicht beeinflusst. — Die III der Hefe wird von I u. II gehemmt. — Phosphorylase sowie Phosphoglucomutase des Rattenmuskels werden von I gehemmt. IV des Rinderherzens wird durch II stark gehemmt, von I wenig beeinflusst. — Andere untersuchte glykolyt. Enzyme des Rattenmuskels werden durch I nicht beeinflusst. (J. biol. Chemistry 159. 83—96. Juni 1945.) 256.4210

**Théodore Posternak und Sigrid Grafl**, *Über den Schutz gegen enzymatische Hydrolyse durch phosphorylierte Gruppen*. II. Mitt. *Über die Darstellung einiger Peptide des Phosphotyrosins und deren enzymatische Spaltung*. (I. vgl. C. 1942. I. 362.) *Glycyl-l-phosphotyrosin*, *l-Phosphotyrosylglycin*, *l-Phosphotyrosylglycylglycin* u. *Glycyl-l-phosphotyrosylglycin* werden von Peptidase (Darmschleimhaut des Schweines) erst nach Zusatz von Phosphatase der Niere (welche für sich eine gewisse Spaltung bewirkt) rasch u. weitgehend gespalten. Schon mit der Peptidase allein tritt eine schwache Abspaltung von anorgan. P ein, vermutlich infolge Ggw. einer kleinen Menge Phosphatase. — *Glycyl-l-phosphotyrosin*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>P, F. 224—225° Zers., [α]<sub>D</sub> = +27,9 ± 1° (in n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). — *l-Phosphotyrosylglycin*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>P, sehr hygroskop., F. 178° Zers., [α]<sub>D</sub> = +20,0 ± 2°. — *l-Phosphotyrosylglycylglycin*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>P, hygroskop., F. 182°, [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> = +7,5 ± 1,0°. — *Glycyl-l-phosphotyrosylglycin*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>P, F. 198° Zers., [α]<sub>D</sub><sup>23</sup> = +8,0 ± 1°. (Helv. chim. Acta 28. 1258—70. 15/10. 1945. Lausanne, Univ.) 256.4210

**Franz Lieb**, *Über Aminosäure spaltende Fermente des Bacterium coli*. In Fortführung einer früheren Arbeit (LIEB u. VALLENDER, C. 1939. II. 3591) wurde die Spaltbarkeit von Asparagin (I), *d,l*-Alanin (II), Cystein (III), Glykokoll, *d*-Valin, *l*-Valin, *d*-Alanin u. Tyrosin durch *Bacterium coli* untersucht. I, II u. III werden in schwach saurer bis schwach alkal. Lsg. abgebaut, die übrigen genannten Aminosäuren nicht. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 147. 446—51. 6/10. 1941. Graz, Univ.) 249.4210

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

**T. M. McCalla**, *Kationenadsorption durch Bakterien*. Auf Grund der Versuchsergebnisse scheinen folgende Annahmen berechtigt zu sein. *Escherichia coli* adsorbiert Kationen, diese sind auswechselbar, u. die Kapazität dieser Adsorption wird gemessen, wobei 4 Methoden (im Original) beschrieben werden. Auch andere Bakterien haben die gleiche adsorptive Eigenschaft. (J. Bacteriol. 40. 23—32. Juli 1940. Kansas Agric. Exp. Station.) 160.4325

**Maria Cicconi**, *Einfluß der Alkalichloride (Lithium, Kalium, Ammonium, Cäsium und Rubidium) und der Thorium-Uran-Bestrahlung auf Kälteempfindlichkeit und Sporenbildung von Megatherium und Mesentericus auf Schrägagar*. Schrägagarkulturen von *Megatherium* u. *Mesentericus* auf Fleischbrühenährboden mit Zusatz von 1—3%<sub>00</sub> Alkalichlorid (Li, NH<sub>4</sub>, K, Rb, Cs) bilden bei +3 bis +5° keine Sporen, die Keime sterben nach einigen Monaten ab. Kontrollen bei Zimmertemp. u. solche ohne Alkalichloridzusatz bei 3—5° zeigen ungehemmte Sporenbldg. u. Vitalität. Auch auf einem synthet. Nährboden mit 0,2% K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> war die Sporenbldg. in der Kälte gehemmt. Bestrahlung der Kulturen mit Thorium- u. Uranstrahlen hatte eher eine stimulierende Wirkung. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 150. 263—67. 20/7. 1943. Ancona, Italien, Ospedale civile „Umberto I“.) 249.4330

**A.-R. Prévot und J. Taffanel**, *Biochemische Untersuchungen über Fusiformis fusiformis*. Drei Stämme von *Fusiformis fusiformis* (I), die sich nur wenig voneinander unterscheiden, wurden untersucht: Stamm H u. O hatten die Tendenz zur Autoagglutination in Glucosebouillon, der Stamm G war für Mäuse pathogen. Alle 3 sind Indolbildner u. erzeugen eine geringe Menge H<sub>2</sub>S. I erniedrigt das r<sub>H</sub> von Bouillon zwischen 2,5 u. 3,1. Nitrat wird nicht angegriffen, ebenso nicht Fibrin. Vitamin C begünstigt das Wachstum der Kulturen. Glucose, Lävulose, Galaktose, Maltose, Lactose, Arabinose, Xylose u. Mannit werden fermentiert. Glucose wird zu 42—46% abgebaut. Es ist ein Essigsäure, Buttersäure u. Milchsäure spaltendes Ferment vorhanden. (Ann. Inst. Pasteur 68. 420—21. Juli/Aug. 1942. Paris, Inst. Pasteur, Service des Anaerobies.) 130.4330

**Nestor Bohonos, Dilworth Wayne Woolley und William Harold Peterson**, *Das nicht autolyzierbare Protein von Aspergillus sydowi*. Der nach der Autolyse des Mycel von *Aspergillus sydowi* nach WOOLLEY u. PETERSON (vgl. J. biol. Chemistry 118. [1937.] 363; 121. [1937.] 507; C. 1938. II. 334) verbleibende Rückstand wurde mit 1%ig. NaOH extrahiert

u. das Protein mit Eisessig gefällt. Ausbeute 0,8 g pro kg trockenes Mycel. Es erwies sich als widerstandsfähig gegenüber Enzympräpp. aus dem eigenen Mycel, aus dem von *Aspergillus parasiticus*, Pepsin, Papain, Ficin, Pankreatin u. Trypsin. — Der niedrige N-Geh. (11,3%) wird nicht durch ungebundenes Kohlenhydrat verursacht. Es enthält jedoch 3,5% Hexosamin u. 9,1% reduzierende Zucker (auf Glucose bezogen), sowie 0,7% P, 0,5% Purin-N, eine Spur S u. 1,9% Asche. Die Zahlen sind Mittelwerte, sie schwanken bei den einzelnen Präpp., was auf Uneinheitlichkeit des Proteins beruhen kann oder auf sek. Veränderung durch Alkali. — Nach Hydrolyse (7 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 7 Stdn., 120°) konnten *Asparaginsäure* u. *Leucin* als Cu-Salz, *Arginin* als Flavianat, *Histidin* als Diflavianat, *Lysin* u. *Prolin* als Pikrat u. *Tyrosin* durch Krystallisation isoliert werden; Rk. auf *Tryptophan* war positiv. (Arch. Biochemistry 1. 319—24. 1943. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Biochem.) 392.4330

**Robert A. Steinberg**, Schwefel und Spurenelementdüngung von *Aspergillus niger*. Veränderung des S-Quelle war prakt. ohne Einfl. auf das Spurenelementbedürfnis von *Aspergillus niger*. Die Aufnahme von Fe, Zn, Cu, Mn, Mo u. Ga war in allen Fällen prakt. gleich. Geringe Zunahme der Aufnahme von Cu bei Gabe von *Oxymethansulfinat* als S-Quelle, bei Mn bei Gabe von *Methionin*, bei Mo u. Ga von *Cystinsäure*. Die Aufnahme von anorgan. S-Verbb. erfolgt erst nach Red. derselben zu Sulfoxylat u. dessen Überführung in organ. S. Sulfide u. Disulfide werden nicht assimiliert. Die Assimilation organ. S-Verbb. hängt stark von der Molekularstruktur ab. Alkylmercaptane, -sulfide u. -disulfide können nicht als S-Quelle dienen. Dagegen werden Alkylsulfonate u. -sulfinate verarbeitet. Anabolite, vor allem *Cystin* u. seine Deriv., *Homocystin* u. *Methionin* können den S-Bedarf decken nach Oxydation des S, Katabolite u. Mischungen synthet. organ. S-Verbb. müssen vor der Aufnahme einen gewissen Reifungsprozeß durchmachen. (J. agric. Res. 63. 109—27. 15/7. 1941. U. S. Dep. of Agric., Bur. of Plant Ind.) 182.4330

**W. K. Mertens**, Eine Untersuchung von *Vibrionen* in Niederländisch-Ostindien. Es werden die biochem. u. immunbiol. Eigg. von 32 Stämmen von Cholerafällen aus Brit. Indien u. aus den Faeces von gesunden Personen mitgeteilt. Es ergibt sich, daß 17 Antisera diese 32 Stämme nicht ausreichend klassifizieren können. Das Verh. der zahlreichen untersuchten Rkk. muß im Original eingesehen werden. (Indian J. med. Res. 27. 51—63. Juli 1939. Batavia, Eijkman Inst.) 120.4370

**A. Boivin und Y. Lehout**, Die Beziehungslosigkeit einiger serologischer Kreuzreaktionen und die Charakterisierung der Antigenfaktoren der Bakterien. Beim Studium des glucolipoiden Antigens O eines *Colibacillus* fanden Vff. verschied. Antigenfaktoren, von denen einer einem eigentümlichen präcipitierenden Antikörper entspricht. Bei zwei Stämmen, z. B. mit mehreren Antigenfaktoren, die einen Faktor ( $\alpha$ ) gemeinsam haben, bewirkt der  $\alpha$  entsprechende Antikörper im allg. bei den Antigenen beider Stämme Präcipitation. In einigen Fällen präcipitiert der Antikörper ( $\alpha$ ) jedoch nur das Antigen eines der beiden Stämme. Ein analoges Phänomen tritt bei den einfachen Haptene auf. Alle natürlichen Polysaccharidhaptene u. einige der Haptene, die den Azoproteinen LANDSTEINERS entsprechen, werden durch die entsprechenden Antikörper präcipitiert, während die große Mehrzahl der den Azoproteinen LANDSTEINERS entsprechenden Haptene nicht präcipitiert wird. Es ist sehr wahrscheinlich, daß derartige Erscheinungen auch außerhalb der Colibakteriengruppe zu finden sind. Sie müssen daher bei der Erforschung der Antigenstruktur eines *Bacterium* beachtet werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 410—11. Juli 1943.) 362.4371

**J. Chouteau**, Studien über das Ultrazentrifugieren der Antigene für die Serodiagnostik der Syphilis. Verhalten bei verschiedenen Zentrifugenbeschleunigungen. Die Suspension der acet. Cholesterinfraktion des Antigens von BORDET-RUELENS verhält sich bei einer Zentrifugenbeschleunigung  $\gamma = 58000 \cdot g$  (45000 U/min) wie ein polydisperses Syst., das aus großen Antigenteilchen u. kleineren Teilchen ohne Antigenwrkg. besteht, da die biol. Sedimentation rascher erfolgt als die opt. Sedimentation. Bei einer Erhöhung der Beschleunigung auf  $\gamma = 110000 \cdot g$  (64000 U/min) ist die opt. Sedimentation schneller, trotzdem die erzielte Gleichgewichtskonz. ( $c = 0,4$ ) dieselbe ist. Die biol. Sedimentationsgeschwindigkeit ist geringer, so daß beide Sedimentationen mit gleicher Geschwindigkeit fortschreiten, wie bei einem monodispersen System. Schließlich werden beide Sedimentationen bei einer Beschleunigung  $\gamma = 167000 \cdot g$  (76000 U/min) vermehrt, aber die Kurven für beide Sedimentationen werden wieder verschieden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 397—99. Juli 1943. Inst. Alfred Fournier.) 362.4371

**Silvio Fiala**, Der Einfluß der Urothannarkose auf die Entwicklung der Neurovaccine beim Kaninchen. Durch direkte subdurale Inokulation eines gewöhnlichen dermalen Vaccinestammes beim Kaninchen (I) kann keine Encephalitis hervorgerufen werden.

Dies gelingt jedoch, wenn nach der subduralen oder intravenösen Injektion von Vaccine-lympe die I mehrmals mit Äthylurethan (subcutan) narkotisiert werden. Die Gehirne der nach wenigen Tagen verendeten Tiere mit Sand zerrieben u. weiteren I injiziert rufen bei diesen Encephalitis hervor, die passageweise weiter auf I übertragen werden kann. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 150. 260—62. 20. 7. 1943. Prag, Gesundheitsanst.) 249.4373

C. Levaditi u. H. Noury, *Die Association zwischen dem Poliomyelitis-Virus (Lansing-Stamm) und dem Virus der Nicolas-Favre-Krankheit*. Es wird die Möglichkeit des gemeinsamen Wachstums des Poliomyelitis-Virus (LANSING-Stamm) (I) u. des Virus von Lymphogranulomatosis inguinale (NICOLAS-FAVRE-Krankheit) (II) studiert. Verss. über 3 Passagen an 70 Mäusen ergaben, daß es möglich ist. Dies ist verständlich, da I u. II zwei embryogenet. verschied. Zellgewebe befallen. Doch konnte immer eine gewisse Überlegenheit von I gegenüber II festgestellt werden. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 137. 738—39. Dez. 1943. Inst. Alfred Fournier.) 321.4374

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

M. Nierenstein, *Kauriharzgegenwart von l-Leukomacuringlykoläther*. In 4 verschied. Proben von Kauriharz war l-Leukomacuringlykoläther (I), F. 198°, enthalten, der schon (J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 1672) in jungen Zweigen von Acacia catechu gefunder. worden war. (Pharmac. J. 153. [1934.] 5. 1. 7. 1944. Bristol, Univ.) 233.4420

J. Zimmermann, *Triterpene und Pigmente in Blüten und Früchten*. IX. Mitt. über Triterpene. (VIII. vgl. C. 1945. II. 1023.) Das Oleanolsäureglucosid in der Ringelblume (Calendula off.) stammt nach Unterss. des Vf. sehr wahrscheinlich aus dem Blütenkelch der Pflanze u. nicht aus den Carotinoid führenden Teilen. Das „zweiwertige Sterin“ der Ringelblume ist ident. mit Arnidiol-haltigem Faradiol, das auch in anderen Kompositenblüten vorkommt. Aus Distelblüten isolierte Vf. einen einheitlichen einwertigen Triterpenalkohol, α-Lactuceryl, F. 222°, Acetat, F. 252°, der ebenfalls als Bestandteil verschied. Teile von Kompositenpflanzen bekannt ist. (Helv. chim. Acta 29. 1455—56. 1/10. 1946. Zürich, Univ., Chem. Inst.) 218.4420

E. P. Clark, *Vorkommen von Rotenon und verwandten Stoffen in den Samen des Bernberga-Baumes*. Verfahren zur Trennung von Degudin und Tephrosin. Aus den Samen von Milletia ferruginea Hochst. werden durch Extraktion mit Ae. u. Umlösen mit Methanol 1% Rotenon gewonnen, aus dessen Mutterlaugen nach Zusatz von 50%ig. KOH 0,2% eines Gemisches krystallisieren, woraus durch chromatograph. Reinigung mit der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kolonie in Chlf. u. anschließender Umkrystallisation aus Methanol gewonnen werden: als Hauptprod. Tephrosin (I), dessen F. durch mehrfache Wiederholung der chromatograph. Reinigung auf 199—200° gebracht wurde, eine Verb. C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (II) mit 2 Methoxygruppen u. F. 189—190°, eine Verb. C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (III) mit 1 Methoxygruppe u. F. 164—165°. II u. III zeigen nicht den DURHAM- oder den FeCl<sub>3</sub>-Test. Sie lassen sich weder durch Jodoxydation in Ggw. von Acetat in A. noch mittels Essigsäureanhydrid dehydrieren. Chromatograph. gereinigtes Isotephrosin hat den F. 260°. Zur Trennung von Degudin (F. 171°) u. I eignet sich am besten vorst. chromatograph. Methode. (J. Amer. chem. Soc. 65. 27—29. Jan. 1943. Beltsville, Md., USA.) 202.4420

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

S. Charles Freed, *Ostrogene und Androgene*. Zusammenfassende Darst. neuerer Erkenntnisse (1939—1942) auf dem Gebiete der weiblichen u. männlichen Sexualhormone mit eingehender Besprechung ihrer therapeut. Anwendbarkeit u. Wirkung. (Amer. J. med. Sci. 205. 735—47. Mai 1943. San Francisco, Calif., M. T. Zion Hosp.) 401.4559

E. Tagmann, V. Prelog u. L. Ruzicka, *Untersuchungen über Organextrakte*. X. Mitt. Isolierung von Testosteron aus Testes des Pferdes. Die von DAVID (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 233. [1935.] 281) u. von GOLDBERG (C. 1938. II. 96) durchgeführte Isolierung von Testosteron (I) aus Stierhoden ist bisher die einzige in der Literatur erwähnte Isolierung eines scheinbar definierten androgenen Wirkstoffes aus Testikeln. Vf. konnten nunmehr aus Testesgewebe von jungen Pferden ebenfalls I isolieren. (Helv. chim. Acta 29. 440—42. 15/3. 1946. Zürich, TH.) 359.4559

Gino Carrara, *Colorimetrische Differentialbestimmung von Stilböstrol und Hexöstrol*. Bemerkungen zu der Mitteilung von Ernst Huf und Grete Widmann (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 274. [1942.] 88). Nur Hexöstrol (4,4'-Diary-γ,δ-diphenylhexan) ist mit schwach HCl-haltiger p-Diazobenzolsulfonsäureleg. kupplungsfähig u. gibt im Stufen-



photometer meßbare Werte, während *Stilböstrol* (4,4'-Dioxy- $\alpha$ - $\beta$ -diäthylstilben) erst nach Zusatz größerer HCl- u. Nitritmengen, das heißt mit o-Nitro-p-diazobenzolsulfonsäure, meßbar rote Färbungen entwickelt. Die Extinktionswerte beider Substanzen hat Vf. graph. ausgewertet u. die Eichkurven beigelegt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 279. 117—19. 1943. Mailand, Lepetit S. A., Unters.-Labor.) 191.4559

**Ernst Huf und Grete Widmann**, *Erwiderung auf die voranstehende Arbeit von Carrara*. Vff. erkennen die Berichtigungen von CARRARA an u. machen auf 2 Druckfehler ihrer Arbeit aufmerksam. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 279. 119. 1943.) 191.4559

**H. S. Olcott und T. D. Fontaine**, *Die Wirkung des Autoklavierens auf den Nährwert der Proteine des Baumwollsamensmehls*. Durch Autoklavieren wird die Ausnutzbarkeit von Baumwollsamensmehl (durch Ätherextraktion vom Gossypol befreit), gemessen an der Gewichtszunahme von Ratten, die das Mehl als Eiweißquelle in sonst ausreichender Diät erhielten, proportional der Dauer des Autoklavierens vermindert. Ergänzung der Diät mit 2 Stdn. autoklaviertem Baumwollsamensmehl durch Glykokoll oder Histidin war ohne Einfl., Ergänzung durch Lysin gestattete mäßige Gewichtszunahme, erreichte jedoch nicht die Wrkg. des nicht autoklavierten Mehls. Lysin u. Histidin sind demnach entweder in dem autoklavierten Mehl an sich in ausreichender Menge vorhanden oder es fehlen noch andere lebenswichtige Aminosäuren in einem Maße, das das Sichtbarwerden eines günstigen Einfl. der Histidin- oder Lysinulage erschwert. (J. Nutrit. 22. 431—37. 10/10. 1941. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.) 120.4586

**N. B. Guerrant, M. G. Vavich und O. B. Fardig**, *Nährwert von Konservennahrungsmitteln. Vergleich der nach verschiedenen Bestimmungsmethoden erhaltenen Vitaminwerte*. Proben von 6 typ. Nahrungsmitteln, nämlich *Mais, Erbsen, Mohrrüben, Tomaten, Lachs* u. *Schinken*, wurden nach üblichen Fabrikationsmethoden in Püree oder Pastenform verarbeitet u. in verzinnten Dosen eingefüllt, auf ihren Geh. an *Ascorbinsäure, Vitamin A* bzw. *Carotin, Vitamin B<sub>1</sub> u. B<sub>2</sub>, Nicotinsäureamid u. Pantothenäure* durch verschied. unabhängige Laborr. untersucht. Es wurden dabei die allg. anerkannten biol. u. physikal.-chem. Vitaminbestimmungsmethoden benutzt. Die erhaltenen, teilweise untereinander recht abweichenden Werte legen das Bedürfnis nach ausgedehnteren Gemeinschaftsunters. unter Benutzung von Standardproben nahe. Es werden die möglichen (individuellen) Fehlerquellen erörtert. Ein Vitaminbestimmungsverf., das für ein bestimmtes Nahrungsmittel richtige Werte ergibt, kann für ein anderes Nahrungsmittel zu unrichtigen Werten führen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 710—13. Nov. 1945. Pennsylvania State Coll.) 116.4587

**Frank A. Lee**, *Vitaminverbleib in blanchierten Mohrrüben*. Im Gegensatz zum Berechnungsverf. für den Carotingeh. in bezug auf den gesamten festen Anteil (Trockengewicht), das bei blanchierten Mohrrüben unzuverlässige Werte ergibt, liefert die Berechnung auf alkoholunlös. Teile bezogen gleichmäßige Analysenwerte. Der Geh. an Alkoholunlöslichem bleibt bei der üblichen Blanchierungsdauer prakt. unverändert. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 719—20. Nov. 1945. Geneva, N. Y.) 116.4587

**John Lie**, *Chemische Bestimmung von Vitamin A mit dem Pulfrichphotometer*. Vi. beschreibt die Best. von Vitamin A durch photometr. Ermittlung der Extinktion bei 328 u. 620  $\mu$  (nach Verseifung mit 10% ig. KOH) bei Zusatz von  $\text{SbCl}_3$ -Lsg. in Chloroform. Die Eichkurve wird mit Tran u. Vogan aufgenommen. Die Schwankungen im Verhältnis der Extinktionen bei 328 u. 620  $\mu$  werden auf Beeinflussung der Absorption durch Bestandteile des unverseifbaren Anteils zurückgeführt. (Tidsskr. Kjömi, Bergves. Metallurgi 5. 18—20. Febr. 1945. Stavanger, Hermetikkindustriens Labor.) 185.4587

**N. N. Jakowlew**, *Die Bedeutung eines gesteigerten Vitamin C-Gehaltes der Nahrung für den Leistungsgrad des Muskeltrainings*. Zusatz von Vitamin-C-(I)-reichem Mandarinsaft zum gewöhnlichen Futter führt beim Meerschweinchen zu Steigerung der Arbeitsfähigkeit u. Verminderung der Ermüdbarkeit der Muskeln, was jedoch von keiner Steigerung des Glykogengeh. der Muskeln begleitet ist u. nach Aussetzen der gesteigerten I-Zufuhr bald wieder zurückgeht. Im Vgl. zum Training bei gewöhnlicher Fütterung ist bei I-Überschuß in der Nahrung der Wirkungsgrad vom Tetradtraining, sowohl bzgl. der Steigerung der Arbeitsfähigkeit u. Verminderung der Ermüdbarkeit, als auch bzgl. der Erhöhung des Glykogengeh. in den Muskeln wesentlich erhöht. — Der durch I-Zulage erzielte gesteigerte Effekt des Muskeltrainings ist stabil u. bleibt längere Zeit nach Abschluß der Zufütterung von I erhalten. (Физиологический Журнал СССР [J. Physiol. USSR] 30. 384—90. 26/3. 1941. Leningrad, Forschungsinst. für Körperkultur, Labor. für patholog. Physiologie u. Stoffwechselforschung.) 336.4587

**M. Kofler**, *Die fluorometrische Methode zur Bestimmung von Tocopherol*. III. Mitt. (II. vgl. C. 1944. I. 1193.) Die Extraktion des Tocopherols aus Pflanzen erfolgt nach dem

gleichen Verf. wie die von tier. Material, wie früher beschrieben, durch Kochen mit alkoh. KOH im N<sub>2</sub>-Strom u. anschließendes Ausschütteln der mit W. verd. Extraktionsfl. mit Petroläther. Schwierigkeiten bei der Verarbeitung von Hirn (schlechte Phasentrennung wegen der großen Mengen unverseifbaren Materials) wurden überwunden durch Filtration der Petrolätherlsg. durch eine Säule aus schwach aktiviertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Elution des Tocopherols mit Benzol. Dabei gleichzeitig Abtrennung von Tocopherylinon, das zwar in tier. Organen u. frischen Pflanzenteilen prakt. nicht angetroffen wird, aber in getrocknetem Pflanzenmaterial bis zu 50% des Tocopherolgeh. betragen kann. — Folgende Tocopherolgehh. wurden ermittelt: Kopfsalat 9—35 mg-%, Schnittsalat 17 mg-%, Nüsslisalat (Feldsalat) 14 mg-%, Kresse 20—43 mg-%, junger Löwenzahn 7 mg-%, Petersilie 15—30 mg-%, Spinat 4—24 mg-%, Mangold 2—24 mg-% (bezogen auf Trockengewicht), Hirn 0,5—1,8 mg-%, Lunge 1,0—1,9 mg-%, Herz 0,7—1,3 mg-%, Milz 1,0 mg-%, Leber 0,9—1,4 mg-%, Niere 0,5—0,7 mg-%, Darm 0,4—0,7 mg-%, Magen 0,6—1,2 mg-%, Haut 0,26 mg-%, Muskeln (Schenkel) 0,13—0,33 mg-%, Fett 0,6 mg-% (Kaninchen). (Helv. chim. Acta 28. 26—31. 1/2. 1945. Basel, Hoffmann-La Roche.) 167.4587

Walter Klink, Zur Physiologie und Pharmakologie der künstlichen Beatmung mit CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemischen. (20 gez. Bl.) 4<sup>o</sup>. (Maschinenschr.) Heidelberg, Med. F., Diss. v. 14/10. 1946.

Wilhelm Krumboltz, Die erythropoetische Funktion des Bilirubins insbesondere beim Icterus. Basel: Steffan. 1945. (32 S. m. Tab.) gr. 8<sup>o</sup>. Basel, Med. F., Diss. v. 31/3. 1944.

Herbert v. Laer, Über die biologische Wertigkeit der Leguminoseneiweiße. Jena. 1945. (51 gez. Bl.) 4<sup>o</sup>. (Maschinenschr.) Jena, Med. F., Diss. v. 16/5. 1945.

### F<sub>6</sub>. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Rudolf T. Kempton, *Differenzen in der Ausscheidung von Neutralrot und Phenolrot durch die Froschniere*. In Verss. an der überlebenden Froschniere bei Durchströmung von der Aorta u. der Vena cava aus wird gezeigt, daß die Ausscheidung von Phenolrot unabhängig von p<sub>H</sub>-Änderungen des Harns ist, während die Ausscheidung von Neutralrot durch derartige Änderungen stark beeinflusst wird. Ansäuerung des Harns durch Zugabe von NH<sub>4</sub>Cl zur Aortendurchströmungsl. steigert die Neutralrotausscheidung beträchtlich, läßt jedoch die Phenolrotausscheidung unbeeinflusst. Die Wrkg. der Harnsäuerung tritt auch an älteren Präpp. u. nach Narkotisierung der Tubulusepithelien durch Cyanid oder Urethan ein. Zugabe von NaHCO<sub>3</sub> zur Aortenperfusionsl. vermindert die Neutralrotausscheidung beträchtlich, ohne die Phenolrotausscheidung zu beeinflussen. Zugabe von Phenylurethan zur Portaderdurchströmungsl. senkt die Harnkonz. beider Farbstoffe zum in der Durchströmungsl. vorhandenen Niveau u. gleicht ebenso das Harn-p<sub>H</sub> der Durchströmungsl. an. Wenn dann unter Fortdauer der Urethandurchströmung von der Aorta aus NH<sub>4</sub>Cl zugesetzt wird, erhöht sich die Neutralrotausscheidung. Die Verss. werden dahin gedeutet, daß die Neutralrotausscheidung als physikal. Vorgang zu betrachten ist, während Phenolrot akt. sezerniert wird. Dafür spricht auch eine Reihe von Befunden aus der Literatur. (J. cellular comparat. Physiol. 14. 73—81. 20/8. 1939. New York, Poughkeepsie, Vassar Coll., Dep. of Zool.) 120.4608

J. C. David und R. Krishnaswami, *Die Verwendung von Hunden zur Digitalisauswertung*. Verss. an Katzen u. Hunden in Narkose mit 0,2 Chloreton in Öl intraperitoneal je kg u. mit 3—4 mg Morphin je kg zusätzlich. Im übrigen wurde nach LIND u. WIJNGAARDEN verfahren. Nach den Verss. erwiesen sich Hunde zur Digitalistestierung ebenso brauchbar wie Katzen. (Indian J. med. Res. 27. 279—83. Juli 1939. Madras, Med. Coll., Dep. of Pharmacol.) 120.4623

F. W. Gilbert, *Vorläufiger Bericht über Pentamidin bei der Behandlung später Fälle der Schlafkrankheit*. In einigen Fällen von T. gambiense (Schlafkrankheit) red. Pentamidin die Zellenzahl der Cerebrospinalflüssigkeit. Die Dosierung lag zwischen 1,6 u. 5,15 mg/kg Körpergewicht, in 1 ccm W. gelöst. In keinem Falle der intramuskulären Injektion zeigte sich eine unangenehme Wrkg. der Droge. Dosen über 2,0 mg/kg erzeugten Herzschmerzen u. Schüttelfrost. Alle Fälle waren gambiense-Infektionen, rhodesiense-Fälle lagen nicht vor. (Trans. Roy. Soc. trop. Med. Hyg. 36. 353—58. Mai 1943. Rhodesia, Colonial Med. Service.) 160.4627

H. v. Wattenwyl, *Über die Bekämpfung der Röntgenstrahlenintoxikation mit Aneurin*. Die Beobachtungen beziehen sich auf 77 Parametrienbestrahlungen u. 73 Großfelderbestrahlungen des ganzen Unterbauches. Aneurin wurde mit Benerva-ROCHE prophylakt. schon am Vorabend u. am Morgen des Bestrahlungstages mit je 25 mg Aneurin injiziert. An den auf die Bestrahlung folgenden Tagen wurden täglich 3 mal je 9 mg Aneurin gegeben. In der Hälfte der Fälle wurde gleichzeitig Vitamin C zugeführt. Bei 74 Patientinnen wurde die Bestrahlung ausgezeichnet ertragen, bei 53 Frauen blieb eine wesentliche Rk.

aus, u. nur in 23 Fällen trat Erbrechen auf. — Zum Schluß wird auf die möglichen Ursachen der Strahlentoxikation u. die vermutliche Wirkungsweise des Aneurins kurz eingegangen. (Strahlentherapie 73. 693—95. 1943. Basel, Univ.-Frauenklinik.) 194.4650

**E. Hailer und K. Heicken**, *Untersuchungen zur Bekämpfung des gewerblichen Milzbrandes: Über die Desinfektion von Tierhaaren mit Wasserdampf*. Vff. untersuchten die Desinfektion von Tierhaaren (I) durch strömenden Wasserdampf (II) in der I verarbeitenden Industrie. Die Verss. ergaben, daß die in den unzerlegten Haarballen durch II erreichten Temp. eine Abtötung der Milzbrandsporen innerhalb der gesetzlich vorgeschriebenen Desinfektionszeit (30 Min.) in den meisten Fällen nicht erwarten lassen. Auf Grund günstigerer Ergebnisse mit lose in den Desinfektionsapp. eingefüllten I erheben Vff. die Forderung, die Desinfektion nach Zerlegung der I-Ballen vorzunehmen, wobei die Schichthöhe 50 cm nicht übersteigen soll. Die Arbeiter sollen durch Schutzkleidung u. Maske mit bakterienreichem Filter geschützt sein. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 147. 209—32. 7/7. 1941. Berlin, Reichsgesundheitsamt, Zweigst. Dahlem, u. Inst. Robert Koch.) 249.4671

Helmut Kramer, *Behandlung der Hämangiome mit Thorium-X-Lack und Thorium-X-Nadeln*. (17 gez. Bl.) 4°. (Maschinensch.) Greifswald, Med. F., Diss. v. 13/9. 1945.

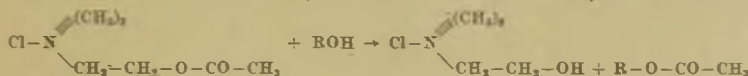
## F. Pharmazie. Desinfektion.

\* **Optrex Ltd.**, übert. von: **Cecil E. M. Goodrick**, *Verbandstoff mit Sulfonamidzusatz*. Der Verbandstoff wird mit einer Paste aus einem Cellulosederiv., z. B. *Methylcellulose*, imprägniert, die 1—2% *Sulfanilamid* (oder ein Deriv. davon) u. 0,5—1% eines Alkalibisulfits oder Metabisulfits enthält, u. dann durch Einw. von Wärme getrocknet. Das Sulfit wird nur als Stabilisierungsmittel für das Sulfonamid zugesetzt. (E. P. 577 642, ausg. 27/5. 1946.) 805.4794

**Charles H. Burton**, übert. von: **Reuben Roseman und Harry Eisenberg**, Baltimore, Md., *Magnesiumsilicat-Medikament*. Aus MgO u. SiO<sub>2</sub> wird in mol. Mengenverhältnissen von 1 : 3,1 bis 1 : 4,3, vorzugsweise von 1 : 3,2 bis 1 : 3,6, ein Präp. zur Behandlung von Magen- u. Darmstörungen, auch für äußere Anwendungen, z. B. als Zahnpastenzusatz, hergestellt, das antiaциd u. adsorptiv wirkt. Man löst z. B. 22 lbs. 4 oz. MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O in 80 gal. W., setzt 23 Liter einer Na-Silicat-Lsg. von 40° Bé zu u. rührt 15—30 Min., bis sich eine homogene Suspension gebildet hat. Dann wird filtriert u. der Nd. so lange mit W. ausgewaschen, bis das Waschwasser mit BaCl<sub>2</sub> + HCl keine SO<sub>4</sub>-Rk. mehr gibt. Zuletzt wird bei Temp. nicht über 65° getrocknet, pulverisiert u. durch ein 100-Maschen-Sieb gesiebt; Ausbeute: 22 lbs. (A. P. 2394 107 vom 21/3. 1940, ausg. 5/2. 1946.) 805.4804

\* **Eli Lilly & Co.**, *Amincarbonate*. Äthylamin, das in 1-Stellung einen Alkylrest von 4—9 C-Atomen enthält, wird mit CO<sub>2</sub> u. W. behandelt. Auf diese Weise werden z. B. die *Carbonate von 1-Methylhexylamin, 1,3-Dimethylpentylamin u. 1,3-Dimethylhexylamin* hergestellt. Die Carbonate sind physiol. aktiv. (E. P. 576 340, ausg. 29/3. 1946.) 809.4806

**Soc. Française de Recherches Biochimiques, H. Besson & Co.**, Frankreich, *Füllung von Ampullen mit Acetylcholin*. Um Ampullen mit reinem kryst. *Acetylcholinchlorid* (I) ohne Zusatz der üblichen Hilfsstoffe, wie Glucose u. Na-Benzolat, füllen zu können, ver-

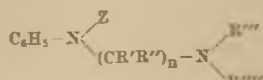


wendet man eine Lsg. von I in Chlf., die in die Ampullen in der üblichen Weise eingeführt wird. Das Chlf. wird dann ohne Anwendung von Wärme, lediglich durch Vakuum daraus vertrieben, die Ampullen zugeschmolzen u. sterilisiert. Dem Chlf. darf nicht, wie manchmal zur Herst. von I-Lsgg. üblich ist, etwas A. zugesetzt werden, da auch die geringsten Mengen davon eine Alkoholyse von I nach der obenst. Gleichung herbeiführen. (F. P. 908 168 vom 12/6. 1944, ausg. 2/4. 1946.) 805.4806

\* **Ward, Blenkinsop & Co. Ltd., Alan A. Goldberg und Harold S. Turner**, *Jodbenzoesäure-ester*. Jodbenzoesäurehalogenide werden mit Dialkylaminoäthanolen kondensiert. Z. B. versetzt man eine Lsg. von 5 cem β-Diäthylaminoäthanol in 50 cem Bzl. mit einer Lsg. von 30 g 3,5-Dijod-4-methoxybenzoylchlorid in 100 cem Benzol. Es entsteht ein Nd. von 3,5-Dijod-4-methoxybenzoesäure-β-diäthylaminoäthylesterhydrochlorid, Nadeln aus A., F. 166 bis 168°. Analog wird 3,4-Dijodbenzoesäure-β-diäthylaminoäthylesterhydrochlorid, gelbe Nadeln, F. 200—202°, hergestellt. Mittel gegen *Tuberkulose*. (E. P. 576 035, ausg. 15/3. 1946.) 809.4806

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc** (Erfinder: Paul Gailliot, Georges Rouzé und Paul Gastou), Frankreich, *Herstellung von substituierten Diaminen* der nebenst.,





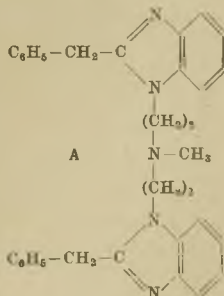
allg. Formel, in der Z einen direkt oder über eine Alkylengruppe an N gebundenen heterocycl. Rest, R' u. R'' Wasserstoffatome oder Alkylreste, n eine ganze Zahl  $\geq 2$ , R''' u. R'''' Alkylreste bedeuten, z. B. durch Kondensation eines

Amins  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NHR}$  (gegebenenfalls als Na-Verb.) mit einem tert. Halogenamin  $\text{X}-(\text{CR}''\text{R}''')_n-\text{NR}''''\text{R}''''$  (X gleich Halogen); oder durch Umsetzung eines Diamins  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-(\text{CR}''\text{R}''')_n-\text{NR}''''\text{R}''''$  mit einer heterocycl. Halogenverb. oder einem heterocycl. substituierten Alkylhalogenid; oder durch Rk. eines sek. Amins  $\text{HNR}''''\text{R}''''$  mit einer Halogenverb. der Zus.  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NR}-(\text{CR}''\text{R}''')_n-\text{X}$ . — Z. B. erhitzt man 25 g *Furfurylanilin* (I) auf  $140^\circ$  u. gibt nach u. nach 7,8 g *Dimethylaminochloräthan* (II) in 40 cem Ae. zu. Der Ae. dest. ab, der Rct wird nach Abkühlung in W. aufgenommen, überschüssiges I wird mit Ae. extrahiert, die wss. Schicht mit NaOH behandelt. *N-Dimethylaminoäthyl-N-furfurylanilin*; *Dihydrochlorid*, F.  $134^\circ$ . — Aus *Tetrahydrofurfurylanilin* (durch Kondensation von *Tetrahydrofurfurylbromid* mit *Anilin*) u. II-*Hydrochlorid N-Dimethylaminoäthyl-N-tetrahydrofurfurylanilin*; *Monohydrochlorid*, F. ca.  $150^\circ$ . — Aus II-*Hydrochlorid* u. N-[ $\beta$ -(4'-*Methylthiazolyl-5'*)-äthyl]-*anilin* (hergestellt aus 4-*Methyl-5-(\beta*-chloräthyl)-thiazol u. *Anilin*) entsteht N-[ $\beta$ -(4'-*Methylthiazolyl-5'*)-äthyl]-*N-dimethylaminoäthylanilin*, Kp.<sub>5</sub>  $180-185^\circ$ ; *Dihydrochlorid*, F.  $142^\circ$ . — Aus *Dimethylaminoäthylanilin* (III) u.  $\alpha$ -(*Chlormethyl*)-*thiophen N-Dimethylaminoäthyl-N-(\alpha*-thienylmethyl)-*anilin*, Kp.<sub>1,8</sub>  $182-184^\circ$ ; *Hydrochlorid*, F. ca.  $174^\circ$ . — Aus 4-*Chlormethylthiazolhydrochlorid* (IV) u. III *N-Dimethylaminoäthyl-N-thiazolyl-(4')*-*methylanilin*, Kp.<sub>1</sub>  $183-185^\circ$ ; *Hydrochlorid*. IV aus *Thioformamid* u. 1,3-*Dichloraceton*. — *Antihistaminwirkung*. (F. P. 913 959 vom 22.6. 1943, ausg. 25/9. 1946.) 832.4806

I. R. Geigy A.-G., Schweiz, *Herstellung von basischen Äthern und Amid*en von 1-Arylcycloalkyl-1-carbonsäuren nach an sich üblichen Methoden, z. B. durch Umsetzung von 1-Arylcycloalkyl-1-carbonsäurederiv. (Halogeniden, Estern, Anhydriden) mit am N-Atom tert. substituierten Aminoalkoholen; oder mit Alkylendiaminen, die eine prim. oder sek. u. mindestens eine tert. Aminogruppe enthalten; oder durch zweistufige Synth. usw. Die Ester können, ebenso wie die Amide, in quaternäre Verbb. übergeführt werden. — Z. B. rührt man in eine Lsg. von 20,8 (Teilen) 1-*Phenylcyclopentyl-1-carbonsäurechlorid* (II) (aus der entsprechenden Säure u.  $\text{SOCl}_2$  hergestellt) in 250 Vol.-Teilen Ae. tropfenweise unter Kühlung eine Lsg. von 12 *Diäthylaminoäthanol* (I) in 50 Vol.-Teilen Ae. ein, rührt dann 3 Stdn. bei n. Temp., behandelt mit W., dann mit verd. HCl, macht alkal., extrahiert mit Ae. u. destilliert. Die erhaltene Base hat einen Kp.<sub>0,07</sub>  $112-115^\circ$ . In analoger Weise werden erhalten: 1-(2'-*Methylphenyl*)-*cyclopentyl-1-carbonsäurediäthylaminoäthylester*, Kp.<sub>0,05</sub>  $119-120^\circ$  (*Hydrochlorid*, F.  $173-174^\circ$ ); 1-(3'-*Methylphenyl*)-*cyclopentyl-1-carbonsäurediäthylaminoäthylester*, Kp.<sub>0,08</sub>  $117-119^\circ$  (*Hydrochlorid*, F.  $148-149^\circ$ ); 1-(4'-*Methylphenyl*)-*cyclopentyl-1-carbonsäurediäthylaminoäthylester*, Kp.<sub>0,03</sub>  $113-115^\circ$  (*Hydrochlorid*, F.  $167-168^\circ$ ). — Aus 1-*Phenylcyclohexyl-1-carbonsäure* (IV) u.  $\beta$ -*Chloräthyläthylamin* (III) in Ggw. von KOH u. Äthylacetat ein Prod. vom Kp.<sub>0,12</sub>  $136-138^\circ$  (*Hydrochlorid*, F.  $162^\circ$ ). — Aus 1-(3',4'-*Dimethylphenyl*)-*cyclopentyl-1-carbonsäurechlorid* u. I eine Base vom Kp.<sub>0,05</sub>  $126-128^\circ$ ; aus 1-(4'-*Methylphenyl*)-*cyclohexyl-1-carbonsäurechlorid* u. I eine Base vom Kp.<sub>0,03</sub>  $138-140^\circ$ ; aus 1-*Phenyl-2,5-dimethylcyclopentyl-1-carbonsäurechlorid* u. I eine Base vom Kp.<sub>0,06</sub>  $128-130^\circ$ . — Aus 20,8 (Teilen) II u. 12 *N,N*-*Diäthyläthylendiamin* eine Base vom Kp.<sub>0,03</sub>  $140-142^\circ$ ; aus II u. *N,N*-*Diäthyl-N-methyläthylendiamin* Base vom Kp.<sub>0,05</sub>  $138-140^\circ$ ; aus 1-(3',4'-*Dimethylphenyl*)-*cyclohexyl-1-carbonsäurechlorid* u. *N,N*-*Diäthyl-N-äthyläthylendiamin* eine Base vom Kp.<sub>0,04</sub>  $159$  bis  $161^\circ$ . — Durch Erhitzen von 1-*Phenylcyclohexyl-1-carbonsäureamid* mit  $\text{NaNH}_2$  in Toluol u. anschließende Umsetzung mit III 1-*Phenylcyclohexyl-1-carbonsäurediäthylaminoäthylamid*, Kp.<sub>0,03</sub>  $148-150^\circ$ . Diese Verb. auch aus IV (oder ihrem *Methylester*) u. 2-*Diäthylaminoäthylamin*. — Aus 1-*Phenylcyclohexyl-1-carbonsäurechlorid* u. *Äthylchlorhydrin* 1-*Phenylcyclohexyl-1-carbonsäure-\beta*-*chloräthylester*, Kp.<sub>0,08</sub>  $110-115^\circ$ ; hieraus mit *Piperidin* 1-*Phenylcyclohexyl-1-carbonsäurepiperidinoäthylester*, Kp.<sub>0,1</sub>  $155-160^\circ$ . — Aus 1-*Phenylcyclopentyl-1-carbonsäure* u. *Aminoäthanol* 1-*Phenylcyclopentyl-1-carbonsäure-\beta*-*oxyäthylamid*; hieraus mit  $\text{PCl}_5$  das entsprechende  $\beta$ -*Chloräthylamid* u. dann mit *Diäthylamin* das *Diäthylaminoäthylamid*, Kp.<sub>0,03</sub>  $140-142^\circ$ . — Aus II u.  $\gamma$ -*Dimethylaminopropylol* (V) 1-*Phenylcyclopentyl-1-carbonsäure-\gamma*-*dimethylaminopropylester*, Kp.<sub>0,25</sub>  $125-127^\circ$  (*Hydrochlorid*, F.  $147-148^\circ$ ). — Aus V werden in analoger Weise erhalten: 1-(2'-*Methylphenyl*)-*cyclopentyl-1-carbonsäure-\gamma*-*dimethylaminopropylester*, Kp.<sub>0,08</sub>  $119-121^\circ$  (*Hydrochlorid*, F.  $135-136^\circ$ ); 1-(3'-*Methylphenyl*)-*cyclopentyl-1-carbonsäure-\gamma*-*dimethylaminopropylester*, Kp.<sub>0,09</sub>  $117-120^\circ$  (*Hydrochlorid*, F.  $135-136^\circ$ ); 1-(4'-*Methylphenyl*)-*cyclopentyl-1-carbonsäure-\gamma*-*dimethylaminopropylester*, Kp.<sub>0,04</sub>  $109-110^\circ$  (*Hydrochlorid*, F.  $186$  bis  $187^\circ$ ); 1-(3',4'-*Dimethylphenyl*)-*cyclopentyl-1-carbonsäure-\gamma*-*dimethylaminopropylester*. Kp.<sub>0,15</sub>  $136-137^\circ$  (*Hydrochlorid*, F.  $156-158^\circ$ ). — Aus 1-*Phenylcyclobutyl-1-carbonsäure*.

chlorid u. I der entsprechende Diäthylaminoäthylester,  $Kp_{0,01}$  108—110° (Hydrochlorid, F. 151—152°). In analoger Weise die Ester von 1-(2'- bzw. 4'-Methylphenyl)-, 1-(4'-Chlor- oder 2'-Methoxycyclopropyl)-cyclobutyl-1-carbonsäure usw. — Aus 1-Phenylcyclopropyl-1-carbonsäurechlorid u. I 1-Phenylcyclopropyl-1-carbonsäurediäthylaminoäthylester,  $Kp_{0,06}$  105—107° (Hydrochlorid, F. 133—134°). In analoger Weise die Ester von 1-(2'-Methyl-, 3'-Methyl-, 4'-Methyl-, 4'-Chlor- oder 4'-Methoxycyclopropyl)-1-carbonsäure, ferner von 1-Phenyl-, 1-(2'-Methylphenyl)-, 1-(3'-Methylphenyl)-, 1-(4'-Methylphenyl)-, 1-(4'-Chlorphenyl)-2-methylcyclopropyl-1-carbonsäure, 1-Phenyl-2-äthylcyclopropyl-1-carbonsäure, usw. — Aus 1-Phenylcycloheptyl-1-carbonsäurechlorid u. I eine Base vom  $Kp_{0,07}$  140°. — Heilmittel. (F. P. 903 927 vom 3/5. 1944, ausg. 22/10. 1945. Schwz. Priorr. 16/12. 1942 u. 20/3. 1944.) 832.4806

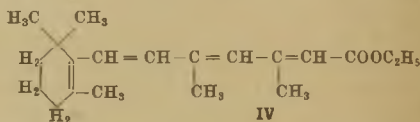
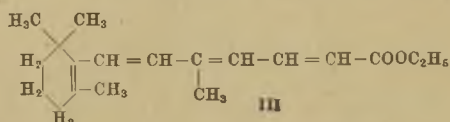
**Ges. für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Herstellung neuer Amine.** Man wandelt Benzimidazole, die in 2-Stellung einen anderen Substituenten als einen höheren Alkylrest u. in 1-Stellung ein H-Atom oder einen Alkylrest tragen, in dem ein H-Atom durch einen in eine bas. Gruppe überführbaren Substituenten ersetzt ist, in Benzimidazolverb. um, die in 1-Stellung eine bas. substituierte Alkylgruppe aufweisen, oder bildet aus geeignet substituierten o-Phenylendiaminen einen Benzimidazolkerne u. macht die erhaltenen Verb. gegebenenfalls quaternär. Z. B. läßt man auf in 2-Stellung in geeigneter Weise substituierte, in 1-Stellung ein H-Atom tragende Benzimidazole bas. substituierte Alkylierungsmittel einwirken. Geht man von in 2-Stellung substituierten Benzimidazolen aus, deren 1-Stellung durch einen Alkylrest mit gegen eine bas. Gruppe austauschbarem Substituenten besetzt ist (Halogen, Acylamino-, Nitrilgruppe usw.), so stellt man die bas. Gruppe in üblicher Weise her, z. B. durch Umsetzung der Halogenverb. mit  $NH_3$  oder einem Amin, usw. Die o-Phenylendiamine können bereits die beiden Substituenten, die in der Benzimidazolverb. vorhanden sein sollen, enthalten oder auch nur einen derselben; im letzteren Falle wird der andere später eingeführt. — Die Prodd. sind starke Basen, die Mono- u. Di-Salze mit HCl,  $H_2SO_4$ , physiol. akt. Säuren, wie Salicyl-, Acetylsalicylsäure, usw. bilden u. z. B. in der Therapie verwendet werden. — Z. B. erhitzt man 21 (Teile) 2-Benzylbenzimidazol (IV) mit 17,5 Chloräthyl-diäthylaminhydrochlorid (III) auf 160°, löst das Prod. in W., macht alkal., extrahiert mit Ae., verjagt den Ae. u. destilliert den Rückstand im Vakuum. 1-Diäthylaminoäthyl-2-benzylbenzimidazol (I),  $Kp_{0,04}$  180°. Monohydrochlorid, F. 181—182°; Dihydrochlorid, F. 162—164°. Die Verb. kann quaternär gemacht werden. Zu quaternären Verb. gelangt man auch direkt, wenn man Alkylierungsmittel von der Art des Bromäthyl-diäthylammoniumbromids verwendet; Abspaltung des Benzylrestes führt zu der tert. Base I. — Aus 40 (Teilen) o-Aminodiäthylaminoäthylanilin (V), ( $Kp_{0,3}$  134—135°; hergestellt durch katalyt. Red. von o-Nitro-diäthylaminoäthylanilin,  $Kp_{0,15}$  153°, das durch Erhitzen von o-Nitrochlorbenzol mit Diäthylaminoäthylamin in Ggw. von Cu-Pulver gewonnen wird) beim Erhitzen mit 28 Phenyllessigsäure (II) ein mit I ident. Produkt. II kann durch ihre Halogenide, ihr Anhydrid, Nitril, Amid, Thioamid oder ihre Ester ersetzt werden. Die gleiche Verb. auch beim Erhitzen von Phenylacetyl-o-aminoanilin mit III. — Aus IV u. Chloräthyl-dimethylamin 1-Dimethylaminoäthyl-2-benzylbenzimidazol; Hydrochlorid, F. 208°. In analoger Weise werden 1-Diäthylaminopropyl-2-benzylbenzimidazolhydrochlorid, F. 136 bis 139°, u. 1-Piperidinoäthyl-2-benzylbenzimidazol,  $Kp_{0,1}$  211—214° (Monohydrochlorid, F. 198—200°; Dihydrochlorid, F. 230—235°), gewonnen. — Aus 42 IV bei der Umsetzung mit 31  $\beta$ .  $\beta'$ -Dichlor-diäthylmethylamin in Ggw. von 200 Toluol u. 19  $NaNH_3$  eine Verb. von der wahrscheinlichen Formel A.  $Kp_{0,2}$  197°, F. 180—183°. — Man hydriert o-Nitro-diäthylaminoäthylacetylanilin ( $Kp_{0,6}$  132°; erhalten durch Acetylierung von o-Nitro-diäthylaminoäthylanilin) zu o-Aminodiäthylaminoäthylacetylanilin u. führt diese Verb. durch W.-Abspaltung in 1-Diäthylaminoäthyl-2-methylbenzimidazol,  $Kp_{0,5}$  166°, über. — 20,7 V werden mit 12,5 Benzylchlorid umgesetzt u. bis zum beendeten Ringschluß erhitzt. 1-Diäthylaminoäthyl-2-phenylbenzimidazol,  $Kp_{0,1}$  187—190°; Monohydrochlorid, F. 170—171°. Diese Verb. auch bei Behandlung von V mit Benzaldehyd u. Cu-Acetat u. Zers. der komplexen Cu-Verb. mit  $H_2S$ . Aus o-Aminodimethylaminoäthylanilin in analoger Weise 1-Dimethylaminoäthyl-2-phenylbenzimidazol, F. 79—80°; Hydrochlorid, F. 170—171°. — Ferner sind genannt: 1-Diäthylaminoäthyl-2-phenyläthylbenzimidazolmonohydrochlorid, F. 146—148°; 1-Diäthylaminoäthyl-2-äthylbenzimidazol,  $Kp_{0,15}$  162°; 1-Diäthylaminoäthyl-2-propylbenzimidazol,  $Kp_{0,3}$  175—176°; 1-Diäthylaminoäthyl-2-isopropylbenzimidazol,  $Kp_{0,1}$  174—176°; 1-Diäthylaminoäthyl-2-butylbenzimidazol,  $Kp_{0,2}$  160 bis 165°; 1-Diäthylaminoäthyl-2-hexylbenzimidazol,  $Kp_{0,15}$  185—187°; 1-Diäthylaminoäthyl-





2-trichlormethylbenzimidazol, Kp.<sub>0,05</sub> 134—136°; 1-Diäthylaminoäthyl-2-(phenylcyclohexylmethyl)-benzimidazol, F. 117—120°; 1-Diäthylaminoäthyl-2-furyl-(2')-benzimidazol, Kp.<sub>0,05</sub> 172°; 1-Diäthylaminoäthyl-2-pyridyl-(3')-benzimidazol, Kp.<sub>0,05</sub> 208°. (F. P. 911 162 vom 29/5. 1945, ausg. 1/7. 1946. Schwz. Priorr. 24/3. 1944 u. 9/1. 1945.) 832.4806

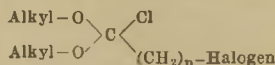
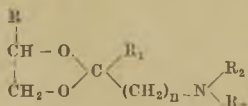
Schering A. G., Deutschland, Herstellung von Kondensationsprodukten aus  $\gamma$ -Halogen-crotonsäureestern und ungesättigten Ketonen. Ketone, die die Gruppe  $\text{—C=C—CO—A}$  enthalten, in der A einen aliphat. KW-stoff-Rest bedeutet u. der Teil  $\begin{array}{c} | \\ | \end{array}$   
 $\text{—C=C—}$  einem Ring, bes. einem arom. Ring, angehören kann, werden mit Metallen, | | wie Zn oder Mg, u.  $\gamma$ -Halogen-crotonsäureestern umgesetzt, die metallhaltigen Reaktionsprodd. mit W. oder Säure zers. u. die Kondensationsprodd. isoliert. — Z. B. werden 48 g  $\beta$ -Jonon (I) u. 43 g  $\gamma$ -Bromcrotonsäureäthylester (II) in 250 ccm trockenem Bzl. mit 18 g Zn-Wolle am Rückfluß erhitzt. Wenn der größte Teil des Zn in Lsg. gegangen ist, gießt man das Gemisch in eine konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg., wäscht die Benzolschicht säurefrei u. arbeitet sie wie üblich auf. Es werden 26,5 g eines dicken gelben Öls er-



halten, das in sehr hohem Vakuum bei 130° siedet u. der Formel III entspricht. Behandlung mit methylalkohol. KOH führt zur entsprechenden freien Säure. II kann durch  $\gamma$ -Jodcrotonsäureäthylester u. das Zn durch Mg-Späne ersetzt werden. — Aus I u.  $\gamma$ -Brom- $\beta$ -methylcrotonsäureäthylester die Verb. IV als dickes Öl. — Aus II u. Acetophenon ein klares gelbes Öl vom Kp.<sub>1,13</sub> 192°. — Heilmittel. (F. P. 895 491 vom 11/6. 1943, ausg. 25/1. 1945. D. Prior. 13/6. 1942.) 832.4806

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: Ernest Fourneau), Frankreich, Herstellung von Aminoderivaten des Dioxacyclopentans, die nebenst. Zus. haben (R gleich Alkyl, R<sub>1</sub> gleich H oder Alkyl u. R<sub>2</sub> gleich H, Alkyl, Aralkyl oder Aryl), u. ihrer quaternären Salze. Cycl. Acetale von Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin (oder -jodhydrin) werden mit einem Dialkylamin umgesetzt u. die Prodd. gegebenenfalls mit Alkylhalogenid quaternär gemacht. — 30 g Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin formal werden mit einer handelsüblichen Lsg. von wasserfreiem Dimethylamin in Bzl. 18 Stdn. auf 160° erhitzt, die M. dann filtriert, von Bzl. befreit, der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. 4-Dimethylaminomethyl-1.3-dioxacyclopentan, Kp.<sub>21</sub> 68°. Jodmethylat, F. 158—160°. — Mit 4-Chlormethyl-2-methyl-1.3-dioxacyclopentan in analoger Weise 4-Dimethylaminomethyl-2-methyl-1.3-dioxacyclopentan, Kp.<sub>17</sub> 65°; Jodmethylat, F. 140°. — Aus 4-Chlormethyl-2.2-dimethyl-1.3-dioxacyclopentan (durch Kondensation von Aceton mit Epichlorhydrin in Ggw. von  $\text{SnCl}_4$  gewonnen) 4-Dimethylaminomethyl-2.2-dimethyl-1.3-dioxacyclopentan, Kp.<sub>17</sub> 69°; Jodmethylat, F. 208°. — 4-Chlormethyl-2-phenyl-1.3-dioxacyclopentan (das man durch Kondensation von Benzaldehyd mit Epichlorhydrin in Ggw. von  $\text{SnCl}_4$  gewinnt, Kp.<sub>30</sub> 164°) wird in 4-Dimethylaminomethyl-2-phenyl-1.3-dioxacyclopentan, Kp.<sub>30</sub> 147°, übergeführt. Jodmethylat, F. 160°. — Die Prodd. sind sehr unbeständig gegenüber Säuren, beständig gegenüber Alkalien, u. ihre neutralen Salze mit organ. Säuren liefern ziemlich beständige Lösungen. — Die quaternären Verbb. finden pharmazeut. Verwendung. (F. P. 913 978 vom 8/3. 1944, ausg. 25/9. 1946.) 832.4806

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: Ernest Fourneau), Frankreich, Herstellung von Aminoderivaten von Dioxacyclopentan der nebenst. allg. Formel, in der R ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest, der durch eine Oxy- oder Dialkylaminogruppe substituiert sein kann, R<sub>1</sub> ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest, R<sub>2</sub> u. R<sub>3</sub> ident. oder verschied. Alkylreste u. n eine ganze Zahl bedeuten, u. ihrer quaternären Salze. Halogenderiv. des entsprechenden Dioxacyclopentans werden mit einem Dialkylamin umgesetzt u. die Rk.-Prodd. gegebenenfalls durch Einw. von Alkylhalogenid oder -sulfat quaternär gemacht. Die quaternären Verbb. entstehen auch direkt aus Halogendioxacyclopentan u. Trialkylamin. Die Halogendioxacyclopentane werden durch Erhitzen von halogenierten Acetalen der nebenst. Formel mit Polyolen R<sub>4</sub>—CHOH—CH<sub>2</sub>OH gewonnen. (R<sub>4</sub> bedeutet H oder eine Oxygruppe oder ein Halogenatom, die die spätere Einführung einer Dialkylaminogruppe gestatten). — 31 g Äthylenglykol





werden mit 99 g *Bromacetal* (II) 4 Stdn. auf 150° erhitzt. Dann fraktioniert man die M. im Vakuum. 2-*Brommethyl-1,3-dioxacyclopentan* (I), Kp.<sub>760</sub> 79° 25 g I werden im geschlossenen Rohr 15 Stdn. mit 70 ccm einer Lsg. (33%ig.) von *Dimethylamin* in Bzl. auf 150° erhitzt, dann das Methylaminhydrochlorid abfiltriert, überschüssiges Amin u. Bzl. verjagt, der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. 2-*Dimethylaminomethyl-1,3-dioxacyclopentan* Kp.<sub>760</sub> 68°; *Jodmethylat*, F. 196°. — Aus Glycerin u. II 2-*Brommethyl-4-oxymethyl-1,3-dioxacyclopentan* (neben etwas 2-*Brommethyl-5-ory-1,3-dioxacyclohexan*). Mit *Dimethylamin* 2-*Dimethylaminomethyl-4-oxymethyl-1,3-dioxacyclopentan* (III), Kp.<sub>760</sub> 137°, neben 2-*Dimethylaminomethyl-5-ory-1,3-dioxacyclohexan*; *Jodmethylat* von III. F. 175°; *Acetyl-derivat*, Kp.<sub>15</sub> 161°. — Aus *Glycerinmonochlorhydrin* u. II 2-*Brommethyl-4-chlormethyl-1,3-dioxacyclopentan*, Kp.<sub>18</sub> 112°, u. hieraus mit *Dimethylamin* 2,4-Di-(dimethylaminomethyl)-1,3-dioxacyclopentan, Kp.<sub>25</sub> 120°; *Dijodmethylat*, F. 180—181°. — Aus II u. *Pentantriol*-(1,2,5)-2-*Brommethyl-4-(3'-oxypropyl)-1,3-dioxacyclopentan*, das mit *Dimethylamin* 2-*Dimethylaminomethyl-4-(3'-oxypropyl)-1,3-dioxacyclopentan*, Kp.<sub>10</sub> 153°, liefert; hygroskop. *Jodmethylat*. — *Therapeut. Verwendung*. (F. P. 913 980 vom 17/4. 1944, ausg. 25/9. 1946.) 832.4806

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland. *Herstellung basischer Ester*. Man läßt Diarylacetonitrile oder Diarylacetate mit 1,2-Dihalogenalkylen in Ggw. von Mitteln reagieren, welche die Halogenwasserstoffsäure neutralisieren, u. bringt auf die gebildeten Alkylhalogenide sek. Basen zur Einwirkung. Man kondensiert z. B. *Diphenylacetonitril* (I) mit 1,2-Dihalogenäthylen in Ggw. von Natriumamid u. erhält die Nitrile der 2,2'-Diphenyl-halogenbuttersäure, aus denen durch Verseifung u. Veresterung der Säuren die Ester gebildet werden, so aus I, Äthylbromid u. NaNH<sub>2</sub> über das *Diphenylbromäthylacetonitril* mit *Piperidin* das *Piperidinodiäthyl-diphenylacetonitril* (F. 73—74°), aus I u. 1,2-Dichlorpropan mit *Piperidin* das *Diphenylpiperidinoisopropylacetonitril* (F. 105—106°). Die Verb. finden Verwendung in der Therapie. (F. P. 900 830 vom 28/12. 1943, ausg. 10/7. 1945. D. Prior. 28/12. 1942.) 819.4806

\* Wellcome Foundation Ltd., *Mydriatische Präparate*. Der *Mandelsäureester* von *N-Methylpiperidin-4-ol* (I) u. seine Salze besitzen mydriat. Wrkg. u. sind als Ersatzmittel für *Homatropin* u. seine Salze verwendbar. I wird aus den Komponenten in einer verd. Säurelsg. hergestellt, die dann alkal. gemacht u. mit Ae. extrahiert wird. Die Salze von I gewinnt man durch Behandlung mit wasserlösl. Säuren. Prakt. verwendet wird vorzugsweise I-HCl, F. 171°, lösl. in W. u. A., unlösl. in Äther. (E. P. 577 122, ausg. 6/5. 1946.) 805.4806

\* Therapeutic Research Corp. of Great Britain, Ltd., übert. von: Vladimir Alexander Petrov, *Therapeutisch verwendbare Naphthyridine*. Eine Lsg. von 2-*Chlor-6,8-dimethyl-2,4-benzo-1,7-naphthyridin* in einer gesätt. Lsg. von NH<sub>3</sub> in A. mit einer Spur von Cu-Acetat wird im zugeschmolzenen Rohr 16 Stdn. auf 180—190° erhitzt. Das Reaktionsprod. wird zur Trockne verdampft, mit W. extrahiert u. mit NaOH behandelt, wobei 2-*Amino-6,8-dimethyl-3,4-benzo-1,7-naphthyridin* (I) entsteht, F. 189,5—190,5°; 1-*Pikrat* aus A. kryst., F. 261—262° (Zers.); 1-*Hydrochlorid*, F. 310°. (E. P. 583 109, ausg. 9/12. 1946.) 805.4806

I. R. Geigy A.-G., Schweiz. *Herstellung von spirocyclischen, an einem Stickstoffatom alkylierten 2,4,6-Triketohexahydropyrimidinen*. Cycloalkan-1,5-spiro-1-alkyl-2,4,6-triketohexahydropyrimidine von höherem Mol.-Gew., z. B. die Derivv. des Cyclopentans u. Cyclohexans, werden dadurch gewonnen, daß Cycloalkan-1,1-dicarbonensäuren der Cyclopentanreihe oder höherer Reihen bzw. ihre funktionellen Derivv., wie Ester, Säurechloride usw., mit N-Alkylharnstoffen, bes. *N-Methylharnstoff* (I), umgesetzt werden. Man kann auch mit Diäryldiamid die Ester von Cycloalkan-1-cyano-1-carbonsäuren oder die entsprechenden Dinitrile kondensieren, die Reaktionsprod. alkylieren u. schließlich die entstehenden 3-Cyan-2-imino-1-alkyl-derivv. mit hydrolysierenden Mitteln behandeln; oder Cycloalkan-1,5-spiro-2,4,6-triketohexahydropyrimidine mit Alkylierungsmitteln umsetzen. — Z. B. gibt man zu einer Lsg. von 4,6 (Teilen) Na in 70 absol. A. 12 I u. 9,6 *Cyclopentan-1,1-dicarbonensäurediäthylester*, erhitzt das Gemisch 6 Stdn. am Rückfluß, verjagt das Lösungsm., löst den Rückstand in etwas Eiswasser, gibt Essigsäure zu u. filtriert. *Cyclopentan-1,5-spiro-1-methyl-2,4,6-triketohexahydropyrimidin*, F. 139 bis 140°. — Aus I u. 3-*Methylcyclopentan-1,1-dicarbonensäurediäthylester* (3'-*Methylcyclopentan*)-1,5-spiro-1-methyl-2,4,6-triketohexahydropyrimidin, F. 113—114°. — Aus I u. 2,5-Dimethylcyclopentan-1,1-dicarbonensäureester (II) (2',5'-*Dimethylcyclopentan*)-1,5-spiro-1-methyl-2,4,6-triketohexahydropyrimidin, F. 120—121°. — Aus *Äthylharnstoff* u. II (2',5'-*Dimethylcyclopentan*)-1,5-spiro-1-äthyl-2,4,6-triketohexahydropyrimidin, F. 78—79°. — Aus I u. 4-Äthyl-2-methylcyclopentan-1,1-dicarbonensäurediäthylester (III) (4-Äthyl-2'-methylcyclopentan)-1,5-spiro-1-methyl-2,4,6-triketohexahydropyrimidin, F. 108°. Herst. von III: Äthyl-

*allylacetessigester* wird mit Na u. A. zu *4-Äthylpenten-1-ol-(5)*, Kp.<sub>12</sub> 70—72°, red., dieses mit HBr zu *4-Äthyl-2,3-dibrompentan* umgesetzt u. die Dibromverb. mit der Di-Na-Verb. von Malonsäureester zu III, Kp.<sub>0,4</sub> 83—86°, kondensiert. Analoge Verbb. entstehen aus *Methyl- oder Propylallylacetessigester*. — Aus I u. *Cyclohexan-1,1-dicarbonsäureäthylester Cyclohexan-1,5-spiro-1-methyl-2,4,6-triketohexahydropyrimidin*, F. 145—146°. (F. P. 896 805 vom 28/7. 1943, ausg. 5/3. 1945. Schwz. Prior. 29/7. 1942.) 832.4806

\* Robert I. Nicholson, *Zwischenprodukte für die Herstellung von therapeutisch verwendbaren Barbitursäurederivaten*. Barbitursäureester werden zuerst alkyliert u. dann mit einem Alkalimetall, einem Alkoholat oder Amid behandelt, die geeignet sind, die Verb. zu enolisieren, ein H-Atom zu substituieren oder ein Additionsprod. zu bilden. Man stellt z. B. *Äthylisoamylcyanacetat* her, indem man Na in A. löst u. zu einer heißen Lsg. von *Äthylcyanacetat* u. *Isoamylbromid* in A. zugibt. Auf die gleiche Weise kann man *Äthylphenylmalonat* mit Hilfe von Na-Alkoholat, Äthylbromid u. *Äthylphenylmalonat* herstellen, das zur Gewinnung von *Phenylbarbital* dient. (Aust. P. 118 674, ausg. 13/1. 1946.) 805.4806

Byk-Guldenwerke Chemische Fabrik Akt.-Ges., Deutschland, *Verbesserung der Wasserlöslichkeit von Dimethylxanthin, seinen Derivaten sowie von Kaffein*. Man verbessert die Wasserlöslichkeit von Verb., wie Dimethylxanthin u. Kaffein, durch Zugabe von *Adenosin* (I). Man erhält klare therapeut. einwandfreie Lösungen. — Man löst 10 (g) Theophyllin (II) u. 10 I unter Erhitzen in 500 Wasser. Man erhält eine farblose, klare, fast neutrale Lsg., die auch nach dem Erkalten unverändert bleibt. In gleicher Weise erhält man klare Lsgg. aus: 5 II, 2,5 I u. 100 W.; 20 mg Theobromin, 20 mg I u. 10 g W.; 2 (Gewichtsteilen) Kaffein, 1 I u. 60 Wasser. (F. P. 893 234 vom 27/11. 1942, ausg. 2/6. 1944. D. Priorr. 15/7. u. 19/7. 1940.) 813.4806

\* Mandschurische Regierung, übert. von: Sadao Yoyu, *Herstellung von Hydrocotarnin*. 200—700 g *Cotarnin*, F. 120°, werden in 1 Liter 10—35%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst u. in einer Elektrolysenzelle mit Trennwand zwischen Kathoden- u. Anodenfl. als Katholyt zusammen mit einer Kathode aus C, Pb, Ni oder Ag angewandt. Bei Temp. von nicht mehr als 30° entsteht hierbei ein Nd. von *Hydrocotarninsulfat*, F. 186°, in einer Ausbeute von 95%. Eine weitere geringe Menge kann aus der Mutterlauge durch Fällung mit NH<sub>3</sub> u. Extraktion des Nd. mit Ae. gewonnen werden. (Jap. P. 163 026, ausg. 18/3. 1946.) 805.4806

E. R. Squibb & Sons, New York, N. Y., übert. von: Harry V. van Dyke, Roy O. Creep, Stelton, und Bacon F. Chow, Highland Park, N. Y., V. St. A., *Hormongewinnung*. Die nach dem Verf. des A. P. 2 356 803 (C. 1945. II. 1233) erhaltene Hormonlsg. wird durch Dialyse von den Sulfaten befreit, mit 0,4 mol. Acetat- oder anderen Pufferlsgg. auf einen pH-Wert von 4,43 eingestellt u. mit einer 20%ig. Salzlsg., z. B. mit NaCl, ausgesalzen. Der entstehende Nd. ist fast reines Hormon, kann aber durch 3—4 malige Ausfällung noch weiter gereinigt werden, bis der N-Geh. konstant geworden ist. — Um das Hormon in Form eines reinen Proteins zu erhalten, gibt man einer gesätt. Lsg. davon Ammonsulfatlsg. zu u. stellt den pH-Wert auf 7,3—7,4 ein. Der entstehende Nd. wird abfiltriert, in W. gelöst u. noch 7 mal in der oben beschriebenen Weise ausgefällt. Dann befreit man ihn durch Dialyse von absorbiertem Ammonsulfat, worauf sein Mol.-Gew. ca. 90000 beträgt u. die Elementaranalyse 49,37% C, 6,83% H, 14,93% N u. 0,93% Asche ergibt. (A. P. 2 372 234 vom 4/6. 1941, ausg. 27/3. 1945.) 805.4806

Glaxo Laboratories Ltd., Ewart Ray Herbert Jones und Robert Walter Peever, England, *Herstellung von 7,8-Dehydrosterinen*. Man setzt ein geeignetes Sterinderiv., das in 5,6-Stellung eine Doppelbindung, in 3-Stellung eine gegebenenfalls veresterte Oxygruppe u. in 17-Stellung einen gesätt. KW-stoff-Rest mit offener Kette trägt, zunächst mit einem N-halogenierten Säureamid oder -imid, z. B. Bromsuccinimid (I), zu einem halogenierten Prod. um u. spaltet aus diesem mittels einer organ. Base Halogenwasserstoff ab. Die dabei entstehenden Endprod. weisen Doppelbindungen in 5,6- u. 7,8-Stellung auf. Die Estergruppe der 3-Stellung kann gewünschtenfalls hydrolysiert werden. Die 1. Stufe wird zweckmäßig in einem inerten Lösungsm., wie Bzn., Ae., Äthylacetat, CCl<sub>4</sub>, u. bei dessen Kp. durchgeführt; für die 2. Stufe soll überschüssiges tert. Amin verwendet werden. — Z. B. löst man 10 g Cholesterinacetat in 30 cem Ae., erhitzt mit 4 g I 8 Stdn. am Rückfluß zum Sieden, wäscht die äther. Lsg. mit W., dann mit 5%ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. wieder mit W., filtriert, trocknet, dest. den Ae. ab, löst den Rückstand in 100 cem Diäthylanilin, erhitzt die Lsg. 15 Min. am Rückfluß zum Sieden, gießt sie in 350 cem 10%ig. HCl, extrahiert die Sterinester mit Ae., wäscht, trocknet die Lsg., engt sie auf 30 cem ein, gibt 35 cem Na-Äthylat-Lsg. (aus 5g Na u. 200 cem A.) zu, läßt über Nacht stehen, äthert aus, dest., kryst. den Rückstand aus A.; 4,4 g eines Prod., das 30% 7-Dehydrocholesterin

enthält. — Weitere Beispiele für die Umsetzung von *Cholesterinbenzoat*, -3,5-dinitrobenzoat, -acetal, *n*-butyrat, auch unter Verwendung anderer N-Halogenensäureamide u. tert. Amine, u. von  $\beta$ -*Sitosterinacetat* zu 7-*Dehydrositosterin*. — Die Prodd. sind zum Teil *Provitamine* u. zeigen nach Bestrahlung mit UV-Licht *Vitamin-D-Wirkung*. (F. P. 916 654 vom 30/10. 1945, ausg. 12/12. 1946. E. Priorr. 6/12. 1943 u. 4/12. 1944.) 832.4808

**Les Laboratoires Français de Chimiothérapie**, Frankreich, *Abscheiden von  $\Delta^4$ -Androstendion-3.17* (II) Das bei der Oxydation von trans-Dehydroandrosteron (I) zum Androstendion-3.17 (II) in den Mutterlaugen noch zurückbleibende schwer abscheidbare II gewinnt man durch Behandlung der Mutterlaugen mit Nicotinsäurehydrazid,  $C_5H_4NCONHNH_2$  (III). Abtrennen der ausgefallenen kristallinen Verb. aus II u. III mit einem F. über  $300^\circ$  in 95%ig. Ausbeute u. Hydrolysieren der erhaltenen Verb. mit verd. Säure zum II. — 1000 (g) Mutterlauge von der Chromsäureoxydation von I löst man warm in 5000 ccm absol. A., versetzt mit 500 ccm Eisessig u. 750 III, erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß, kühlt, filtriert den Nd., wäscht ihn mit A. u. dann mit Ae. u. trocknet an der Luft. 200 des Nd. (der Verb. von II u. III) suspendiert man in 900 ccm A., erhitzt zum Sieden, versetzt mit einer Lsg. von 100 ccm konz. HCl, 200 ccm W. u. 300 ccm A., fällt nach 15 Min. langem Sieden in überschüssigem, 4% HCl enthaltendem W., filtriert, wäscht u. trocknet. Man erhält aus 1 kg Mutterlauge ca. 150 II, F.  $167^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +178^\circ$ . (F. P. 907 312 vom 14/10. 1944, ausg. 8/3. 1946.) 813.4808

\* Robert H. Marriott und Wm. W. Myddleton, *Stilböstrolpräparat* für therapeut. Anwendung. 4 Mol *Stilböstrol* u. 1 Mol *Campher* werden gemischt u. längere Zeit feingemahlen, oder beide Komponenten werden zusammen in einem organ. Lösungsm. gelöst, einige Zeit erwärmt u. das Reaktionsprod. mit PAe. ausgefällt. In beiden Fällen bildet sich eine Verb. mit F.  $164^\circ$ . (E. P. 576 325, ausg. 28/3. 1946.) 805.4808

\* Wellcome Foundation Ltd., *Insulinpräparat*. Zur Herst. eines Insulinpräp. mit verlängerter Wrkg. fällt man das Insulin bei einem  $pH$ -Wert von 6,0—8,0 zusammen mit einem Kondensationsprod. aus, das aus Formaldehyd oder einer Verb., die leicht Formaldehyd abspaltet, u. einem Alkoxyphenetylamin gewonnen worden ist. Beispiele hierfür sind: *p*-Methoxyphenetylamin  $\cdot CH_2O$ , *m*-Methoxyphenetyldimethylamin  $\cdot CH_2O$  u. *p*-Methoxyphenetyltrimethylammoniumchlorid  $\cdot CH_2O$ . (E. P. 575 905, ausg. 11/3. 1946.) 805.4808

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Frankfurt a. Main, *Gleichzeitige Gewinnung von Insulin und Fermenten aus Bauchspeicheldrüsen*. Damit aus der Bauchspeicheldrüse von Schlachttieren nach der Extraktion von *Insulin* auch noch die darin enthaltenen Fermente, z. B. *Trypsin* u. *Amylase*, gewonnen werden können, wird die Extraktion nicht mehr wie bisher mit alkoh. Säurelsgg. ausgeführt, die die Fermente zum größten Teil zerstören, sondern mit Lsgg. von anorgan. oder organ. Basen in organ. Lösungsmitteln, wie A. u. Aceton, unter Einstellung des  $pH$ -Wertes der Lsg. auf 8—8,5. Der Extrakt wird dann angesäuert u. das Insulin daraus in der üblichen Weise gewonnen. Der Rückstand der Extraktion wird getrocknet u. stellt schon in diesem Zustande ein pharmazeut. verwendbares Fermentpräp. dar, kann aber auch zur Erhöhung seiner Wasserlöslichkeit in alkoh. feuchtem Zustande mit einer Salzlsg. extrahiert u. dann getrocknet werden. Beispiel: 2 kg gefrorenes Schweinepankreas werden feingemahlen u. mit einem Gemisch aus 3 Liter 99%ig. A., 2 Liter 70%ig. A. u.  $NH_3$  bis zur Erreichung eines  $pH$ -Wertes von 8 unter Eiskühlung geschüttelt, wobei der  $pH$ -Wert durch Nachgeben von  $NH_3$  dauernd auf 8 gehalten werden muß. Dann wird der Extrakt abzentrifugiert u. die Extraktion wiederholt. Die Extrakte werden vereinigt, mit  $H_2SO_4$  angesäuert, durch Zentrifugieren geklärt u. dann in der üblichen Weise auf Insulin verarbeitet. Der getrocknete Rückstand zeigt genau dieselben Konz. an Trypsin u. Amylase wie ein solcher, aus dem kein Insulin extrahiert worden ist. Zur Gewinnung von wasserlösl. Präpp. extrahiert man 108 g des alkoholfuchten Rückstands 48 Stdn. bei n. Temp. mit 600 ccm einer 20%ig. Lsg. von Ammoniumsulfat, klärt den Extrakt durch Zentrifugieren u. fällt die Fermente durch Zugabe der 10fachen Menge Aceton aus. Der Rückstand besteht nach Waschen mit Aceton u. Ae. u. Vakuumtrocknung aus 122,3 g eines weißen Pulvers, das 1745 Einheiten Trypsin enthält. (F. P. 901 007 vom 6/1. 1944, ausg. 16/7. 1945. D. Priorr. 7/3. u. 21/11. 1942.) 805.4808

## G. Analyse. Laboratorium.

### b) Organische Verbindungen.

M. R. Lipkin, C. C. Martin und S. S. Kurtz jr., *Analysenverfahren für Naphthenringe in Mischungen von Paraffinen und Naphthenen*. Sowohl für Naphthenringe als auch für Paraffine ist der Temperaturkoeff. der D. eine lineare Funktion der Dichte. Enthalten die Naphthen-



ringe Seitenketten, so nähern sich ihre Eigg. den Paraffinen etwa proportional dem Seitenkettengehalt. Der Temperaturkoeff. der D. ergibt sich in einfacher Weise aus dem Molekulargewicht. Der %-Geh. an Ring-C-Atomen ist daher berechenbar aus der D. u. deren Temperaturkoeffizienten, wofür zwei Gleichungen angegeben werden. Statt der D. kann auch der Brechungsindex benutzt werden, jedoch sind die damit erhaltenen Werte nicht so genau. Die durchschnittliche Abweichung beträgt 8%. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 376—80. Juni 1946. Norwood, Pa., Sun Oil Co.) 205.5386

**M. R. Lipkin und C. C. Martin**, *Eine Beziehung zwischen Dichte, Brechungskoeffizient und Molekulargewicht bei Paraffinen und Naphthenen*. Zwischen Temperaturkoeff. der D. u. dem Brechungskoeff. läßt sich eine ähnliche Beziehung wie zwischen Temperaturkoeff. der D. u. der D. aufstellen (vgl. vorst. Ref.). Durch Kombination läßt sich der Brechungskoeff. aus der D. u. dem Temperaturkoeff. der D. mit einer maximalen Abweichung von  $\pm 0,002$  berechnen, die D. läßt sich entsprechend aus dem Brechungskoeff. u. dem Temperaturkoeff. der D. (das heißt aus dem Mol.-Gew.) mit einer Abweichung von  $\pm 0,004$  berechnen. Die Gleichungen gelten für Paraffine u. Naphthene bzw. Mischungen gesätt. KW-stoffe bei 20° (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18. 380—82. Juni 1946. Norwood, Pa., Sun Oil Co.) 205.5386

**H. E. Fierz-David, E. Pfanner und F. Oppliger**, *Mikrobestimmung von Alkylimidgruppen*. Wie bei der Alkoxybest. wird das durch HJ gebildete Alkyljodid in Bromlsg. aufgefangen, wobei sich Alkylbromid u. Jodbromid bilden. Letzteres wird durch Brom zu Jodsäure oxydiert, die jodometrisch bestimmt wird. Schwierigkeiten bereitet im allg. die erst oberhalb 300° erfolgende quantitative Abspaltung der Alkylgruppen. Es wird eine verbesserte App. beschrieben, mit der Alkoxy-, Alkylimid-, Alkoxy- neben Alkylimid- u. Methoxy- neben Äthoxy-Gruppen quantitativ bestimmt werden können. Zwecks gleichmäßigen Erhitzens wird ein elektr. geheiztes Luftbad verwendet. Der zweite Siedekolben ist mit einem angeschmolzenen Kühler versehen. Das Kühlwasser wird je nach dem Kp. des vorliegenden Alkyljodides im Thermostaten vorgewärmt. An Stelle der früher üblichen Natriumthiosulfat, Cadmiumsulfat u. roten Phosphor enthaltenden Waschflüssigkeit wird ein mit Glaswolle u. Natronasbest gefülltes Absorptionsröhrchen verwendet. Die neuartige Form der Vorlage vermeidet Flüssigkeitsverluste. Die Dest. erfolgt im N-Strom. (Helv. chim. Acta 28. 1463—72. 1/12. 1945. Zürich, E dg. TH, Techn.-chem. Labor.) 343.5441

**R. Jeanloz**, *Untersuchungen über Stärke*. XXX. Mitt. *Bestimmung von Methylderivaten der Glucose*. (XXIX. vgl. C. 1945. I. 902.) Nach der Meth. von WILLSTÄTTER u. SCHUDEL in der Modifikation von LINDSTRÖM-LANG u. HOLTER (C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. 19. [1933.] Nr. 14; Verwendung von 0,2n Carbonatpuffer vom pH 10,6) geben 2,3-Dimethyl-, 2,3,4- bzw. 2,3,6-Trimethylglucose nach einer 1/2 std. Oxydationsdauer, dagegen 2,3,4,6-Tetramethylglucose erst nach 1 Stde. Oxydationsdauer richtige Resultate. Fehlerbereich 2%. (Helv. chim. Acta 29. 57—60. 1/2. 1946. Genf, Univ.) 167.5464

**E. Ganz**, *Eine ultrarotspektroskopische Methode zur quantitativen Analyse von Trikresylphosphaten*. Nach WHITTEN, TORKINGTON u. THOMPSON lassen sich o-, m- u. p-Trikresylphosphate mit Hilfe ihrer unterschiedlichen Ultrarotabsorptionsspektren in gemeinsamer Lsg. quantitativ bestimmen. Selbst in Estergemischen, die bis zu 10 Isomere enthalten, bleiben die Banden bei 13,2; 12,3 u. 12,2  $\mu$  von o-, m- u. p-Kresol erhalten. Zur prakt. Durchführung werden die Meßgrößen U u. V eingeführt u. Eichkurven mit bekannten Proben dargestellt.

$$U = \frac{\log (J_o/J)_{13,2 \mu} (\text{ortho})}{\log (J_o/J)_{12,8 \mu} (\text{meta})} \quad V = \frac{\log (J_o/J)_{12,2 \mu} (\text{para})}{\log (J_o/J)_{12,8 \mu} (\text{meta})}$$

( $J_o$  u.  $J$  = Intensität des einfallenden bzw. austretenden Lichtes; durchschnittlich. Mindestgeh. von 33% meta-Verb. wird vorausgesetzt.) U u. V sind annähernd proportional den Größen  $x/y$  bzw.  $z/y$ , wobei  $x$  den ortho,  $y$  den meta- u.  $z$  den para-Geh. in % ausdrückt. Die Auswertung erfolgt graph. mittels Dreieckkoordinaten. Fehlergrenze  $\pm 5$  bis 10%. (Helv. chim. Acta 28. 1580—83. 1/12. 1945. Wimmis, Kriegstechn. Abtlg., Labor.) 343.5480

### c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

**Gerald R. Cooper**, *Elektrophoretische Analyse von Proteingemischen*. Vf. unternahm Verss. zur Überprüfung der Gültigkeit der elektrophoret. Analyse zur Best. des Proteingeh. von Gemischen unter Berücksichtigung der Theorie von SVENSSON (C. 1944. I. 227). Bei Verwendung von Rinderserumalbumin u. Pferdeserumglobulin ergaben sich gute Werte.

*Schweineserum* (pH 8,6—7,8) zeigte geringe Abweichungen. (J. biol. Chemistry 158. 727—28. Mai 1945. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med., Dep. of Surgery.) 380.5692

W. Heller und H. B. Klevens, *Molekulargewichtsbestimmungen von Proteinen mit Hilfe der Lichtstreuung*. Zur Best. von Mol.-Geww. von Proteinen können die theoret. Grundlagen von MIE (Ann. Physik 25. [1908.] 377) oder von EINSTEIN (Ann. Physik 33. [1910.] 1275) herangezogen werden. Vgl. mit der ultrazentrifugalen u. mit der osmot. Meth. ergaben für *Eieralbumin* geringe Unterschiede, während die Werte beim *Serumalbumin* mit denen aus der Ultrazentrifuge gut übereinstimmten. Besondere Empfindlichkeit zeigte diese Meth. gegenüber Aggregationen. (Physic. Rev. [2] 67. 61. 1/15.1. 1945. Univ. of Chicago, Chem. Dep.) 380.5692

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

A. E. Beet, R. Belcher und A. L. Godbert, *Bestimmung von Gesamtstickstoff*. Entgegnung auf Bemerkungen von JONNARD (C. 1945. II. 866) betreffend Katalysatoren bei der KJELDAHL-Methode. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 746. Nov. 1945. Sheffield.) 116.5727

K. Bürker, *Erweiterung der Spektrophotometrie und Haltbarkeit von Hämoglobin-derivaten*. Nach kurzer Schilderung einer zweckmäßigen Arbeitsweise mit dem Leifo-Photometer unter Anwendung des FUESSchen Monochromators wird über spektrophotometr. Messungen an Lsgg. von menschlichem *Hämoglobin* (Hb) teils aus Blut, teils aus isoliertem Hb bei schwach alkal. Rk. berichtet. Es ergibt sich, daß während 18 Tagen der mittlere Spektralbereich mit den charakterist. Absorptionsbanden des *Hb-O<sub>2</sub>* unverändert bleibt. Dagegen nehmen mit der Dauer der Lagerung die Extinktionskoeff. im lang- u. im kurzwelligen Anteil des *Hb-O<sub>2</sub>*-Spektr. zu. Analog verhielten sich *Hb* u. *Hb-OH*, wobei *Hb-OH* die geringsten Veränderungen bei der Lagerung erlitt. Für eine Umwandlung von *Hb-O<sub>2</sub>* in *Hb-OH* beim Stehen in alkal. Lsg. ergaben sich keine Anhaltspunkte. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 247. 194—203. 1943. Gießen, Univ., Physiol. Inst.) 120.5727

P. Karrer, F. Koller und H. Stürzinger, *Nachweis kleiner Mengen Alloxan*. Zur Frage seines Vorkommens im tierischen Organismus. Alloxan (I) vereinigt sich mit N-Methyl-o-phenylendiamin zu 9-Methylalloloxazin, dessen wss. Lsg. im UV gelbgrün fluoresciert, mit o-Phenylendiamin dagegen bildet sich blau fluorescierendes Alloxazin. Diese Rk. ist zwar 10fach empfindlicher, das bei der ersteren Rk. gebildete Prod. hat aber den Vorteil, daß es sich mit Chlf. leicht aus wss. Lsg. ausschütteln läßt. In frischem Blutserum lassen sich so Mengen von 10  $\gamma$  pro ml, in Harn 20—30  $\gamma$  pro ml sicher nachweisen. I ist sehr alkaliempfindlich. Verss. am Kaninchen u. am Hund zeigten, daß injiziertes I nach kurzer Zeit weder im Blut noch im Harn nachweisbar ist. Nach CERECEDO geht es in Alloxantin über, dieses z. T. in Murexid, das den Harn rot färbt. Vf. konnte jedoch im untersuchten Kaninchenharn keinerlei Rotfärbung feststellen. (Helv. chim. Acta 28. 1529—32. 1/12. 1945. Zürich, Univ., Chem. Inst. u. Med. Klin. d. Kantonsspitals.) 343.5727

\* *Steatite & Porcelain Products Ltd.*, übert. von: Colin H. W. Clark und John A. Sugden *Thermoelement*. Das Element, das bes. zur Verwendung in Pyrometern geeignet ist, das es für eine bestimmte Temperaturdifferenz eine viel größere Empfindlichkeit zeigt als Elemente aus 2 verschied. Metallen oder aus C u. SiC, ist aus einem keram. Körper aufgebaut, der aus gutleitendem *TiO<sub>2</sub>* besteht, u. aus einem Metall oder C oder SiC. (E. P. 577 109, aug. 6/5. 1946.) 805.5017

Paul Lecompte und Charles Maginot, Frankreich, *Laboratoriums-Kolonnendestillationsapparat*. Zur gleichzeitigen Gewinnung mehrerer scharf getrennter Fraktionen ist der Kolonnenaufsatz in mehrere gleich hohe Absätze unterteilt, von denen jeder für sich mit einem Anschlußkühler verbunden ist, um die in den einzelnen Kolonnenabsätzen aufgestiegenen Dämpfe des Destillats zu kondensieren u. als getrennte Fraktionen abzuschneiden. Auf diese Weise kann man z. B. gleichzeitig 4 verschied. Fraktionen auffangen, wenn die Kolonne in vier übereinander angeordnete Abschnitte unterteilt worden ist. — Dazu mehrere Zeichnungen. (F. P. 908 082 vom 6/12. 1944, aug. 29/3. 1946.) 808.5039

Hans-Werner Haase, Über die Verwertbarkeit von Harnuntersuchungen für forensische Zwecke. (20 gez. Bl.) gr. 8°. (Maschinenschr.) Leipzig, Med. F., Diss. v. 21/7. 1945.

Hedel Hilgert, Über Blutzuckerbestimmung mit dem Hämoglymeter. (22 gez. Bl.) 4°. (Maschinenschr.) Münster, Med. F., Diss. v. 29/11. 1946.

## H. Angewandte Chemie.

## I. Allgemeine chemische Technologie.

W. D. Harbert, *Über Destillationsgleichungen*. In Verallgemeinerung der Gleichungen der Anzahl der theoret. Böden einer Rektifikationskolonne in Abhängigkeit von der Flüssigkeitskonz. für bin. Gemische u. unendliche sowie endliche Rücklaufverhältnisse werden die entsprechenden Gleichungen für Gemische mit beliebig vielen Komponenten aufgeschrieben u. diskutiert sowie an Hand von Beispielen erläutert. Diese Gleichungen gelten unter der Annahme konstanten Dampfdruckverhältnisses u. konstanten Rücklaufverhältnisses. Die Anwendung der Gleichungen für die Planung von Kolonnen u. die Theorie der Dest. wird besprochen. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 1162—67. Dez. 1945. El Dorado, Ark., Lion Oil Co.) 204.5864

D. B. Broughton, *Trocknung fester Stoffe*. Der Feuchtigkeitsgehalt eines festen — plattenförmigen — Stoffes am krit. Punkt des Trocknungsvorganges, der als Übergang definiert ist vom konstanten Bereich des Feuchtigkeitsüberganges zum Bereich, in welchem die Trocknungsgeschwindigkeit angenähert proportional dem mittleren Geh. an freiem W. im festen Körper ist, wird durch die Trocknungsbedingungen u. die Natur des Materials ausgedrückt, wobei vorausgesetzt wird, daß die Wasserverteilung im festen Körper nur durch die Diffusion, nicht aber durch Capillarkräfte bestimmt ist u. daß der Feuchtigkeitsgeh. an der Oberfläche am krit. Punkt nur von der Natur des Materials abhängt. Die errechnete Beziehung wird am Beispiel von Kaolin u. Ton geprüft. (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 37. 1184—85. Dez. 1945. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 204.5868

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: David W. Jayne jr., Old Greenwich, Harold M. Day, Cos Cob, und Elmer W. Gieseke, Stamford, Conn., V. St. A., *Anreicherung saurer Mineralien*. Zur selektiven Trennung saurer Mineralbestandteile, z. B. der SiO<sub>2</sub>-Gangart nichtmetall. oder metall. Mineralien im Wege der Schaum- oder Filmlotation bzw. eines ähnlichen Verf. in Verb. mit naßmechan. Aufbereitung (Stratifikation, Agglomeration) werden höher alkylsubstituierte Guanidine, Biguanide, Guanylthioharnstoffe, Guanylharnstoffe oder deren Salze als filmbildende Sammlerreagenzien verwendet u. ergeben reiche Konzentrate. (A. P. 2 365 084 vom 31/3. 1942, ausg. 12/12. 1944.) 835.5829

Socony Vacuum Oil Co., Inc., übert. von: John Walter Payne, V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von fein verteilten festen Stoffen in Gegenwart von Gasen und Dämpfen*, bes. zum Regenerieren von erschöpften Adsorptions- u. Filtermitteln. z. B. von gewöhnlichen u. akt. Tonen, von synthet. Verb. aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SiO<sub>2</sub>, aus Bauxit sowie von Filtertonen durch Erhitzen in einem länglichen Ofen. In diesem Ofen werden die Gase u. Dämpfe den zu behandelnden Feststoffen im Gegenstrom zugeführt. Bei der Behandlung von mit Kohlend. verunreinigten Tonen durch Abbrennen unter Zuleiten von sauerstoffhaltigen Gasen wird die Verbrennung derart geleitet, daß der Kohlend. nur teilweise verbrennt u. zum anderen Teil in akt. Kohle übergeführt wird, welche die Wirksamkeit der regenerierten Tone erhöht. Gegebenenfalls arbeitet man mit einer Wärmeaustauschl., z. B. in Form eines Gemisches von geschmolzenen Mineralsalzen, um eine bestimmte Temp. in der Regenerierkammer, z. B. 480°, aufrechtzuerhalten. Das Verf. dient bes. zum Reinigen von Filtertonen, welche zum Filtrieren von Mineralölen, bes. Schmierölen, von pflanzlichen Ölen, von Zuckersäften verwendet worden sind; ferner zum Cracken von Petroleumölen u. bei anderen KW-stoff-Umwandlungen benutzt wurden. — Zeichnungen. (F. P. 914 742 vom 22/9. 1945, ausg. 16/10. 1946. A. Priorr. 29/4. u. 14/6. 1939, 28;2., 6/4. u. 28/12. 1940.) 808.5831

Alltools Ltd., Brentford, übert. von: Arnold Graves, Surbiton, und Gilbert Arthur Richard Tones, West Wickham, England, *Thermosäule*. Zur besonderen Verwendung im Vakuum wird eine Thermosäule hergestellt, die aus elektrol., durch Verdampfung oder durch Aufspritzen aufgetragenem Metall auf isolierenden Schichtträgern von weniger als 0,001 in. Dicke besteht. Als Schichtträger kommen z. B. in Frage: Reispapier, Zigarettenpapier ohne Zusätze (wie KNO<sub>3</sub>) oder die Flügel gewisser Insekten. Es können auch Asbestfasern mit einem Bindemittel verwendet werden, das nachträglich wieder herausgelöst oder herausgebrannt werden kann, wie Celluloseacetat. (A. P. 2 413 618 vom 13/7. 1943, ausg. 31/12. 1946. E. Prior. 19/8. 1942.) 805.5841

Oesterreichische Magnesit Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren zur Trennung von Gasgemischen oder von Gemischen von Gasen und Dämpfen* durch selektive Adsorption



mittels fester Adsorptionsmittel, z. B. akt. Kohle. Dabei wird das Verhältnis der Dauer der Adsorption zu der Dauer des Desorption derart geregelt, daß die verschied. Stadien der Desorption länger dauern als die verschied. Stadien der Adsorption. — Bei dieser Arbeitsweise gewinnt man aus einem Gemisch von CO u. H<sub>2</sub>, welches ca. 5—7% CO enthält, durch Adsorption mit akt. Kohle eine Fraktion, welche 50% CO u. mehr enthält. — Aus einem Gemisch von CH<sub>4</sub> u. H<sub>2</sub> gelangt man zu einer Methanfraktion von 95% CH<sub>4</sub>. (F. P. 897 238 vom 13/8. 1943, ausg. 15/3. 1945. D. Prior. 18/5. 1940.) 808.5847

**Standard Oil Development Co., V. St. A., Elektrostat. Abscheidung fester Körper aus Gasen.** Die elektrostat. Entfernung feinverteilter fester Stoffe aus Gasen wird erheblich erleichtert, wenn man dem Gas eine geringe Menge von NH<sub>3</sub> oder von Ammonsalzen zusetzt, die bei höherer Temp. leicht NH<sub>3</sub> abspalten, z. B. NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usw. Dadurch wird nicht nur die Menge der ausgeschiedenen festen Teilchen erhöht, sondern auch die Spannung konstanter gehalten als bei der Entstaubung ohne NH<sub>3</sub>-Zusatz. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß der letztere die Bldg. von Lichtbögen bei der elektrostat. Entladung verhindert. Auf 1 t des zu entfernenden festen Stoffes setzt man 220 bis 440 g NH<sub>3</sub> zu u. führt die Entstaubung bei Temp. von 204—232° u. Spannungen von 50000—90000 V zwischen Platten von 12,5 × 153 mm aus. Das Verf. eignet sich bes. zur Entfernung von festen Katalysatoren aus Crackgemischen von KW-stoffen. (F. P. 913 061 vom 2/8. 1945, ausg. 28/8. 1946. A. Prior. 15/12. 1942.) 805.5847

**Klein, Schanzlin & Becker, A. G., Reinigung komprimierter Gase.** Zur Entfernung von Spuren von Öl u. W. aus komprimierten Gasen werden diese in 2 Stufen abgekühlt, wobei man für die Temperaturniedrigung in der 1. Stufe die aus der 2. Stufe austretenden abgekühlten Gase benutzt u. für die der 2. Stufe eine der üblichen Kühlflüssigkeiten. Die Abkühlung kann auch in 3 Stufen erfolgen, indem man bereits den Kompressor abkühlt, u. zwar mit dem bereits zur 1. Kühlung benutzten Gas. (F. P. 899 165 vom 26/10. 1943, ausg. 23/5. 1945. D. Prior. 29/10. 1942.) 805.5849

**Woodall-Duckham (1920) Ltd., Arthur Joseph Victor Underwood und Henri Michael Spiers, England, Zerlegung homogener Gemische von Flüssigkeiten,** die annähernd gleiche Dampfdrucke besitzen oder azeotrop. Gemische bilden, durch kontinuierliche Destillation. Man verwendet für die Trennung eines solchen Gemisches in seine beiden Bestandteile A u. B 2 Schleppmittel C u. D, von denen D wesentlich oberhalb des Punktes, an dem das Gemisch A + B zugeführt wird, in die Fraktionierkolonne eintritt, in dieser herabsteigt u. unten als Fl. zusammen mit B austritt, während wenigstens ein Teil von C auf der gleichen Höhe wie A + B oder unterhalb dieser Höhe eintritt, in der Kolonne aufsteigt u. sie in Dampfform zusammen mit A oben verläßt. Der Teil von C, der nicht auf oder unter dem Niveau von C eingeführt wird, kann an der Kolonnenspitze als Rückfluß eintreten. Die Gemische A + C u. B + D werden durch Fraktionierung usw. zerlegt. — Das Verf. eignet sich z. B. für die Abtrennung von Bzl. (B) von einem Gemisch (A) an nichtaromat. KW-stoffen mit benachbarten Kpp., wobei als Schleppmittel C Aceton, als Schleppmittel D Kresylsäure verwendet werden; ferner für die Trennung von gesätt. u. ungesätt. KW-stoffen; für die Einengung von wss. Lsgg. von Essigsäure u. Homologen; für die Trennung niedriger aliphat. Alkohole von W.; von Estern u. Alkoholen, usw. — Vorrichtung. (F. P. 912 978 vom 30/7. 1945, ausg. 26/8. 1946. E. Prior. 29/3. 1944 u. 30/1. 1945.) 832.5865

**Frans Bloemen, Frankreich, Trennung von flüchtigen Substanzen,** welche ein azeotropes Gemisch bilden, durch Destillation in mehreren Stufen unter veränderten Drucken. Z. B. wird eine Trennung von HCl u. W. in der Weise durchgeführt, daß die verd. Säure zunächst in einer Kolonne bei gewöhnlichem Druck dest. wird, worauf das Destillat durch eine aufgesetzte Konzentrationskolonne geleitet wird. Dabei gehen über Kopf Säuredämpfe über, welche 80—99% HCl enthalten. Durch partielle Kondensation dieser Dämpfe erhält man eine fl. Säure von 41% HCl u. Dämpfe mit 98% HCl-Gehalt. Diese Dämpfe werden von einer gekühlten 30%ig. HCl absorbiert, dabei wird eine 41%ig. HCl erhalten. Am Fuß der Kolonne läuft eine Säure ab, welche 20,2% HCl bei 110° enthält. Man läßt diese Fl. durch eine zweite Kolonne fließen, in welcher unter Vakuum, z. B. von 50 mm Druck, gearbeitet wird. Bei der Dest. geht fast reines W. über Kopf über, u. am Fuß der Kolonne läuft ein Gemisch ab, welches ca. 76,5% W. u. 23,5% HCl bei ca. 49° enthält. Dieses Gemisch läßt man in die erste Kolonne zurückfließen u. erhält dabei eine wasserfreie oder sehr konz. HCl-Fraktion u. als Bodenprod. ein Gemisch mit 20,2% HCl, welches wieder in die zweite Kolonne geleitet wird. — Gegebenenfalls kann man in der ersten Kolonne auch unter Überdruck arbeiten, z. B. bei 1,33 at Druck. An Stelle der beiden Kolonnen kann man auch mehrere serienweise angeordnete Destillationsgefäße verwenden. — Das Verf. ist weiterhin bes. geeignet zur Dest. eines Gemisches von

Ameisensäure u. W., von HF u. W. oder von Gemischen von Estern u. Alkoholen. (F. P. 903 487 vom 30/11. 1942, ausg. 5/10. 1945.) 808.5865

\* Shell Development Co., übert. von: Gino J. Pierotti und Clarence L. Dunn, *Extraktive Destillation*. Ein Gemisch aus 2 Komponenten A + B wird zusammen mit einem hochsd. Lösungsm. für A in einer Vorr. dest., in der Rektifikations- u. Extraktionszone scharf voneinander getrennt sind. Das Lösungsm. wird dem Gemisch zwischen den beiden Zonen zugesetzt. Dadurch wird der größte Teil der Dämpfe von A gelöst u. ein hauptsächlich aus B bestehendes Gemisch geht in die Rektifikationszone über. Die Lsg. von A wird in einer getrennten Vorr. vom Lösungsm. befreit u. dieses der Destillationsvorr. wieder zugeführt. (E. P. 563 122, ausg. 1/8. 1945.) 805.5865

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Vorrichtung zum Rektifizieren von Flüssigkeiten* in einer Plattenkolonne, welche eine Anzahl geneigter horizontaler, in kleinere Sektoren unterteilter Platten enthält, auf welche die zu rektifizierende Fl. in einer Mehrzahl von gleichmäßig abgemessenen Teilströmen verteilt wird. Die Fl. fließt über den verhältnismäßig klein bemessenen Plattensektor u. gelangt dann auf den darunter liegenden gleich groß bemessenen Plattensektor, so daß die Fl. immer in derselben bemessenen Teilstrommenge über die einzelnen Plattenetagen hinweggeleitet wird. — Dazu mehrere Zeichnungen. (F. P. 894 479 vom 7/5. 1943, ausg. 26/12. 1944. D. Prior. 7/5. 1942.) 808.5865

Solvay & Co., Belgien, *Krystallisationsverfahren*. Zur Erzielung gleichmäßiger Krystalle bei Fällungsreakt. in wss. Lsg. wird gleichzeitig mit den Lsgg., die die beiden Komponenten enthalten, ein Teil der Fl. dem Reaktionsgefäß zugeführt, die aus den vorangehenden Fällungen stammt. Durch Regelung der Menge desselben lassen sich Krystallform u. -größe weitgehend beeinflussen. Da hierdurch außerdem eine zu starke Übersättigung der Lsgg. vermieden wird, entstehen nur regelmäßig geformte Krystalle. Bei der Ausfällung von  $\text{SO}_4^{--}$  mit  $\text{Ba}^{++}$  setzt man z. B. einen Teil der Lsg. zu, die nach Abfiltrieren des  $\text{BaSO}_4$  zurückbleibt. Ausführliche Beschreibung der verwendeten Spezialapp., 7 Abbildungen. (F. P. 904 260 vom 13/5. 1944, ausg. 31/10. 1945. Belg. Prior. 31/7. 1943.) 805.5867

Manufactures de Produits Chimiques du Nord, Établissements Kuhlmann, S. A., Frankreich, *Transport von krystallhaltigen Lösungen*. Die Lsgg. werden von einem Gefäß ins andere gepumpt, jedoch so, daß der aus dem ersten Gefäß am Boden entnommene Krystallbrei mit einer größeren Menge gleichzeitig oben entnommener Mutterlauge verd. wird. Das Gemisch wird durch eine Dekantiervorr. geleitet, in der die großen Krystalle infolge ihrer Schwerkraft zu Boden sinken u. von dort in ein anderes Gefäß gelangen, während die Verdünnungsfl. u. die kleinen Krystalle in das erste Gefäß zurückgeführt werden. — Beschreibung der App., 1 Abbildung. (F. P. 914 276 vom 9/4. 1945, ausg. 3/10. 1946.) 805.5867

Jean Savary, Schweiz, *Verfahren und Vorrichtung zur Desorption und Rückgewinnung adsorbierter Dämpfe*. Dämpfe, die an einen festen Stoff adsorbiert sind, werden davon entfernt, indem man im Kreislauf ein erwärmtes Gas oder ein Gemisch aus erwärmtem Gas u. Dampf darüber leitet u. aus dem Kreislauf einen Teil der Gase u. Dämpfe abzweigt. Dieser Anteil wird dann von den mitgenommenen Dämpfen durch Abkühlung, Abkühlung + Kompression oder durch ein Lösungsm. befreit u. dann dem Kreislauf wieder zugeführt. Es kann auch so verfahren werden, daß dieser Anteil nicht wieder verwendet wird u. die Kreislaufgasmenge durch frisches Gas ergänzt wird. Dadurch, daß immer nur ein Teil des erwärmten Gases abgekühlt wird, soll eine bedeutende Wärmeersparnis eintreten. Ausführliche Beschreibung der App., 2 Abbildungen. (F. P. 898 161 vom 9/9. 1943, ausg. 12/5. 1945. Schwz. Prior. 30/5. 1942.) 805.5873

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: Igor Scriabine, Jean-Francoise Billan, Alfred-Félix-Sébastien Bellone und Maurice Gaillard), Frankreich (Seine), *Herstellung neuer Katalysatoren auf Ni-Basis*, die 0,5—3,5% Cr, bezogen auf Ni, enthalten u. sich bes. für die *Hydrierung von organ. Verbb.* eignen. Legierungen, die Ni, Al u. Cr enthalten, werden mit alkal. Mitteln behandelt. Die Legierungen werden z. B. in der Weise gewonnen, daß zunächst eine durch Aluminothermie gewonnene Al—Cr-Legierung aus Al u.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  hergestellt wird. Man kann das Cr auch in der Form von Chromeisen einführen; die Ggw. von Fe stört die Wirksamkeit des Katalysators nicht. — 310 g Al werden im Graphittiegel geschmolzen, die Schmelze von der Oxydschicht befreit, bei 1000° mit 197,5 Ni u. 4,3 Chromeisen (50%ig) versetzt, homogenisiert, die Legierung (61,1% Al; 35,4% Ni; 0,43% Cr) pulverisiert u. mit NaOH in bekannter Weise behandelt. — Die Katalysatoren ergeben höhere Ausbeuten in kürzerer Zeit, lassen in ihrer Wirksamkeit langsamer nach u. sind ausgiebiger. — Beispiel für die Hydrierung von *Adipin-*

säurenitril bei 15—20 at u. 65—67° zu Hexamethyldiamin (Dauer: ca. 1 Stde.; Ausbeute: ca. 92%). (F. P. 913 997 vom 20/11. 1944, ausg. 25/9. 1946.) 832.5895

\* N. N. Woroschow und D. A. Gurewitsch, *Aktivieren von Vanadiumpentoxydoxydationskatalysatoren*. Je feiner verteilt der V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Katalysator ist, um so größer ist seine Aktivität. Um den Dispersitätsgrad des Katalysators zu erhöhen, wird er zuerst mit einem Reduktionsmittel, z. B. H<sub>2</sub>, u. dann mit O<sub>2</sub> bei 400—450° behandelt. (Russ. P. 65 703, ausg. 1/1. 1946.) 813.5895

Donald P. Eckman, *Principles of Industrial Process Control*. New York: John Wiley & Sons. 1945. (237 S. m. 176 Fig.) § 3,50.

Maxim Newmark, *Dictionary of Science and Technology in English-French-German-Spanish*. New York: Philosophical Libr. 1943. (386 S.) § 6,—.

### III. Elektrotechnik.

Stanley Ruthberg, *Gasgefüllte Röhren mit kalter Kathode als Rauschquelle*. Vf. gibt einen kurzen Überblick über das Verh. von Glimmlicht-, Quecksilber- u. Coronaentladungsröhren als Ursache des Verstärker rauschens. Glimmlicht röhren unterscheiden sich in dieser Hinsicht nicht von Glühkathodenröhren u. ergaben Geräuschspektren von 0,05—5 MHz. Schwingungen u. Rauschcharakteristik werden von einem magnet. Feld senkrecht zur Richtung des Entladungsstromes in der Weise beeinflusst, daß die Amplituden verkleinert u. das Hochfrequenzrauschen verstärkt werden. Die Unterss. ergeben, daß Glimmlicht röhren den anderen untersuchten Röhren vorzuziehen sind. (Physic. Rev. [2] 70. 112. 1/15. 7. 1946.) 330.5988

S. A. Scherbatsky und R. E. Fearon, *Ein Voltmeter zur Messung sehr kleiner elektromotorischer Kräfte*. Es wird auf Verbesserungen hingewiesen, die durch Verwendung schwingender kapazitiver Stromwender („electrostatic generating voltmeters“) bei der Messung kleiner EKK. erzielt werden. Die Anordnung arbeitet mit angeschlossenem gegengekoppeltem Verstärker. Die derzeitige Empfindlichkeitsgrenze wird mit 10<sup>-19</sup> Amp angegeben. Besondere Vorteile ergeben sich für die stabile Messung von Ionisationsströmen. (Physic. Rev. [2] 70. 96. 1/15. 7. 1946.) 225.5990

T. M. C. Lance, *Die spektrale Empfindlichkeit von Photozellen*. An Hand von Diagrammen der spektralen Empfindlichkeit der bekanntesten älteren u. neueren Photozellen mit K-, Na-, Rb-, Sb-, Bi- u. Cs-Ag-Kathoden u. von Se-Sperrschichtzellen sowie der Durchlaßkurven gebräuchlicher Lichtfilter werden verschied. Anwendungsmöglichkeiten bei Tageslicht, Glühlampenlicht, UV- u. UR-Strahlung besprochen. Von chem. Interesse ist die Anwendung einer Photozellen-Filterkombination bestimmter enger Farbspektren zur Beobachtung des Farbumschlages bei Titrationsmessungen mit höherer Genauigkeit als bei reiner Augenbeobachtung. — 10 Diagramme. 1 Literaturstelle. (Electron Engng. 15. 501—04. 2/5. 1943. Cinema Television, Ltd.) 122.5990

\* Solvay Process Co., übert. von: Paul A. Keene, *Elektrolyse von Kaliumsalzen*. Lsgg. von K-Salzen, die möglichst frei von Erdalkali- u. Schwermetallsalzen sind, werden in einer Zelle mit einer Hg-Kathode elektrolysiert, wobei die Lsgg. wiederholt durchgeleitet werden. Vor dem jedesmaligen Einleiten wird ein kleiner Teil abgezweigt, ungereinigtes K-Salz zugesetzt, die Verunreinigungen entfernt u. dieser Anteil der Zelle wieder zugeführt. (Can. P. 431 538, ausg. 27/11. 1945.) 805.5957

\* General Electric Co., Ltd., übert. von: Douglas E. Jones, Charles E. Ransley, John W. Ryde und Stanley V. Williams, *Gleichrichterkrystalle*. Zur Herst. von Gleichrichtern für Oszillatoren verwendet man Si, das von allen üblichen Metallverunreinigungen befreit worden ist, u. setzt dann in genau abgemessenen Mengen Al- oder Be-Metall oder beide zusammen zu. Die atomaren Mengenverhältnisse von Al: Si sollen dabei 1: 400, die von Be: Si 1: 200 betragen. Die Komponenten werden im festen Zustande miteinander gemischt u. das Gemisch zusammengeschmolzen. (E. P. 577 181, ausg. 8/5. 1946.) 805.5963

\* British Thomson-Houston Co. Ltd., *Erzeugung einer leitenden Metallschicht auf keramischem Isoliermaterial*. Vor dem Brennen des keram. Formkörpers wird eine Glasur aufgebracht, welche einen Ausdehnungskoeff. von 3,9·10<sup>-6</sup> pro Grad besitzt u. welche 5—8% CaCO<sub>3</sub> enthält. Nach dem Trocknen werden die mit dem Metall zu überziehenden Stellen mit verd. HCl behandelt u. dabei aufgeraut. Danach wird der Formkörper gebrannt u. das Metall als Überzug aufgespritzt. (E. P. 560 171, ausg. 23/3. 1944.) 808.5977

\* W. T. Henley's Telegraph Works Co. Ltd., Harold A. Tunstall und Wm. F. O. Pollett, *Elektrische Isolierungen für Drähte und Kabel*. Die Drähte werden maschinell zwischen



2 Schichten eines Polyvinylharzes hindurchgeführt. Jede der beiden Schichten ist auf der dem Draht zugewandten Oberfläche mit einer Lage von einem Copolymerisat aus Vinylchlorid u. Vinylacetat bedeckt. Das Copolymerisat besitzt ein durchschnittliches Mol.-Gew. von 8000—15000 u. einen Acetatgeh. von 8—20%. (E. P. 576 111, ausg. 19/3. 1946.) 809.5977

\* Standard Telephone Laboratories, Inc., übert. von: Calvin S. Fuller, *Überzug für elektrische Leiter*. Ein elektr. Leiter wird mit einem Isoliermittel überzogen, indem man auf den Leiter einen dünnen Überzug aus einem verflüssigten Polyamid mit einem solchen Mol.-Gew. aufbringt, daß seine wahre Viskosität wenigstens 0,1 beträgt. Unmittelbar hierauf durchläuft der Leiter einen Ofen, in dem er in Luft auf 125—450° erhitzt wird. Die Verweilzeit im Ofen muß hinreichend sein, um die Farbe des Überzugs in ein ausgesprochenes Gelb zu verwandeln. Der Übergang in einen Farbton, der tiefer als ein Rötlich-Braun ist, muß vermieden werden. Das Polyamid wird in einen festen, biegsamen, nicht schmelzbaren Stoff übergeführt. (E. P. 557 875, ausg. 9/12. 1943.) 820.5979

\* General Electric Co., Ltd., übert. von: Sidney N. Noble, Harold P. Rooksby, Wm. G. S. Branson und Jack S. Herriott, *Elektroden für thermische Ionenerzeugung*. Ein Aktivator für Elektroden für die thermoelektr. Erzeugung von Ionen wird hergestellt, indem man BaCO<sub>3</sub> mit ThO<sub>2</sub> u. einem Bindemittel in Stabform zusammenpreßt u. dann in einer nicht oxydierenden Atmosphäre so lange u. so hoch erhitzt, daß Bar.um-Thoriumoxyd entsteht. (E. P. 577 599, ausg. 24/5. 1946.) 805.5983

\* Mond Nickel Co., Ltd., *Herstellung von Nickel-Anoden*. Ni-Anoden zur Herst. von Ni-Überzügen für dekorative Zwecke u. als Korrosionsschutz werden durch kathod. Erzeugung eines massiven Ni-Nd. gewonnen, der 0,005—0,5% S enthält. Hierzu verwendet man einen Elektrolyten, der mindestens ein wasserlös. Ni-Salz u. mindestens eine S-Verb. enthält, die an der Kathode H<sub>2</sub>S entwickelt. (E. P. 576 660, ausg. 12/4. 1946.) 805.5983

\* General Electric Co., Ltd., und Sidney H. Noble, *Oxydkathodenherstellung*. Der Kern der Elektronenemissionskathode wird mit einem Überzug versehen, der hauptsächlich aus dem Hydrat eines Erdalkalihydroxyds, z. B. Ba(OH)<sub>2</sub>·8 H<sub>2</sub>O, besteht. Der Kern wird hierzu in eine auf ca. 100° erhitzte Leg. des Hydroxyds in W. eingetaucht u. wieder herausgezogen u. abgekühlt. Dieses Verf. kann mehrere Male wiederholt werden, bis der Überzug die gewünschte Dicke erreicht hat. Der Überzug wird dann erhitzt, um das Hydroxyd in das Oxyd umzuwandeln. (E. P. 576 448, ausg. 4/4. 1946.) 806.5983

Herbert J. Reiss, *Principles of Electron Tubes*. New York: Mc Graw-Hill Book Co. 1941. (396 S. m. Fig.) § 3.50.

John F. Rider, *Inside the Vacuum Tube*. New York: John F. Rider Publisher, Inc. 1945. (407 S. m. Fig.) § 4.50.

#### IV. Wasser. Abwasser.

W. F. Gerrard, *Diskussionen über sparsames Heizen*. I. Mitt. *Die Zukunft der Kalk-Soda-Entkärung*. Eine beschleunigte Beseitigung der beim Kalk-Soda-Verf. verbleibenden restlichen Härte kann bei gewöhnlicher Temp. durch getrennte Fällung — zuerst mit einem Überschuß von 100 Teilen/1000000 über die theoret. Menge an Ca(OH)<sub>2</sub>, anschließende Filtration über Papierbrei u. Zugabe von NaHCO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — erreicht werden. (Chem. Age 52. 139—43. 10/2. 1945.) 116.6014

Otto Ornstein, *Experimentelle Beiträge zur oligodynamischen Wirkung mit besonderer Rücksicht auf die Wasserreinigung*. II. Mitt. (I. vgl. Acta pathol. microbiol. scand. 20. [1943.] 66.) AlCl<sub>3</sub> wirkt in dest. W. mäßig stark keimtötend, in hohen Verdünnungen u. schwach alkal. Leg. aber spezif. gegen Staphylokokken, weniger gegen Paratyphusbacillen. In Verdünnungen n/1000000 (entsprechend 0,09 mg/Liter Al) werden andere oligodynam. wirksame Stoffe wie NaCl, CuCl<sub>2</sub> gehemmt, dagegen treten in höchsten Verdünnungen bei alkal. Rk. additive Effekte auf. Al-Oxyd wirkt allein u. in Kombination mit CuCl<sub>2</sub> u. Cu(OH)<sub>2</sub> stark gegen Staphylokokken u. Subtilissporen; dabei ist die Reihenfolge der Zusätze für die Wrkg. entscheidend. Si (n/250 SiO<sub>2</sub> in n/100 NaOH) wirkt in höchsten Verdünnungen von n/100000 kräftig gegen vegetative Sporen. In Kombination mit Al u. Cu-Salzen u. -Hydroxyden treten bei  $\gamma$ -Werten additive Wrkgg. bei höheren Konzz. breite Hemmungen auf. (Acta pathol. microbiol. scand. 21. 815—32. 1944. Stockholm.) 230.6018

Otto Seifert, *Nomographische Ermittlung der zugehörigen und aggressiven Kohlensäure in natürlichen Wässern*. Erläuterung eines Nomogramms zur Berechnung der zugehörigen freien CO<sub>2</sub> nach der von WETTE vereinfachten Gleichung: Zugehörige CO<sub>2</sub> = (Methylorangealkalität in Graden)<sup>2</sup> × CaO-Geh. in Graden/80 u. zur graph. Ermittlung der kalkaggressiven CO<sub>2</sub>. (Gas- u. Wasserfach 87. 106—08. 4/8. 1944. Köpsen.) 230.6054

**Josef Halstrick**, *Verunreinigungen von Trinkwasser durch Mineralöle und experimentelle Versuche zu deren Nachweis mit Hilfe der Lumineszenzanalyse*. 1 Teil Mineralöl hinterläßt in 400000 Teilen W. noch einen wahrnehmbaren Geruch, während der Geschmack noch bei 1:250000 bemerkbar ist. Benzine sind leichter zu riechen als höher sd. KW-stoffe, aber schlechter zu schmecken. Nicht raffinierte Mineralöle unterscheiden sich von Kunstprodd. durch die braungelbe Lumineszenz. Überdeckt man die Eigenfluoreszenz des W. durch Zusatz alkal. Phenolphthaleinslg. u. bringt man die vorhandenen Ölteilchen durch etwas Essigsäure unter Erhaltung der alkal. Rk. u. Durchschütteln in Tröpfchen zur Aufnahme in den oberen Schichten, so können Petroleum u. Bzn. noch in 1 Teil auf 20000 Teile W. nachgewiesen werden. Beim Nachw. von Mineralölen kann die Empfindlichkeit verstärkt werden, so daß nicht raffinierte Mineralöle noch 1:500000, Maschinenöle noch 1:300000 bzw. gebraucht u. 1:190000 nachweisbar sind. Die Lumineszenzanalyse eignet sich somit zum Nachw. von höher sd. Mineralölen, erreicht aber bei Benzinpuren nicht die Geruchs- bzw. Geschmacksgrenze. (Arch. Hyg. Bakteriol. 128, 155—68. 20/10. 1942. Düsseldorf, Med. Akad., Hygien. Inst.) 230.6054

**Wesley S. Platner**, *Bestimmung des Schwefels in Schwefelverbindungen mit Benzidinhydrochlorid*. Es wird eine Arbeitsvorschrift gegeben für die Best. des in Wässern enthaltenen Gesamt-S, der in verschied. anorgan. Formen u. auch in organ. wie in Abwässern der Papierfabrikation vorliegen kann, durch Oxydation mit  $H_2O_2$ , dann Fällung mit Benzidin u. Titration des Benzidinsulfats. Aus pyrithaltigen Abwässern muß Fe, das über 0,0002% hinausgeht, vorher ausgefällt werden. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18, 334—35. Mai 1946. Columbia, Mo., Univ., Water Quality Labor., U. S. Fish and Wildlife Service.) 129.6068

\* **Filtrators Ltd. und Edward L. Streatfield**, *Weichmachen von Wasser*. Man leitet das zu enthärtende W. zusammen mit CaO oder mit CaO u.  $Na_2CO_3$  durch ein Gefäß, das kryst. Kerne enthält, u. dann durch eine Schicht von stabilisierendem Material, das zur Entfernung von freiem CaO u.  $CaCO_3$  dient. (E. P. 576 014, ausg. 14/3. 1946.) 809.6021

**Etablissements Emile Degrémont**, Frankreich, *Enthärten von Wasser*. Um das Ausfallen von Carbonaten aus bicarbonathaltigem W. zu verhüten, setzt man dem W. an Stelle von  $H_2SO_4$  oder HCl schwellige Säure zu. Die schwellige Säure gasförmig oder in wss. Lsg. zugegeben, wirkt im Überschuß viel weniger korrodierend als  $H_2SO_4$  oder HCl. Das nach der Behandlung im W. vorhandene Ca-Sulfat kann durch den O der im W. gelösten Luft ganz oder teilweise in Ca-Sulfat umgewandelt werden. (F. P. 901 995 vom 16/2. 1944, ausg. 14/8. 1945.) 813.6021

## V. Anorganische Industrie.

**L. I. Stremowski**, *Die Anreicherung des Schwefelerzes des Wodinsker Vorkommens*. Als Aufbereitungsverf. für ein S-Erz mit ca. 23% S untersucht Vf. die selektive Zerkleinerung, die elektrostat. Scheidung u. die Flotation. Durch letztere gelingt es, Konzentrate mit S-Gehh. bis zu 90% zu gewinnen. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсектофунгицидам им. Самойлова [Arb. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektofungicide] 1929. 176—84.) 185.6086

**L. I. Stremowski und N. W. Owtschininski**, *Die Anreicherung des Konglomeraterzes von Schor-Ssu*. Das Konglomeraterz besteht aus einem Gemisch von Gips, Calcit, Basaltgeröll, Trümmergestein usw., zementiert mit Kalkstein u. S. Das harte Geröll von verschied. Korngröße bereitet bei der Verarbeitung auf S Schwierigkeiten, die durch selektive Zerkleinerung auf ein zur Flotation geeignetes Feingut beseitigt werden können; hierzu wird statt der Trommelmühle ein Rüttelgerät verwendet. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсектофунгицидам им. Самойлова [Arb. wiss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektofungicide] 1939. 166—175.) 185.6086

**M. A. Brjuier und N. A. Ssemenenko**, *Physikalisch-chemische Grundlagen der Flotation der Phosphorite*. Die Benetzbarkeit von Mineralien u. Erzen steht in quantitativer Beziehung zur Flotierbarkeit. Beide werden in gleicher Weise durch chem. an den Träger fixierte adsorbierte Reagensschichten beeinflusst. Daher kann zur Prüfung von Flotationsreagenzien die schneller ausführbare Best. der Benetzbarkeitsisothermen angewandt werden. Von den derart untersuchten Sammlern für die Flotation von Phosphorit zeigen sich *Carbonsäuren* am wirksamsten, während *Torfteere* u. deren Destillationsprodd. die geringste Wrkg. aufweisen. Allg. wirken saure Sammler bei höherem  $pH$  der Trübe besser, wie bes. bei Acidol festgestellt wird. Im wesentlichen gilt dasselbe wie bei reinen Mineralien auch bei Erzen u. Gemischen. Vorwaschung mit NaCl- oder  $Na_2CO_3$ -Lsg. ist ein gutes Hilfsmittel zur Beseitigung lösl. Stoffe. (Труды Научного Института по Удо-

брениям и Инсектофунгицидам им. Самойлова [Арб. в.iss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektofungicide] 1939. 7—30.) 185.6102

**W. M. Widonow**, *Die Anreicherung der Phosphorite des Bogdanower Teiles des Aktju-binsker Vorkommens*. Aus dem untersuchten Phosphoritzerz mit 18% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird durch Flotation ein hochwertiges Konzentrat mit 25,5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. 3,4% R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewonnen (R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0,133). Durch Vorrösten wird der Reagensverbrauch auf  $\frac{1}{3}$  herabgesetzt, die Flotationsgeschwindigkeit 1,5fach gesteigert u. die Wirksamkeit der Feinmahlung auf das Doppelte verbessert. (Труды Научного Института по Удобрениям и Инсектофунгицидам им. Самойлова [Арб. в.iss. Ssamoilow-Inst. Düngemittel Insektofungicide] 1939. 132—144.) 185.6102

—, *Aluminiumoxyd aus Ton. Die Chemie des Ammoniumsulfatverfahrens*. Das den großen Löslichkeitskoeff. des Ammoniumalauns benutzende Verf. ist durch folgende Stufen gekennzeichnet: 1. Überführung des im Ton vorliegenden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Sulfat durch ein Backverf. mit Ammoniumsulfat oder Ammoniumhydrogensulfat. 2. Auslaugen von Al- u. NH<sub>4</sub>-Sulfat mit heißem W. 3. Krystallisation von Alaun. 4. Ausfällung von Al(OH)<sub>3</sub> durch das bei 1. abgegebene NH<sub>3</sub>. Die meisten im Ton vorkommenden Verunreinigungen bleiben beim Krystallisieren des Alauns in der Mutterlauge. (Metal Ind. [London] 65. 91. 11/8. 1944.) 116.6134

**Verein für Chemische und Metallurgische Produktion**, Tschechoslowakei, *Reinigung von Röstgasen für die Schwefelsäurefabrikation nach dem Kontaktverfahren*. Die Röstgase, die für das Kontaktverf. auf elektr. Wege von As befreit werden, trocknet man so weit, daß die mit den Spuren des darin enthaltenen SO<sub>3</sub> entstehende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mindestens eine Konz. von 90% hat, so daß die As-Entfernung in einer Fe-App. ausgeführt werden kann. Die Trocknung erfolgt, indem man das mineral. Rohmaterial oder die verwendete Luft in der üblichen Weise vortrocknet oder indem in die Röstkammern hochkonz., ungereinigte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in geringer Menge eingeblasen wird. Eine vollständige Trocknung der Röstkammergase darf nicht durchgeführt werden. (F. P. 913 218 vom 7/8. 1945, ausg. 2/9. 1946. D. Prior. 12/6. 1941.) 805.6089

**Metallgesellschaft, Akt.-Ges.**, Deutschland, *Konzentrierung von Schwefelsäure*. Aus 65%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird zunächst durch Erwärmen mit Fe-Abfällen Ferrosulfat hergestellt u. dieses durch Glühen in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SO<sub>2</sub> gespalten. SO<sub>2</sub> wird dann nach bekannten Verff. zur Herst. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet. Der Vorteil dieses Verf. über FeSO<sub>4</sub> soll darin bestehen, daß es einen um 130000 kcal geringeren Wärmeverbrauch erfordert als die direkte Konzentrierung der 65%ig. Säure zur Konz. von Oleum oder Monohydrat. (F. P. 900 743 vom 21/12. 1943, ausg. 6/7. 1945. D. Prior. 7/11. 1942.) 805.6089

**Dynamit Akt.-Ges.**, vormalig Alfred Nobel & Co., Deutschland, *Konzentrierung von verdünnter Schwefelsäure*. Die verd. Säure wird gleichzeitig mit Verbrennungsgasen in einen geschlossenen Raum aus säurefestem Material eingeführt, aber nicht wie bisher üblich im Gegenstrom, sondern in gleicher Richtung, u. mit den Gasen gemischt. Dann fallen die großen Tropfen nach kurzer Zeit zu Boden, die kleineren werden durch ein keram. Filter zurückgehalten, u. die mit den Gasen fortgeführten feinen Säurenebel läßt man durch verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> absorbieren. Beschreibung der App., 5 Abbildungen. (F. P. 898 023 vom 13/9. 1943, ausg. 9/4. 1945. D. Prior. 17/11. 1942.) 805.6089

**Metallgesellschaft, Akt.-Ges.**, Deutschland, *Konzentrierung von verdünnter Schwefelsäure*. Die verd. Säure wird auf Temp. unter 300° erhitzt u. in einem Reaktionsturm versprüht, in den gleichzeitig Luft der gleichen Temp. tangential in solcher Menge eingeleitet wird, daß das in der Säure enthaltene W. verdampft u. mit der Luft weggeführt wird. Die mitgerissene Säure wird in einem Turboseparator oder einer anderen Hilfsvorr. von dem Luft-Dampfgemisch getrennt. Das Verf. wird in einer dazu konstruierten Spezialapp. ausgeführt. (F. P. 901 089 vom 11/1. 1944, ausg. 17/7. 1945. D. Prior. 20/3. 1943.) 805.6089

**François Joseph Salsas und Marcel Jules Louis Delplace**, Frankreich (Seine), *Kombinierte Herstellung von konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure*. Man behandelt zunächst getrennt a) nitrose Gase, z. B. aus der NH<sub>3</sub>-Oxydation, indem man sie partiell in HNO<sub>3</sub> überführt u. diese absorbiert; b) SO<sub>2</sub>-haltige Röstgase aus Pyriten, Blenden, S usw., indem man SO<sub>2</sub> partiell in SO<sub>3</sub> überführt u. dieses absorbiert. Diese Rkk. werden, wenn das Optimum jeweils erreicht ist, angehalten; die gesamten Restgase, die teils N-Oxyde, teils SO<sub>2</sub> enthalten, werden in einer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Anlage unter minimalem Verlust an N-Oxyden auf Nitrosylschwefelsäure verarbeitet u. diese denitriert. Die nitrosen Gase werden durch Kühlung zu konz. HNO<sub>3</sub> kondensiert, die nichtkondensierten Anteile in die für die Überführung in verd. HNO<sub>3</sub> bestimmte Vorr. (I) geleitet. Die verd. HNO<sub>3</sub> wird in die De-



nitrierungsanlage (II) geschickt, hierdurch eingengt u. von nitrosen, nicht umgewandelten Gasen befreit, die wieder nach I geleitet werden. Nach II gelangt auch ein bessener Teil des bei der Herst. von  $H_2SO_4$  nicht umgewandelten  $SO_2$ , das dabei in  $H_2SO_4$  übergeht u. die Denitrierung erleichtert. — Die Herst. der  $HNO_3$  erfolgt in 3 Phasen: 1. die warmen nitrosen Gase ziehen durch die verd.  $HNO_3$  u. engen sie ein; 2. die Gase werden gekühlt, wobei unter Kondensation von W. eine sehr verd. Säure entsteht; 3. die nitrosen Gase werden in Ggw. von W. oxydiert u. geben eine sehr verd. Säure, die in der 1. Phase maximal konz. wird. Der Wärmeaustausch erfolgt mittels der Säure der 2. Phase u. gegebenenfalls einer mit ihr nicht mischbaren Flüssigkeit. Die Gase der 3. Phase werden in der  $H_2SO_4$ -Herst. verwendet. Diese kann auf der kontinuierlichen Bldg. u. Zers. von bas. Fe-Sulfat,  $SO_4FeOH$  (III), z. B. im Inneren des Röstofens, beruhen, wobei  $SO_2$  in den Zersetzungsraum einströmt u.  $SO_2$  u.  $H_2SO_4$  wegführt. III kann direkt mit dem S-Mineral gemischt u. durch Regulierung des Aschegeh. regeneriert werden. Nach Absorption von  $SO_2$  werden die schwefeligen Gase durch Wärmeaustausch mit  $SO_2$  u.  $SO_3$  wieder aufgeheizt. — Herst. von gewöhnlicher  $H_2SO_4$ : a) gleichzeitige Absorption von  $SO_2$  u. nitrosen Gasen in  $H_2SO_4$ ; b) Desorption der nitrosen Prodd., die in Gasphase reoxydiert werden können. — In den GLOVER-Turm führt man gleichzeitig verd.  $H_2SO_4$ , konz. u. denitrierte  $H_2SO_4$  u. Nitrosylschwefelsäure u. im Gegenstrom zu diesen 3 Säurearten  $SO_2$  ein. Am Grund des Turmes kann eine konz., von N-Oxyden freie Säure abgezogen werden. Der in den GAY-LUSSAC-Turm eingeführten Säure kann man einen bemessenen Anteil an sehr konz. Säure oder an Oleum zufügen. — Wiedergewinnung von Wärme durch geeignete Maßnahmen. — Vorrichtungen. (F. P. 911 236 vom 4.6. 1945, ausg. 2/7. 1946.) 832.6089

Chemische Werke Albert, Deutschland, *Herstellung von polymeren Alkalimetaphosphaten*. Wasserunlös., hochpolymere Alkalimetaphosphate, die auch unter dem Namen *Kurrol- u. Maddrellsalze* bekannt sind, können ohne Anwendung der bisher üblichen hohen Temp. von 600—660° erhalten werden, wenn man Phosphorsäureanhydrid zusammen mit Alkalisalzen von Säuren erhitzt, deren Anhydrid oder Anion flüchtig ist, u. die bei Anwendung von Salzgemischen so gewählt werden müssen, daß Anion u. Anhydrid sich nicht zu nichtflüchtigen Verbb. vereinigen können. Die Mengen werden so geregelt, daß das Verhältnis von Alkalioxyd:  $P_2O_5 = 1:1$  ist. Die Gemische werden nicht bis zum Schmelzen, sondern höchstens auf 100—180° erhitzt, da hierbei schon die Rk. eintritt. Man erhitzt z. B. 120 (Teile)  $KNO_3$  mit 100  $P_2O_5$  in einem Drehrohrofen langsam, bis Stickoxyde zu entweichen beginnen; die Temp. wird erst dann weiter gesteigert, wenn die Gasentw. nachläßt. Nach ihrer Beendigung erwärmt man noch 2—3 Stdn. auf 170° u. erhält nach Abkühlen 140 einer glasigen, in W. u. Hexametaphosphaten unlösl. Masse. (F. P. 904 971 vom 9/6. 1944, ausg. 21/11. 1945. D. Prior. 8/6. 1943.) 805.6103

\* Arthur P. Lowes, John Watson und Imperial Chemical Industries Ltd., *Herstellung von Arsenoxyd und Arsenwasserstoff*.  $As_2O_3$  wird durch Behandlung einer wss. Lsg. einer As-Verb. mit einem Alkalimetallamalgam unter solchen Bedingungen erhalten, daß die wss. Lsg. mindestens während des größeren Teils der Reaktionsdauer entweder stark sauer oder stark alkal. gehalten wird. Das suspendierte As wird von der wss. Fl. getrennt. Nach E. P. 572 408 wird  $AsH_3$  erhalten, indem man ein Alkalimetallamalgam mit einer wss. As enthaltenden Lsg. in Berührung bringt, die weder stark alkal., noch stark sauer ist. (E. PP. 572 407 u. 572 408, ausg. 8/10. 1945.) 802.6105

C. Conrady (Erfinder: Ernst Doetsch), Deutschland, *Herstellung von Graphit*. Bei der elektrotherm. Herst. von Graphit aus amorpher Kohle wird ein dichteres u. feiner kryst. Prod. erhalten, wenn die Kohle während der Erhitzung Ultraschallwellen ausgesetzt wird. Der so erzeugte Graphit ist bes. für Kontaktkohlen in Elektromotoren geeignet. (F. P. 895 786 vom 23.6. 1943, ausg. 2/2. 1945. D. Prior. 21/12. 1938.) 805.6109

René Wendling, Frankreich, *Herstellung von kristallisiertem Kohlenstoff*. Graphit wird in einen Autoklaven gefüllt u. dieser mit einer sogenannten Molekularpumpe auf ein Vakuum von 15000 mm evakuiert. Dann wird auf 3250° erhitzt. Gleichzeitig wird in einer an den Autoklaven angeschlossenen Druckkammer ein gegenüber C inertes Gas, z. B.  $N_2$  (oder Ar, Ne, He oder Gemische davon), auf mindestens 250 at komprimiert. Wenn der Graphit im Autoklaven vollständig geschmolzen ist, wird die Verb. zur Druckkammer geöffnet, so daß innerhalb von 2—3 Sek. ein Druckausgleich stattfindet. Der Druck im Autoklaven steigt dann infolge verschied. eintretender Rkk. auf etwa das Doppelte, gleichzeitig findet eine Krystallisation von C statt. Die benutzte Spezialapp. wird ausführlich beschrieben u. das Verf. rechner. erklärt. (F. P. 907 471 vom 20/2. 1942, ausg. 13/3. 1946.) 805.6109

\* Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Arthur P. Lowes und Robert L. G. Burnett, *Alkalimetallverbindungen*. Red. man eine wss. Alkalimetallpolysulfidlsg. mit einem

Überschuß an Alkalimetallamalgam, so erhält man eine Lsg. von Alkalimetallsulfid. Aus dieser Lsg. trennt man das teilweise zers. Amalgam ab, behandelt es mit W. u. erhält eine Alkalimetallhydroxydlösung. Es ist bes. vorteilhaft, das Verf. mit einem fl. Amalgam durchzuführen, das bei der Elektrolyse einer Alkalimetallchloridlsg. erhalten wird. Das bei der Herst. des Hydroxyds zurückgewonnene Hg wird bei der Elektrolyse zur Erzeugung weiteren Amalgams wiederverwendet. (E. P. 577 454, ausg. 20/5. 1946.) 813.6117

**Aktieselskabet Norsk Aluminium**, übert. von: Magne Hafstad und Dag Nickelsen. *Aufarbeitung von Calciumaluminat*. Die Extraktion des Ca-Aluminats mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsgg. kann bei Temp. bis zu  $40^\circ$ , statt wie bisher bei  $80^\circ$ , ausgeführt werden, wenn man den Lsgg. geringe Mengen von NaOH zusetzt. Zur Durchführung der Rk. ist dann keine weitere Wärmezuführung nötig, wenn die Lsg. mit  $30-40^\circ$  zugesetzt wird; die Reaktionswärme genügt zur Erhaltung dieser Temp., solange die Konz. an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf  $15-20$  g im Liter gehalten wird. Die Ausfällung des  $\text{Al}(\text{OH})_3$  mit  $\text{CO}_2$ -haltigen Gasen kann ebenfalls bei Temp. bis zu  $40^\circ$  erfolgen, wenn die Konz. an freier NaOH bei Beginn der Ausfällung  $0,8$  kg im cbm Lsg. beträgt, wobei unter freier NaOH die über die zur Bldg. von  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$  nötige Menge vorhandene NaOH verstanden werden soll. Außerdem entsteht dadurch ein leicht auswaschbarer u. filtrierbarer  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Niederschlag. (F. P. 900 623 vom 25/9. 1943, ausg. 4/7. 1945. Norw. Prior. 6/3. 1942.) 805.6135

## VI. Silicatechemie. Baustoffe.

**Poor & Co., V. St. A.**, *Unterschicht für Email auf Stahl*. Um hohe Temp. von über  $800^\circ$  zu vermeiden, die bei der Emaillierung den Stahl in seinen Eigg. verändern, wird vor der Emaillierung auf seiner Oberfläche elektrolyt. eine  $0,00125-0,000125$  mm dicke Schicht aus *Antimon, Arsen, Wismut, Cer, Lanthan* oder *Thorium* aufgetragen. Bei der nachfolgenden Emaillierung brauchen dann zur Erzielung einer genügenden Haftfestigkeit nur noch Temp. von  $600-780^\circ$  angewandt zu werden. Der Elektrolyt zur Herst. einer Schicht hat z. B. folgende Zus.:  $4,5$  Liter techn. HCl von  $18^\circ$  Bé,  $168$  g  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $56$  g  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $14$  g metall. Se u.  $0,1\%$  des Gewichts der Lsg. Laurylsulfat. Der Stahl wird in diesem Bad als Kathode mit einem asymm. Wechselstrom von  $3,2$  V Spannung behandelt, dem ein Gleichstrom von  $2,4$  V überlagert ist (Schaltschema). Die Stromdichte soll  $1$  Amp/qdm betragen, die Einwirkungsdauer  $8-15$  Sek., die Menge des Nd. ist dann  $0,2$  mg auf  $1$  qdm. Die eigentliche Emaillierung erfolgt in der üblichen Weise, jedoch bei höchstens  $780^\circ$ . (F. P. 912 698 vom 24/7. 1945, ausg. 16/8. 1946. A. Prior. 27/9. 1944.) 805.6175

**Léon Franck, Belgien**, *Direkte Auftragung von weißem oder farbigem Email auf Blech ohne Verwendung von Grundemail*. Das Blech wird geölt, gebeizt, neutralisiert u. in ein Bad von Co- u./oder Ni-Salzen in der Kälte oder Wärme eingetaucht, das beim Schmelzen des Emails eine zusammenhängende Schicht liefert. Ein Zusatz von Borax kann vorteilhaft sein. — Z. B. wird ein vorbehandeltes Blech in ein  $100^\circ$  heißes, aus  $2,5\%$  geschmolzenem Ni-Chlorid,  $2,5\%$  Co-Sulfat u.  $1,2\%$  Borax in  $100$  Teilen W. bestehendes Bad  $5-10$  Min. eingetaucht u. getrocknet. Es ist dann zur Aufnahme der ersten Schicht an weißem oder farbigem Email bereit. (F. P. 911 857 vom 28/6. 1945, ausg. 23/7. 1946. Belg. Prior. 20.1. 1944.) 832.6175

**Norton Co., V. St. A.**, *Herstellung kristallisierter Tonerde*. Sehr reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , frei von Fe,  $\text{SiO}_2$ , u.  $\text{TiO}_2$ , aber mit  $0,2-1,0\%$   $\text{Na}_2\text{O}$  u. mindestens  $98\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das z. B. nach dem Verf. von BAYER hergestellt sein kann, wird in Pulverform, zweckmäßig in einem elektr. Lichtbogenofen, geschmolzen u. in Kokillen gegossen. Beim Abkühlen bilden sich Kristalle, die gleichmäßig von außen nach innen wachsen. Der Geh. an gebildetem Na-Aluminat beträgt nicht mehr als  $6\%$  u. verteilt sich gleichmäßig, ebenso wie die Poren, zwischen den einzelnen Kristallen. Die Zerkleinerung der erkaltenen M. ist sehr leicht. Man erhält größere Kristallkörner als bisher, die für die Herst. von *Schleifmitteln* bes. geeignet sind. Zeichnungen u. Schaubilder. (F. P. 913 701 vom 3/6. 1946, ausg. 18/9. 1946. A. Prior. 8/5. 1944.) 802.6191

\* **Norton Grinding Wheel Co.**, *Schleifscheibe*. Die Herst. von Schleifscheiben erfolgt aus nassen Schleifkörnern unter Verwendung eines körneranfeuchtenden u. harzhärtenden Mittels aus Glycerintrichloracetat (I) oder Trioxymethylpropantrichloracetat (II). Ein prim. aromat. Amin- $\text{CH}_2\text{O}$ -Harz wird dazugemischt. Die Gesamtmischung wird geformt u. erhitzt, um das Harz zu härten u. die Schleifkörner zu binden. Außer Schleifscheiben können auch andere geformte Gegenstände durch Heißbehandlung des prim. aromat. Amin- $\text{CH}_2\text{O}$ -Harzes u. I oder II hergestellt werden. (E. PP. 577 020 u. 577 021, ausg. 1/5. 1946.) 800.6191

\* **Gareo Products**, übert. von: Arthur H. Stevens, *Herstellung einer gleichmäßigen Glasmasse* durch inniges Vermischen von fein verteiltem, Al enthaltendem Material u.  $\text{SiO}_2$ .

die in mehr oder weniger fl. Zustand in Alkalimetallflüssen suspendiert sind. Man läßt die M. absetzen, um die aluminiumhaltigen Teilchen mit dem anderen Glasmaterial zu binden. (E. P. 576 579, ausg. 10/4. 1946.) 800.6211

**Indufina, Industriebeteiligungs- & Finanzierungs-G. m. b. H.**, Deutschland, *Erhöhung der Quellfähigkeit von Bentoniten*. Die Wasserabsorption von sizilian. Bentoniten, die nicht in der üblichen Weise durch Zusatz von Alkalisalzen verbessert werden kann, wird durch Behandlung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bedeutend erhöht. — Ein *Ainabentonit*, der z. B. folgende Zus. hat: 66,79%  $\text{SiO}_2$ , 11,94%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,84%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1,75%  $\text{CaO}$ , 1,65%  $\text{MgO}$ , 1,91% Gesamtkali u. 13,61% W., wird fein pulverisiert u. in mindestens der 4fachen Menge W. suspendiert. Dann mischt man so viel Kalkmilch hinzu, daß ihr Geh. an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  1% des Bentonitgewichts beträgt. Es kann dazu auch eine  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Suspension verwendet oder so verfahren werden, daß man Bentonit u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  trocken miteinander mischt u. dann gemeinsam in W. verrührt. (F. P. 900 998 vom 6/1. 1944, ausg. 13/7. 1945. D. Prior. 11/6. 1941.) 805.6221

**National Oil Products Co.**, übert. von: **Laurence R. Sherman**, Glens Falls, N. Y., und **Charles R. Bartels**, South Orange, N. J., V. St. A., *Vergrößerung der Flüssigkeit bei geringerem Wasserzusatz von Mineralschlämmen zur Herstellung von Zementklinker*. Beim Naßverf. der Zementherst. ist es wünschenswert, daß die im Brennofen zu Zementklinkern zu brennenden Rohstoffschlämme eine möglichst geringe Menge W. aufweisen, damit die erforderliche Verdampfung des W. auf ein Mindestmaß red. wird. Bei Verwendung geringer Wassermengen muß aber die Viscosität trotzdem so sein, daß der Schlamm mit Pumpen usw. befördert werden kann. Zur Verbesserung der Fließbarkeit des Schlammes bei geringerem Wasserzusatz werden ihm Metallsalze der Ligninsulfonsäure, eine hochsulfonierte Fettsäure, eine sulfonierte Kresolverb. oder das Sulfonierungsprod. eines ihrer Deriv. oder ein Gerbextrakt beigegeben, wodurch eine dispergierende Wrkg. auf die Teilchen des Schlammes ausgeübt wird. Ein guter Erfolg wird mit der bei der Papierherst. anfallenden Sulfitlauge erzielt. Sie enthält beträchtliche Mengen Calciumligninsulfonate oder andere Metallsalze der Ligninsulfonsäure. Zur Feststellung der Wirksamkeit des zugefügten Dispergiermittels werden 7 Proben von Schlamm hergestellt. Die Normalstandardprobe ohne Zusatzmittel wird aus 800 g trockenem Mineralschlamm u. soviel W. hergestellt, daß eine Viscosität von 352 Sek. mittels der Pipettenmeth. erreicht wird. Proben 1—6 erhalten Beigaben von 0,05 (%), 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 u. 0,5 Sulfitlauge zum Wasser. Alle Proben werden auf die gleiche Viscosität wie die Standardprobe eingestellt. Dabei ergibt sich, während die letztere ca. 33% W. enthält, für die Proben 1—6 ein Wassergeh. von 32,8 (%), 32,0, 30,6, 29,8, 29,0 u. 28,6 Wasser. Zur Erzielung des gleichen Viscositätszustandes der Mineralschlämme für die Zementherst. mit ca. 30—40% W., in dem die Rohstoffmasse pumpbar ist, wird bei Zugabe von Sulfitlauge nur ein Zusatz von 10—15% W. benötigt. (A. P. 2 390 225 vom 12/7. 1941, ausg. 4/12. 1945.) 800.6237

**Fritz Bernheim, Richard Esdaille Pickstone** und **Charles Antony Guy Colmore**, England. *Verfahren und Vorrichtung für die Herstellung von Platten oder Folien aus faserigen Pasten*. Die Prodd. werden Stück für Stück aus einer Anzahl miteinander verbundener u. durch sukzessive Anwendung von Druck auf die Paste in situ hergestellter Abschnitte erzeugt. Man bedient sich dabei einer Formvorr., deren Höhe der gewünschten Dicke der Folie entspricht u. deren Querdimensionen für den Aufbau der Folien ausreichen; die horizontale Breite der Form soll der Breite der Folie entsprechen, die horizontale Länge etwas größer als die der Folie sein. Die Prodd. zeichnen sich durch weitgehend in einer Richtung, nämlich senkrecht zur Oberfläche orientierte mechan. Eigg. aus u. werden hauptsächlich als *Bauelemente für hohe Beanspruchung* verwendet. — Zeichnungen. (F. P. 916 666 vom 30/10. 1945, ausg. 12/12. 1946. E. Prior. 1/11. 1944.) 832.6237

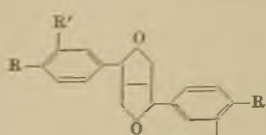
## VII. Agrikulturrechemie. Schädlingsbekämpfung.

**H. L. Haller, E. R. McGovern, L. D. Goodhue** und **W. N. Sullivan**, *Die synergistische Wirkung von Sesamin auf Pyrethruminsekticide*. Die Beobachtung von EAGLESON (A. P. 2 202 145; C. 1940. II. 3251), daß Sesamöl synergist. oder aktivierend auf die Toxizität von Pyrethrin oder Rotenon enthaltenden Insekticiden wirkt, wird bestätigt. Sesamöl, das allein unwirksam ist, wird durch Molekulardest. in 4 Fraktionen zerlegt u. jede Fraktion nach Kombination mit Pyrethruminsekticid in gereinigtem Kerosin gegen Stubenfliegen getestet. Die stärkste Wrkg. zeigen die beiden ersten Fraktionen, aus denen *Sesamin* isoliert werden kann. Dieses selbst, aber auch der vom Sesamin befreite nichtkryst. Rückstand, ist in Verb. mit Pyrethrin in Kerosin—Aceton wirksam. (J. org. Chemistry 7. 183—84. März 1942. Washington, Dep. of Agric., Bur. of Entomol. and Plant Quarantine.) 169.6312



H. L. Haller, F. B. LaForge und W. N. Sullivan, *Mit Sesamin verwandte Verbindungen: ihre Struktur und ihre synergistische Wirkung auf Pyrethruminsekticide.* (Vgl. vorst. Ref.)

Die mit Sesamin (I) stereoisomeren Naturstoffe Isoseseamin u. Asarinin zeigen quantitativ denselben synergist. Effekt auf die Wrkg. von Pyrethruminsekticiden gegenüber Stubenfliegen wie I; Pinosesinol (II), Dimethyläther u. Diacetylverb. von II besitzen hingegen nur schwache Aktivität, so daß für die synergist. Wrkg. nur die Natur der Substituenten an den Benzolkernen bestimmend zu sein scheint. Piperonal u. Safrol sind unwirksam. (J. org. Chemistry 7. 185—188. März 1942.)



I (R + R' = CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

II R = OH; R' = OCH<sub>3</sub>

169.6312

\* Imperial Chemical Industries of Australia and New Zealand Ltd., *Stickstoffdünger.* NH<sub>3</sub> wird mit einem oder mehreren Schwefelchloriden zur Rk. gebracht u. das Reaktionsprod. mit W. in Ggw. eines organ. Lösungsm. behandelt, das schwerer als W. u. nicht damit mischbar ist, z. B. CCl<sub>4</sub>. Das letztere wird dann vom W. getrennt u. durch Abdampfen daraus ein Schwefelnitrid gewonnen, das frei von NH<sub>4</sub>Cl ist u. nur Spuren von S enthält. (Aust. P. 115 492, ausg. 23/7. 1942.)

805.6285

Henri Dupuys, Frankreich, *Herstellung von Calciumcyanamid.* Das Verf. besteht in einer Kombination der endothermen Rk. zwischen Ca u. C zur Bldg. von CaC<sub>2</sub> u. der exothermen Cyanamidbildung. Hierzu wird eine Suspension von feinpulverigem C u. CaO oder CaCO<sub>3</sub> in einen Reaktionsraum in Form eines Hochtemperaturgasgenerators eingeführt u. die Temp. bis zur Einleitung der Rk. gesteigert. Die Asche hat dann einen hohen Geh. an Cyanamid u. die Verbrennungsgase einen solchen an CO, so daß sie noch für Heizzwecke verwendet werden können. (F. P. 898 461 vom 17/5. 1943, ausg. 24/4. 1945.)

805.6285

\* Geo L. Cloke, *Kalkdünger.* Ein Dünger für sehr stark saure Böden wird hergestellt, indem man natürliches CaCO<sub>3</sub> mit 5—25% seines Gewichts an CaO mischt, so daß mindestens ein Teil des letzteren zu Ca(OH)<sub>2</sub> hydratisiert wird. (E. P. 577 117, ausg. 6/5. 1946.)

805.6289

Soc. de Produits Chimiques et Engrais d'AUBY, Frankreich, *Herstellung von Mischdünger.* Die Umsetzung von KCl mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird bei nur mäßiger Temp. u. mit mäßig conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausgeführt, so daß nicht neutrales K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sondern stark sauer reagierendes KHSO<sub>4</sub> entsteht. Dann wird dessen Acidität mit einer Base neutralisiert, die für Düngewecke verwendbar ist, z. B. NH<sub>3</sub>, CaO oder Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Beide Rkk. können miteinander vereinigt werden, ohne das KHSO<sub>4</sub> zu isolieren. Man mischt z. B. 100 kg KCl (mit 51,7% K<sub>2</sub>O) mit 213 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 58,5° Bé u. erwärmt auf 90°. Wenn die Bldg. von KHSO<sub>4</sub> noch nicht ganz beendet ist, werden 30 Liter W. zugegeben u. dann 167 kg Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Die pastenartige M. wird dann in einen kühlen Raum gestellt, da die Temp. ziemlich stark ansteigt. Nach ca. 6 Stdn. ist die Rk. beendet, deren Fortschreiten man durch regelmäßige pH-Messungen verfolgt. Nach Trocknung hat das Endprod. folgende Zus.: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 13,55%, K<sub>2</sub>O 14,05%, Cl 1,55%. Acidität: 2,80% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (F. P. 908 640 vom 3/8. 1944, ausg. 15/4. 1946.)

805.6291

\* S. A. Rumanica, *Düngermischung.* Zur Bodenverbesserung wird ein Gemisch aus Harnstoff, Torf oder feinpulverisierter Braunkohle oder Humus u. CaCO<sub>3</sub> benutzt. Eine erfindungsgemäße Mischung besteht z. B. aus 70% Torf, 20% Harnstoff u. 10% CaCO<sub>3</sub>. (It. P. 412 735, ausg. 16/2. 1946.)

805.6291

Union Française und Compagnies Régionales Réunis de Fabriques d'Engrais et de Produits Chimiques, Frankreich, *Herstellung von Volldünger.* Aus Calciumcyanamid (I) u. Phosphaten (II) kann ein granulierter Volldünger gewonnen werden, ohne daß unerwünschte Rkk. zwischen I u. II u. eine Polymerisation von I zu Dicyandiamid eintreten, wenn man I in dem Gemisch zu Harnstoff umsetzt. Hierzu setzt man dem Gemisch von I + II zunächst so viel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu, daß das in I stets in großer Menge vorhandene CaO genau neutralisiert wird. Dann wird Cyanamid entweder durch Zugabe freier H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in Freiheit gesetzt oder, indem man von vornherein mit einem Gemisch von sauren II arbeitet. Die Menge der zuzusetzenden H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> soll 1/5 derjenigen betragen, die nötig ist, um den Harnstoff in ein Phosphat von der Formel CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> umzuwandeln, der Rest des Harnstoffs wird durch das bei der prim. Rk. (s. o.) gebildete CaSO<sub>4</sub> in eine Komplexverb. von der Formel CaSO<sub>4</sub>·5 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> umgewandelt, die nicht hygroskop. ist. Zum Schluß wird noch so viel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben, daß die bei den vorhergehenden Rkk. entstandenen Di- u. Tricalcium-II umgesetzt werden u. ein neutrales Endprod. entsteht. An sonstigen Nebenprodd. bildet sich bei diesen Rkk. nur etwas Melamin, Melanursäure

u. ähnliche Verbb., jedoch kein Dicyandiamid, da die Reaktionstemp. hierfür nicht hoch genug sind. Diese können dafür ausgenutzt werden, stark wasserhaltige Ausgangsprödd. oder Zusätze wie Torf mit bis zu 30% W. zu verwenden, wobei man trotzdem ein trockenes granuliertes Endprod. erhält. Der Zusatz von K-Salzen u. organ. Stoffen erfolgt deshalb vor oder mit der  $H_2SO_4$  (mit Ausnahme von KCl, da sonst HCl abgespalten wird). Beispiel: Man mischt Ca-Cyanamid mit 22% Gesamt-N, Superphosphat mit 16% citronensäurelös.  $P_2O_5$  u. KCl mit 48% K u.  $H_2SO_4$  zur Neutralisierung. Das Endprod. enthält dann 4% Gesamt-N, 4% K u. 11%  $P_2O_5$ . (F. P. 897 743 vom 1/9. 1943, ausg. 29/3. 1945.) 805.6291

**René Pelletan**, Frankreich, *Bodenverbesserung durch Kalk*. Der Kalk wird dem Boden in Form einer gesätt. Lsg. von  $Ca(OH)_2$  in W. (nicht Kalkmilch) zugeleitet, die 1,3 g  $Ca(OH)_2$  im Liter enthält. Diese Lsg. wird hergestellt, indem man das W. durch einen Behälter leitet, der eine Schicht gelöschten Kalk enthält. Dabei wird kräftig gerührt u. das abfließende W. außerdem filtriert, so daß es nur gelöstes u. nicht auch suspendiertes Kalk enthält. (F. P. 893 730 vom 5/5. 1943, ausg. 24/10. 1944.) 805.6303

**Carbonisation et Charbons Actifs, S. A.**, Frankreich, *Fein verteilter Schwefel für die Schädlingsbekämpfung*. Der nach dem Verf. des Hauptpatents als Träger für den feinverteilten S benutzte Bentonit wird durch weniger quellfähige Stoffe, wie *Subbentonit*, *Sepidit*, *Diatomit* u. *Kaolin*, ersetzt. Die Stoffe sollen einen geringen Geh. an Ca u. einen  $pH$ -Wert höher als 5 besitzen. Wenn der S in Form einer Emulsion angewandt werden soll, so ersetzt man nur einen Teil des Bentonits durch die obengenannten Stoffe u. gibt gegebenenfalls noch Emulgatoren zu. (F. P. 53 649 vom 29/1. 1945, ausg. 21/6. 1946. Zus. zu F. P. 903 319.) 805.6313

**Francis E. Hauce**, Honolulu, Hawaii, *Unkrautvertilgungsmittel*. Die üblichen Unkrautbekämpfungsmittel, wie Arsenite, Chlorate, Phosphate,  $H_2SO_4$  u. KW-stoff-Deriv., werden durch Zugabe von wasserlös. Salzen von Polychlorphenolen, z. B. von *Tri-, Tetra- oder Pentachlorphenol*, so aktiviert, daß nur ca.  $\frac{1}{3}$  der sonst angewandten Mengen der erstgenannten Verbb. nötig ist, um die gleiche Wrkg. zu erzielen wie mit den Zusätzen. Eine Lsg., die z. B. 2 (Teile) As (als  $As_2O_3$ ), 3  $NaClO_3$  u. 0,2 NaOH enthält, zeigt mit einem Zusatz von 3 lbs. *Na-Pentachlorphenol* auf 100 gal. dieselbe Wrkg. wie eine solche, die 100 lbs.  $NaClO_3$  oder 12,5 lbs. Na-Arsenat in 100 W. enthält. (A. P. 2 370 349 vom 27/2. 1945, ausg. 27/2. 1945.) 805.6313

**Wisconsin Alumni Research Foundation**, übert. von: **Thomas C. Allen** und **Herbert H. Harris**. Madison, Wisc., V. St. A., *Fliegenbekämpfungsmittel*. *Sabadilla*saat wird in Pulverform oder gelöst in Kerosin oder einem anderen KW-stoff zur Verstärkung ihrer Giftwrkg. ca. 1 Stde. auf  $150^\circ$ , jedoch nicht höher erhitzt. Sie ist dann in Pulver- oder Extraktform zur Verteilung von Fliegen geeignet, wobei die Konz. beliebig gewählt werden kann. Das Verf. ist bes. zur Verarbeitung der von Natur aus wenig giftigen mittelamerikan. *Sabadilla*arten, wie *Schoenocaulon officinale* u. *Sch. Drummondii*, geeignet. (A. P. 2 390 911 vom 3/8. 1942, ausg. 11/12. 1945.) 805.6313

**Imperial Chemical Industries, Ltd.**, Großbritannien, *Insektenschutzmittel*. Poröse Stoffe, wie Holz, Papier, Textil- u. Pflanzenfasergewebe, können gegen Angriffe von Termiten geschützt werden, wenn man sie mit Lsgg. von *Benzolhexachlorid* (I) trinkt u. das Lösungsm. verdampft, so daß in dem behandelten Material 0,05—1% seines Gewichts an I zurückbleiben. Als Lösungsm. verwendet man leichtflüchtige Stoffe, wie Chlf., Methylenchlorid, Trichloräthylen, Bzl., Toluol, Xylol, A., Methanol usw. u. stellt die Lsgg. aus rohem I her, das mindestens 8—12%  $\gamma$ -I enthält. Zur Imprägnierung von Gegenständen des täglichen Gebrauchs verwendet man ein I, das z. B. nach den Verf. der E. PP. 586 434, 586 464 u. 586 468 (C. 1948. I. 940) geruchlos gemacht worden ist. (F. P. 915 148 vom 28/9. 1945, ausg. 28/10. 1946. E. Priorr. 5/5. 1944 u. 4/5. 1945.) 805.6313

**U. S. of America, Secretary of War**, übert. von: **Curtis R. Richter**, Baltimore, Md., V. St. A., *Gifte zur Bekämpfung von Nagetieren*. Zur Herst. von Giftweizen u. ähnlichen Giftködern zur Vernichtung von Nagetieren sind N-Monoarylthioharnstoffe von der allg. Formel  $RR'NCSNH_2$  bes. geeignet. Hierin bedeutet R ein H-Atom oder eine aliphat. Gruppe mit höchstens 6 C-Atomen u. R' eine aromat. Gruppe, die mindestens ein Mol.-Gew. von 100 hat, so daß das Mol.-Gew. der Verb. mindestens 175 beträgt. Es können z. B. verwendet werden: *N*-(1 (oder 2)-Naphthyl)-thioharnstoff („Antu“), *N*-(2-Biphenyl)-thioharnstoff, *N*-(4-Biphenyl)-thioharnstoff, *N*-(Phenyl)-, *N*-(o-Tolyl)- u. *N*-(2,5-Dichlorphenyl)-thioharnstoff. Die letale Dosis für Ratten beträgt 2—4 mg. Man stellt daraus Giftköder oder Suspensionen in W. her, die z. B. 90% Mehl, 9% Melasse u. 1% Antu enthalten. Die Herst. der Verbb. erfolgt nach MEYER-JACOBSEN, Lehrbuch der organ. Chemie II, 1, S. 200. (A. P. 2 390 848 vom 31/12. 1943, ausg. 11/12. 1945.) 805.6313

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Brostrup Müller, *Frischungserze für Stahlöfen*. Vf. gibt eine Übersicht über die metallurg. Grundlagen für die Beurteilung der techn. u. wirtschaftlichen Brauchbarkeit von Frischungserzen, die möglichst wenig  $\text{SiO}_2$  u. möglichst viel  $\text{FeO}$  enthalten müssen, im übrigen aber der Zus. der Schlacke anzupassen sind. (Tidsskr. Kjem. Bergves. Metallurgi 4. 46—47. Mai 1944.) 185.6408

A. Ss. Cheinman, *Der Molekülzustand von Siemens-Martin-Schlacken und die Verteilung von Sauerstoff und Schwefel im System Schlacke-Metall*. Vf. gibt einen Literaturüberblick über die Verteilung von  $\text{FeO}$  u.  $\text{FeS}$  im Syst. Schlacke-Metall mit u. ohne Berücksichtigung der Dissoziation u. über die physikal. Methoden der Schlackenuntersuchung. Die Berechnung des Prod.  $\gamma V \eta$  für die Schmelzen  $\text{FeO-CaO-SiO}_2$  ( $\gamma$  spezif. elektr. Leitfähigkeit,  $V$  Molvol. der Schmelze,  $\eta$  Viscosität) läßt erkennen, daß in solchen Schmelzen nichtleitendes („nichtdissoziiertes“)  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  u. völlig dissoziierter Fayalit,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , vorliegen; infolge der Dissoziation des Fayalits entstehen komplexe Ionen aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern. Die Analyse der thermodynam. Daten u. der physikal. Untersuchungsergebnisse zeigt, daß sowohl die Theorie der undissoziierten Oxyde als auch die Theorie der vollständigen Dissoziation zu Fehlern führt. Es wird der Zustand der einzelnen Bestandteile der Schmelze  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$  untersucht. Die aus den Verhältnissen bei wss. Lsgg. schwacher Elektrolyte entwickelte Dissoziationsauffassung ist auf Gemische geschmolzener typ. Salze nicht übertragbar; bei diesen nimmt die elektr. Leitfähigkeit nicht durch Bldg. undissoziierter Verb. mit homöopolarer Bindung ab, sondern durch Änderung der Struktur der Schmelze, d. h. der Koordinationszahlen der Ionen unter Beibehaltung der Ionenbindung. So stellt eine Silicatschmelze, die „undissoziiertes“  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  enthält, zwar eine n. Ionenschmelze dar, aber die  $\text{Ca}^{++}$ -Ionen u. die äquivalente Menge der  $\text{SiO}_4^{--}$ -Ionen erleiden keine Verschiebung unter dem Einfl. eines elektr. Feldes. Wenn man eine Schmelze von bas. Schlacken als Gemisch völlig dissoziierter Oxyde mit „undissoziiertem“  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  u.  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  bei der Berechnung der Verteilungskonstanten für  $\text{FeO}$  u.  $\text{FeS}$  zugrunde legt, erhält man Formeln, die bei  $\text{SiO}_2$ -Gehh. bis zu 30—35% befriedigende Werte liefern. (Известия Академии Наук СССР. Отделение Технических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. techn.] 1946. 1439—58. Allunions-wiss. Forsch.-Inst. für mineral. Rohstoffe.) 185.6406

Alfons Evers und Eugen Piwowarsky, *Das Glühen von Stahlguß*. Vollkommen umgewandeltes Gefüge u. gute mechan. Eigg. wurden bei Glühungen nahe unter u. kurz über der GOS-Linie bei angepaßter Glühdauer erreicht. Die Notwendigkeit einer ganz bestimmten Glühtemp. zur Erreichung von Höchstwerten der Kerbschlagzähigkeit konnte nicht nachgewiesen werden. Dehnung u. Einschnürung zeigten im allg. bei oder wenig über GOS bessere Werte. Entscheidend ist immer die richtige Einstellung von Glühtemp. u. -zeit. Cr oder Cr u. Mo in geringen Gehh. bewirkten nur bei BESSEMER-Schmelzen eine eindeutige Verbesserung der Kerbschlagzähigkeit u. der Festigkeitswerte. Der Unterschied im Gefüge nach Luftabkühlung u. nach Ofenabkühlung wird dargelegt. Bei Ofenabkühlung waren Kerbschlagzähigkeit, Streckgrenze u. Festigkeit niedriger; bzgl. Dehnung u. Einschnürung wurde keine Überlegenheit einer der beiden Abkühlungsarten gefunden. (Arch. Eisenhüttenwes. 17. 35—42. Juli/Aug. 1943. Aachen, TH, Gießerei-Inst.) 112.6408

H. Staudinger, *Biegewechselstabilität einsetzungshärteter und nitrierter Stähle mit Schleifrisen*. Nach Erörterung der Ursachen für das Entstehen von Schleifrisen u. Schleifbrand werden Biegewechselvers. an geschliffenen Flachproben nach verschied. Einsatzverf. (verschied. Einsatzpulver, Einsatztemp., Kohlungszeiten u. Wärmenachbehandlungen) nach einem Nitrieren u. nach einem Vergüten ohne Einsetzen u. ohne Nitrieren besprochen. Untersucht wurden Einsatzstähle mit 0,17 (%) C, 0,92 Mn, < 0,35 Si, 1,35 Cr u. 0,25 Mo bzw. mit 0,18 C, 1,34 Mn, < 0,35 Si u. 1,06 Cr, Nitrierstähle mit 0,25 C, 0,62 Mn, < 0,35 Si, 2,60 Cr, 0,23 Mo u. 0,19 V bzw. mit 0,29 C, 0,64 Mn, 0,18 Si, 2,61 Cr u. 0,26 V u. ein Vergütungsstahl gleicher Zus. wie der letztgenannte Stahl. Die Dauerfestigkeit bei den etwa 0,5 mm tief einsetzungshärteten Stählen mit etwa 60—62 ROCKWELL-C-Oberflächenhärte wird durch Schleifrisse um etwa  $\frac{2}{3}$  u. bei den Nitrierstählen mit etwa 0,5 mm tiefer Nitrierschicht mit etwa 880—900 VICKERS-Oberflächenhärte um etwa  $\frac{1}{3}$  herabgesetzt, verglichen mit den Biegefestigkeitswechselwerten an unverletzten oberflächengehärteten Proben gleicher Wärmebehandlung. Nitrierstähle sind weniger schleifrissempfindlich als einsetzungshärtete. Der Vergütungsstahl mit etwa 110 kg/qmm Kernfestigkeit ist nicht schleifrissempfindlich; jedoch verliert er durch Schleifen mit zu harter Schleifscheibe oder zu großer Zustellung bis zu 20% seiner Dauerfestigkeit. Die Schleifrissempfindlichkeit ist kleiner, wenn bei einsetzungshärteten Stählen die Oberflächenhärte unter 60—62 ROCK-



WELL-C liegt. Ferner darf die Einsatzschicht kein stärkeres Zementitnetzwerk besitzen. Auch das Entspannen nach der Schlußhärtung bei mindestens 160—170° u. mindestens 1—2std. Dauer vermindert die Schleißgefährde. Die Durchführung der Schleißverss. wird eingehend besprochen. (Z. Ver. dtsch. Ing. 88. 681—86. 23/12. 1944. Berlin.)

112.6410

**A. Borella, Das Walzen einiger Zinklegierungen.** Zn-Legierungen erfordern niedrigere Walzgeschwindigkeiten als Messing sowohl beim Vor- wie beim Fertigwalzen. Vor dem Vorwalzen wird ca. 8—10 Std. auf 290° erhitzt, Walzentemp. 70—150°. Die Anzahl der Zwischenglühungen richtet sich nach dem Mg-Gehalt. Mit steigendem Mg-Geh. (0,0005—0,01%) nehmen die Zugfestigkeit u. die Härte zu, die Dehnung ab. Vf. erörtert den Einfl. der Walzbedingungen auf die mechan. Eigenschaften. (Metallurgia ital. 36. 67—69. April/Juni 1944.)

185.6426

**W. T. Pell-Walpole und V. Kondic, Einfluß des Gießens auf die Eigenschaften von Zinnbronze.** Eine sorgfältig entgaste Bronze mit 10% Sn wurde in Kokillen aus Gußeisen bzw. in eine wassergekühlte Cu-Form zu Barren vergossen. Variiert wurden Gießgeschwindigkeit u. -temp., Lage des Gießstrahles, Temp. der Gießform u. ihre Zurichtung (Auskleidung mit Formpuder). Die besten Ergebnisse in bezug auf Porenfreiheit, Festigkeitseigg. u. Walzbarkeit wurden erreicht bei zentralem Einfluß der Bronze u. der geringsten möglichen Gießgeschwindigkeit (abhängig von der Barrengröße) bei verhältnismäßig hoher Gießtemp. (1200°) in senkrechte Kokillen, die mit einem flüchtigen Formpuder eingestäubt waren, z. B. mit einer Mischung aus Talkum u. feinem Holzkohlpulver. Die günstigste Oberfläche wurde beim Gießen in die wassergekühlte Cu-Form erhalten. (Metal Ind. [London] 65. 85—87. 11/8. 1944.)

271.6432

**Walter Bungardt und Eugen Obwald, Beobachtungen über den Einfluß der mechanisch-thermischen Vorbehandlung auf Gefügebau, Festigkeit und Spannungskorrosionsverhalten von Blechen aus Aluminium-Zink-Magnesiumlegierungen.** Untersucht wurden Bleche aus Cu- bzw. Cu- u. V-haltigen Al-Zn-Mg-Legierungen mit ca. 4,5% Zn u. 3,7% Mg. Es wurde festgestellt, daß das Spannungskorrosionsverh. von der Lösungsglühtemp. abhängig ist. Demgegenüber tritt der Einfl. der verschied. Walz- u. Zwischenglühtemp. u. des Fertigwalzgrades zurück. Durch V- u. Cr-Zusätze wird die mit zunehmender Lösungsglühtemp. auftretende Spannungskorrosionsanfälligkeit zu höheren Temp. verschoben. Die nach einem Zwischenglühen bei 500°, anschließende starke Durchknetung beim Fertigwalzen u. Aushärtung bei 400—500° festgestellte Verbesserung des Spannungskorrosionsverh. wird mit dem H<sub>2</sub>-Geh. der Legierung in Beziehung gebracht. Im übrigen kann die Spannungskorrosionsanfälligkeit der Legierungen weder durch bestimmte Gefügemerkmale noch durch unvollständige Rekrystallisation befriedigend erklärt werden. (Aluminium 26. 230—40. Dez. 1944.)

271.6442

**A. J. Murphy, Leichtmetallegerungen für Schiffsmaschinen.** Die Anforderungen an Kolbenlegierungen in bezug auf Wärmeleitfähigkeit u. -ausdehnung werden besprochen. Die ultraleichten Mg-Legierungen sind hiernach weniger gut geeignet. Bei den Legierungen für Zylinderköpfe fällt die Korrodierbarkeit der Cu- u. Ni-haltigen Legierungen bei Benutzung von Seewasser als Kühlmittel erschwerend ins Gewicht. Vf. empfiehlt Verss. mit einer Al-Mg-Legierung, z. B. „Birmabright“ mit ca. 5% Mg, die beständig gegen heißes Seewasser ist. Nach kurzem Überblick über die Al-Knetlegierungen für Kolben u. Pleuelstangen usw. wird auf die Gußlegierungen eingegangen. Die in der Flugzeugtechnik mit Leichtmetallen gemachten Erfahrungen werden besprochen u. Analogien für den Schiffsmaschinenbau erörtert. Bes. hingewiesen wird auf Erfahrungen bei der Werkstoffauswahl für Gabeln von Schwanzrädern von Flugzeugen, der Ermüdungsfestigkeit von Getriebekästen, Kerbwirkg. bei Al-Legierungen, Messung von Spannungen u. ihre Beseitigung. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 117. 96. 97. 110. 111. 26/1. 1945.)

271.6442

**F. A. Locke, Reduzierende oder oxydierende Atmosphäre in offen beheizten Wärmöfen.** Nach den vom Vf. angestellten Betrachtungen ist eine leicht oxydierende Atmosphäre die beste für das Erhitzen von legierten Werkzeugstählen zum Schmieden oder Walzen. Diese Atmosphäre soll die Prodd. einer vollständigen Verbrennung (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O u. N<sub>2</sub>) u. ferner einen geringen Geh. (bis 4%) an überschüssigem O<sub>2</sub> enthalten. Eine derartige Atmosphäre erzeugt einen weichen, schuppigen Zunder, der als Schutzschicht gegen Entkohlung wirkt u. Stellen mit Oberflächenfehlern ablättern läßt. (Iron Coal Trades Rev. 150. 129. 26/1. 1945.)

112.6492

**P. Payson, W. L. Hodapp und J. Leeder, Glühen auf kugeligem Zementit von Stahl durch isothermale Umwandlung.** Für die Unters. wurden Stähle verwendet mit 0,33 bis 1,16 (%) C, 0,18—0,80 Mn, 0,18—0,70 Si, 0,05—0,17 Ni u. 0,07—0,17 Cr; ihr Anlieferungsgefüge bestand aus Perlit mit Ferrit bzw. mit Zementit. Es wurde entgegen der bisherigen

Ansicht gefunden, daß kugeliges Zementit unmittelbar aus dem Austenit gebildet wird, wenn die Temp., auf die der Austenit erhitzt wird, u. die Temp., bei der die Umwandlung stattfindet, richtig eingehalten werden u. wenn bei niedrigem C-Geh. genügend Zeit zur Umwandlung gelassen wird. Dazu ist nötig, daß der Stahl nicht weit über den krit. Punkt erhitzt u. zur Umwandlung nicht weit unter diesen gekühlt wird; bei der Umwandlungstemp. wird der Stahl hinreichend lange gehalten u. dann an der Luft ganz abgekühlt. Überentekt. Stähle gestatten die größten Abweichungen von den optimalen Bedingungen, die Stähle mit 0,3—0,7% C die geringsten. Überblick über ältere Literatur, 35 Zitate. Diskussion. (Trans. Amer. Soc. Metals 28. 306—32. Juni 1940. Harrison, N. J., Crucible Steel Co. of America, Res. Labor.; Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) 259.6492

**Helmut Krainer, Elektroinduktives Anlassen im Walzwerk.** Die Festigkeitswerte von legierten Stählen, die einerseits nach dem üblichen Verf. 2 Stdn. im Luftumwälzofen u. andererseits nur 0,7—1 Min. elektroinduktiv im laufenden Walzwerksgang angelassen waren, wurden miteinander verglichen. Hierbei erfolgte das gleichmäßige induktive Anlassen über den ganzen Querschnitt derart, daß zunächst die Werkstückoberfläche in kurzer Zeit nahe an die anzustrebende Anlaßtemp. gebracht wird u. daß dann nur noch so viel Wärmemengen nachgeliefert werden, wie von der Oberfläche in den Kern abfließen. Die Verss. ergaben, daß die beim kurzzeitigen elektroinduktiven Anlassen erreichten Kerschlagzähigkeitswerte bei Festigkeiten von über 100 kg/qmm gegenüber den beim n. Anlassen erreichbaren Zähigkeitswerten wesentlich besser waren. Dieses wird auf die Vermeidung der im Temperaturbereich von 450—550° auftretenden Anlaßsprödigkeit zurückgeführt. (Stahl u. Eisen 65. 95—100. 15/2. 1945.) 112.6492

—, **Schweißen und Löten von Aluminium.** Nach einem Überblick über die bei Al u. Al-Legierungen angewendeten Schweiß- u. Lötverf. wird die Arbeitsweise beim Gas-schweißen erläutert. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 117. 115—18. 2/2. 1945.) 118.6506

**Elis Helin, Probleme in Zusammenhang mit dem Schweißen von Stählen mit höherer Festigkeit, feuerfesten Legierungen und Manganstählen.** Zusammenfassender Bericht über die Ursachen u. Folgen der Härtesteigerungen bei Schweißstellen u. die Möglichkeit der Vermeidung zu starker Härtesteigerungen u. der dadurch bedingten Versprödung, z. B. durch Regelung der Zus. (Änderung der krit. Abkühlungsgeschwindigkeit bzw. der Empfindlichkeit hierfür) u. durch Änderung der Schweißbedingungen (z. B. Verwendung grober Elektroden, Erwärmung des Arbeitsstückes, bes. bei Cr-Gußstählen mit höherem C-Geh.); bei austenit. Mn-Stählen werden zweckmäßig austenit. Cr-Stahlelektroden angewandt. (Svetsaren 1941. 778—804. Juli-Sept.) 185.6506

**Hans Vinter, Ermüdungsversuche mit zusammengeschweißtem Armierungseisen.** Es werden Verss. mit Gas- u. Lichtbogenschweißung an 20 u. 32 mm starkem Rundstahl beschrieben u. Schlüsse auf die Anwendbarkeit der beiden Verf. gezogen. Bei den meisten Eisenbetonkonstruktionen besteht (bei Belastungsmöglichkeit von 2 Millionen Malen mit 12 kg/qmm bei 12 kg/qmm Vorspannung) genügend Sicherheit gegen Ermüdungsbruch auch an den Schweißstellen. (Dansk tekn. Tidsskr. 69. 51—58. März 1945.) 185.6506

**S. Wernick, Elektrolytische Verfahren zum Polieren von Metallen. V. Mitt. Das elektrolytische Polieren von Aluminium.** (Vgl. C. 1946. I. 653) Für das anod. Polieren von hochreinem Al, wie es bes. zur Herst. von Reflektoren erforderlich ist, haben sich das BRYTAL- u. ALZAC-Verf., die in ihren Grundzügen vergleichend besprochen werden, bewährt. (Sheet Metal Ind. 20. 2095—98. Dez. 1944.) 116.6514

**E. Tremolada und G. Beretta, Untersuchungen auf dem Gebiete der elektrolytischen Verzinkung.** Nach Verss. mit verschied. Bädern für elektrolyt. Glanzverzinkung hat sich ein Bad folgender Zus. am besten bewährt: 65 (g) NaCN, 62 Zn(CN)<sub>2</sub>, 45 NaOH, 5 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2 Lakritzpulver, 2 Dextrin, 1000 H<sub>2</sub>O. Das Bad wird durch Zusatz von 0,5 g Al u. 0,01 g KMnO<sub>4</sub> gereinigt u. liefert bei 35—40° u. einer Stromdichte von 2—4 Amp/qdm innerhalb 35—40 Min. einen Zn-Überzug von ca. 20 µ. Die Reinigung mit Al u. KMnO<sub>4</sub> muß nach 5—6 Monaten, eine weitere Reinigung mit Zn-Pulver alle 25—30 Tage wiederholt werden. (Metallurgia ital. 36. 24—28. Jan./März 1944.) 185.6522

**W. Feitknecht, Über den Angriff von Metallen in feuchten Dämpfen der Halogenwasserstoffsäuren.** Berichtet wird über Unterss. zur Ermittlung des Angriffs von Zn, Cd, Ni u. Fe durch Luft, die Dämpfe von HCl oder HBr enthält. Je nach den Versuchsbedingungen u. der chem. Natur der Metalle entstehen Hydroxyde, Hydroxysalze oder n. Salze. Der Angriff erfolgt im wesentlichen elektrochemisch. Die Ursachen für die sehr verschied. Angriffsgeschwindigkeit der verschied. Metalle werden erörtert. (Helv. chim. Acta 29. 1801—15. 2/12. 1946. Bern, Univ.) 118.6538



**J. W. Pirie**, *Sonderaufgaben, die mit dem Pumpen von säurehaltigem Wasser verbunden sind*. Untersucht wurde die Angreifbarkeit von verschied. Legierungen durch W., das folgende Bestandteile (in grain/gal.) enthielt: 46,65 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 7,63 suspendierte Bestandteile, 2,02 NaCl sowie folgende Sulfide: 61,60 Fe, 13,14 Al, 31,91 Ca, 37,80 Mg u. 15,08 Na. Als Pumpenwerkstoffe wurden verwendet *Gußeisen*, *Temperguß*, unlegierter *Stahl*, legierter, nichtrostischer *Stahl*, rost sichere *Stähle* mit 16 (%) Cr u. 2 Ni bzw. mit 17—18,5 Cr u. 13—14,5 Ni, *P-Bronze* u. „*Acidure*“. Die Verss. wurden durchgeführt bei verschied. Geschwindigkeiten u. verschied. Drucken des Wassers. Die Ergebnisse für die einzelnen Legierungen werden mitgeteilt u. zeigen, daß der Grad des Angegriffenwerdens nicht nur von der Zus. der Legierung, sondern auch von den physikal. Kontaktbedingungen zwischen W. u. Legierung abhängig ist. (Iron Coal Trades Rev. 150. 275—77. 23/2. 1945.)

112.6540

**Emulsol Corp.**, übert. von: Frank J. Cahn, Chicago, Ill., V. St. A., *Erzflotation*. Bei der Schaumflotation bes. von SiO<sub>2</sub>-haltigen nichtsulfid. Erzen in Ggw. mindestens eines kation. wirksamen Mittels wird durch Zugabe einer mit einer aliph. Carbonsäure mit 6—10 C-Atomen teilweise veresterten aliph. Polyoxyverb., bes. eines Capryl- oder Pelargonsäuremonoesters des Glycerins oder Diäthylenglykols, sowohl das Ausbringen erhöht als auch ein sparsamerer Reagenzienverbrauch erzielt. (A. P. 2 362 432 vom 3/7. 1941, ausg. 7/11. 1944.)

835.6363

**American Cyanamid Co.**, New York, N. Y., übert. von: Carl Conrad Herkenhoff, Stamford, Conn., V. St. A. *Flotation von Eisen-Erzen*. Fein zerleinerte saure Fe-Erze oder Fe-haltige Waschberge von kieseligen Erzen werden unter Zusatz von Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> entschlämmt u. in je zwei Stufen konditioniert u. flotiirt. In der ersten Stufe wird der Trübe ein anion. wirksamer Sammler der Fettsäuretype, z. B. Oleinsäure, Fischöl-, Co-ööl-, Leinsamenöl-, Seidensamenölfettsäure oder Tallöl bzw. deren Na-, K- u. NH<sub>4</sub>-Seifen oder -Emulsionen zugegeben, während in der zweiten Vorbehandlungsstufe ein Erdalkalioxyd oder -hydroxyd (z. B. gelöschter Kalk) als Fe-drückendes Mittel zugesetzt wird. Nach Zusatz eines Schäumers (Pineöl, Kresolsäure oder dgl.) wird eine erste, anion. Flotation durchgeführt, in der die Hauptmenge der Fe-Verbb. gedrückt wird u. ein SiO<sub>2</sub>-reiches, Fe-armes Konzentrat anfällt. Dieses wird nach neuem Schäumerszusatz einer zweiten, u. zwar kation. Flotation unterzogen, in der als kation. wirksamer Sammler ein aliph. Amin oder dessen Salz mit mehr als 12 C-Atomen, Cetylpyridiniumbromid oder ein Polyalkylenpolyamin-Reaktionsprod. benutzt wird. — Diese zweistufige Flotation ermöglicht eine weitgehende Anreicherung Fe-armer Erze oder Rückstände aus der naßmech. Aufbereitung. (A. P. 2 387 081 vom 10/12. 1942, ausg. 16/10. 1945.)

835.6363

**General Electric Co.**, übert. von: Rudolf H. Thielemann, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Formen*. Ein Wachsmuster wird mit einem fein verteilten feuerfesten Stoff (SiO<sub>2</sub> oder ZrO<sub>2</sub>) überzogen, der in einem wss. Silicat, z. B. Na-Silicat, suspendiert ist. Wenn dieser Überzug getrocknet ist, wird er in Berührung mit einem fl. oder verdampften organ. Si-Halogenid wasserdicht gemacht, z. B. durch Behandlung mit einer Mischung von Dimethyldichlorsilan u. Methyltrichlorsilan, die ca. 60% Cl enthält. Die Dauer der Behandlung beträgt 3—5 Min., wenn die Mischung in Dampfform vorliegt, aber nur wenige Sek., wenn sie fl. ist. Ist das Modell getrocknet u. alle HCl verdampft, wird eine H<sub>2</sub>O-haltige Formmasse (95% Sand, 5% FePO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O) zur Herst. der Form benutzt, u. es folgen darauf die üblichen Operationen (Abbinden, Trocknen, Schmelzen des Wachses u. Brennen). Verwickelte Formen mit dünnen Querschnitten können auf diese Weise hergestellt u. hochschm. Metalle mit Erfolg gegossen werden. (A. P. 2 388 299 vom 27/9. 1943, ausg. 6/11. 1945.)

802.6383

**Carbogaz-Centre**, Frankreich, *Gußform für Metalle*. Die an Stelle von eisernen Kokillen aus einer feuerfesten M. gesinterte Dauerform besteht aus Carborund, Corund oder Tonerde, einzeln oder miteinander vermischt. — Diese gesinterten Formen haben den Vorzug der Gasdurchlässigkeit u. besseren Wärmeverteilung. (F. P. 904 721 vom 14/1. 1944, ausg. 14/11. 1945.)

835.6383

**Ateliers de Construction Oerlikon**, Schweiz, *Kokille für Leichtmetallguß* besteht aus Gußeisen oder Stahl u. ist auf der Innenwand mit einem Phosphatüberzug versehen. — Keine Verunreinigung der Gußstücke durch Eisen, wodurch z. B. die elektr. Leitfähigkeit stark verringert würde. (F. P. 910 679 vom 11/5. 1945, ausg. 14/6. 1946. Schwz. Prior. 30/11. 1943.)

801.6383



Austenel Laboratories, Inc., übert. von: Paul F. Collins, Chicago, Ill., V. St. A., *Hitzebeständige Gußformmasse*. Für Formen zum Gießen hochschmelzender Metalle wird eine bildsame Mischung verwendet aus etwa 100 (Teilen) eines feuerfesten Füllmittels [z. B. SiO<sub>2</sub> oder Si(OH)<sub>4</sub>] u. 22—26 Teilen einer kolloidalen SiO<sub>2</sub>-Suspension mit geringem Alkalizusatz (0,1—1%). Dieser dient als Stabilisator zur Beeinflussung des möglichst über 7 zu haltenden pH-Wertes der SiO<sub>2</sub>-Suspension. — Die M. eignet sich bes. für Kunst- u. Präzisionsgußformen zur Herst. von Gußstücken guter Oberflächenbeschaffenheit, z. B. von Zahnersatz, medizin. Gegenständen, SchmuK, Zahnrädern u. Turbinenschaukeln. (A. P. 2 380 945 vom 11/7. 1942, ausg. 7/8. 1945.) 835.6383

Vereinigte Deutsche Metallwerke A. G., Deutschland, *Bindemittel für tonfreie Gießereisande*. Es besteht aus 0,2—1,5 (%) schwach viscosen Stärkekleister, 1—10 Ton von geringem Absorptionsvermögen, 0,1—1 synthet. Phenolharz u. 3—8 Wasser. — Das Mittel besitzt eine große Bindefähigkeit, entwickelt während des Gießens wenig Gas u. eignet sich bes. für Form- u. Kernsande zum Guß von Leichtmetallen. (F. P. 906 779 vom 16/8. 1944, ausg. 18/1. 1946. D. Prior. 7/10. 1943.) 835.6383

Soe. Schneider & Cie., Frankreich, *Zuckersäfte als Bindemittel für Formmasse*. Den Zuckersäften wird ein Mittel zugesetzt, das ihnen einen konstanten pH-Wert von 6,85 bis 7,15 verleiht. Für saure Zuckersäfte kommen Alkali- oder Erdalkalinitratesulfate oder -chloride, bes. auch NaHSiO<sub>3</sub> in Betracht, für b.s. Zuckersäfte Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Diese pH-regulierenden Mittel werden den auf etwa 90° erwärmten Zuckersäften zugesetzt, die dann für sich allein oder unter geringer Zugabe anderer Stoffe (Öle, Harze) als Bindemittel für Formen verwendet werden können. (F. P. 912 875 vom 5/3. 1945, ausg. 22/8. 1946.) 835.6383

Delta Oil Products Co., Wisconsin, übert. von: Marion W. Pitner, Chicago, Ill., V. St. A. *Formpuder*. 100 lbs. (45 kg) Walnußschalenpulver werden mit 8,5 lbs. (3,8 kg) Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u. 3 lbs. (1,4 kg) Na-Aluminat in 35 gal. (13 Liter) kaltem W. verrührt. Nach Zus. von weiteren 30 gal. (11 Liter) kaltem W. wird die Suspension erhitzt, 5 Min. gekocht u. dann gefiltert. Das Filterprod. wird 3 mal mit je 30 gal. (11 Liter) sd. W. ausgewaschen u. getrocknet u. ergibt einen wasserabweisenden, nur allmählich brennbaren u. geruchlosen Formpuder. Die wasserabstoßende Eig. dieses Puders ist auf die Adsorption von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an der Oberfläche der Puderteilchen zurückzuführen, das beim Mischen des Walnußschalenpulvers mit Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> u. Na-Aluminat gebildet wird. Bei einigen Pulvern dieser Art empfiehlt sich bei der Herst. des Puders ein Stearinsäurezusatz (neo-fat), der ebenfalls von den Teilchen adsorbiert wird u. die Brenneigg. des Puders herabsetzt sowie seine Geruchlosigkeit erhöht. (A. P. 2 292 795 vom 2/8. 1940, ausg. 11/8. 1942.) 835.6383

Titanium Alloy Mfg. Co., New York, N. Y., übert. von: Wilbur G. Wellings und Donald S. Hake, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Schlichte für Gußformen* aus Zirkon- oder Silicasand. Die mit dem Pinsel aufzutragende Schlichte besteht aus einer etwa 45%ig. wss. Suspension von 100 (Teilen) feinem Zr-Sand, 1—50 feinem C, bes. bituminösem Feinkoks (über 180 Maschen) u. 1—4 Bentonit u. ergibt glatte Gußoberflächen. (A. P. 2 282 349 vom 2/12. 1940, ausg. 12/5. 1942.) 835.6383

Plastic Metals, Inc., übert. von: John L. Young, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Elektrolytische Eisengewinnung* unter Benutzung einer lösl., porösen Fe-Anode in einem FeSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Elektrolyten. Die Anode besteht aus Teilchen aus reinem Fe, die an den Berührungstellen durch metall. Fe verkittet sind. Zur Herst. der Anode verpreßt man reines Fe (Späne, red. Walzensinter, Schwammisen) in reduzierender Atmosphäre bei höheren Temperaturen. Die an der Oberfläche der Teilchen befindlichen Oxyde werden zu Metall red., das als Bindemittel dient u. die Teilchen so lange in ihrer Lage hält, bis sie im Laufe der Elektrolyse aufgezehrt sind. Es wird vermieden, daß Fe-Teilchen von der Anode abfallen u. im Elektrolytenschlamm verloren gehen. (A. P. 2 325 201 vom 28/9. 1939, ausg. 27/7. 1943.) 818.6393

Compagnie de Produits Chimiques et Électrometallurgiques Alais, Froges et Camargue, Frankreich, *Verarbeiten von Rotschlamm*. Der Rotschlamm wird zunächst in einer 1. Verfahrensstufe vorgetrocknet u. mit einem Reduktionsmittel agglomeriert im Hochofen verhüttet. Das dabei entfallende Roheisen wird in einer 2. Stufe samt der Schlacke in einem elektr. Ofen unter Zusatz von Kalk behandelt, so daß ein entschwefeltes, C-reiches Roheisen, das die anderen wertvollen Metalle (V, Ni, Cr, Mn, Ti) enthält, u. eine Kalkaluminatschlacke erzeugt wird, aus der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewonnen werden kann. Die Schlacke enthält: 11—13 (%) SiO<sub>2</sub>, 0,6—1 FeO, 28 u. mehr Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5,4 u. mehr TiO<sub>2</sub>, Spuren MgO, 49,5 CaO, 0,26 Na<sub>2</sub>O u. 0,1 C. Das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird mit Hilfe von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> extrahiert. (F. P. 897 608 vom 13/1. 1943, ausg. 27/3. 1945.) 802.6401

**Leonce Reygagne**, Decazeville, Frankreich, *Frischen von Hochofengußeisen*. Das fl. aus dem Hochofen kommende Gußeisen wird in eine Pfanne gegossen, in der sich eine Mischung von Eisen- u. Stahlspänen u. Hammerschlag befindet. Ein Teil des O der Oxyde verbrennt mit einem Teil des C, ein anderer Teil mit Si, wobei sich CO u. CO<sub>2</sub> sowie eine Schlacke bilden, die das Eisen abdeckt u. die Form des Graphits regelt. Man erhält ein Gußeisen mit 3,4—2,4% C u. bis 1,5% Si von homogener Gefügebildg. ohne Ferrit. (A. P. 2 348 849 vom 27/10. 1941, ausg. 16/5. 1944.) 802.6403

**F. L. Smidth & Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Mikael Vogel-Jorgensen**, Frederiksberg bei Kopenhagen, Dänemark, *Gußeisen und Zementklinker* werden in einem Drehrohr-Ofen gleichzeitig hergestellt, indem Gußschrott u. Zementrohstoffe im Gegenstrom zu einer Kohlenstaubflamme von 1400—1500° geführt u. getrennt in der Nähe der Flamme abgeleitet werden. Die Schlackenwärme kann zur Vorwärmung von Erst- u. Zweifluß nutzbar gemacht werden. Zeichnung. (A. P. 2 274 946 vom 27/1. 1940, ausg. 3/3. 1942.) 802.6403

**Marvin J. Udy**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung von hochwertigem Gußeisen* erfolgt durch Zusatz eines exotherm. Reaktionsgemisches, das verhältnismäßig reines fl. Fe liefert. Dadurch kann leicht der Geh. des Gußeisens an C u. Si verringert, auch können Legierungsmetalle, wie Cu, Ni, Cr, Ti, Mo, Mn, eingeführt werden. Falls erforderlich, kann der Si-Geh. des Eisens aber auch erhöht werden: Das geschmolzene Reaktionsgemisch aus 100 (lbs.) gemahlenem Ferrosilicium (15,75% Si) mit 63 NaNO<sub>3</sub> u. 120 leichtem Blechschrott wird in Form von Briketten auf ein fl. Eisenbad von 2000 lbs. in einer Pfanne aufgebracht. Die Rk. begann sofort u. dauerte 80 Sekunden. Der C-Geh. sank von 3,18(%) auf 2,83, Si von 2,34 auf 2,27, Mn von 0,72 auf 0,6, S von 0,074 auf 0,058. (A. P. 2 243 784 vom 26/10. 1939, ausg. 27/5. 1941.) 802.6405

**Electro Metallurgical Co.**, übert. von: **Charles O. Burgess**, Niagara Falls, N. Y., und **Herman C. Auferhaar**, Chicago, Ill., V. St. A., *Veredelung von Gußeisen*. Die Wandstärkenempfindlichkeit von Gußeisen wird dadurch verringert, daß dem fl. Eisen unmittelbar vor dem Gießen ein Graphitbildner, vorzugsweise Si, u. mindestens ein stark desoxydierendes Element mit geringem Al-Geh., z. B. eine Fe-Si-Zr-Mn-Legierung mit 2,6% Al zugesetzt werden. Gleichzeitig werden leicht reduzierbare Oxyde, wie Fe-, Ni-, Mn- u. Cr-Oxyde in fein verteilter Form eingeführt, u. zwar  $\frac{1}{2}$ —5 mal die Menge, die theoret. nötig ist, um das Al zu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu oxydieren. Die Porigkeit des Eisens ist durch diese Behandlung im wesentlichen beseitigt. (A. P. 2 304 881 vom 30/9. 1941, ausg. 15/12. 1942.) 802.6405

**Gray Iron Research Institute, Inc.**, übert. von: **Daniel E. Krause**, Columbus, O., V. St. A., *Hitzebeständiges Gußeisen* ohne oder mit geringen Gehh. an Cr, Ni, Cu u. Mo enthält 0,05—1 (%) B neben 1,7—3,7 C, 0,5—3,5 Si, 0,2—2 Mn, 0,03—1 P u. 0,02—0,15 S. Durch den B-Geh. wird der Widerstand gegen Wachsen u. Verzundern bei Temp. bis 1800° F (bis 980° C) erhöht unter Bldg. eines Netzwerks im Gefüge. Das B kann als Metall oder als Legierung dem Eisen in jeder Stufe des Schmelzverf. oder beim Abstechen zugesetzt werden. Graues Eisen soll weniger als 0,3 B enthalten, während weißes Eisen u. Tempereisen mehr B enthalten kann. (A. P. 2 390 594 vom 6/8. 1943, ausg. 11/12. 1945.) 802.6405

**Electro Metallurgical Co.**, übert. von: **Charles O. Burgess**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Verringerung der Wandstärkenempfindlichkeit von Gußeisen*. Nach A. P. 2 290 272 wird zum fl. Eisen vor dem Gießen eine Verb. zugesetzt, die Fe, Si, Ca u. V oder Ti oder V u. Ti sowie auch Mn enthält. Der Si-Geh. soll 25—85 (%), vorzugsweise 60—80, der Fe-Geh. nicht über 65, vorzugsweise nicht über 45, der Ca-Geh. 1—16, vorzugsweise 2—6, die V- u./oder Ti-Gehh. 1—20, vorzugsweise 3—10, betragen. An Mn soll 1—15, vorzugsweise 3—10, vorhanden sein. Von dieser Verb. wird soviel zugesetzt, daß der Si-Geh. des Eisens sich um 0,05—1, vorzugsweise 0,5, erhöht. Nach dem A. P. 2 290 273 wird zum gleichen Zweck dem fl. Fe vor dem Gießen eine Verb. zugesetzt, die Fe, Si u. Al u. eines oder mehrere der Metalle Ca, Zr u. Mn enthält, z. B. eine Legierung aus 60 bis 80 Si, 1—4 Al, 1—4 Ca, 4—9 Zr, 4—9 Mn u. Rest Fe. (A. PP. 2 290 272 vom 6/2. 1940 u. 2 290 273 vom 7/2. 1940, beide ausg. 21/7. 1942.) 802.6405

**Crane Co.**, übert. von: **Nicholas A. Ziegler**, Chicago, Ill., und **Homer W. Northrup**, Chattanooga, Tenn., V. St. V. *Temperguß* aus weißem Gußeisen mit 1,5—3,5(%) C, 0,5—2,5 Si, 0,3—1 Mn, bis 0,2 S u. 0,4 P sowie einem Pb-Geh. bis 1%. Der Pb-Geh. sichert die Bldg. des weißen Gußeisens während der Erstarrung, indem er der durch den Si-Geh. bedingten u. zum Grauguß führenden Graphitausscheidung entgegenwirkt. Dieser weiße Temperguß wird derart geglüht, daß mindestens ein Teil des gebundenen C in Temperkohle umgewandelt wird. Der hiermit verbundene Zementitzerfall wird durch den Pb-Geh. der Legierung gefördert, so daß dieser gleichzeitig eine Verkürzung des Tempervorganges bewirkt. (A. P. 2 340 854 vom 5/11. 1942, ausg. 8/2. 1944.) 835.6407

**Bethlehem Steel Co.**, übert. von: **Robert S. A. Dougherty** und **John E. Eberhardt**, Bethlehem, Pa., V. St. A., *Herdofenbetriebsverfahren*. Im bas. Stahlschmelzofen wird nach dem Abstich des Stahls während des Flickens des Herdes u. während des Einsetzens der Charge soviel Brennstoff in den Luftvorwärmern verbrannt, daß die mittlere Temp. der Gewölbe über den Schlackenammern konstant u. gleich der Temp. vor dem Abstich bleibt. Bisher wurde während dieses Zeitabschnittes von den Luftvorwärmern Kaltluft angesaugt, was Temperaturverluste zur Folge hatte, die erst nach Stdn. wieder eingeholt werden konnten. Zeichnungen u. Diagramme. (A. P. 2 396 461 vom 25/2. 1944, ausg. 12/3. 1946.) 802.6409

**James J. Bowden**, Cleveland Heights, und **John S. Suda**, Parma, O., V. St. A., *Stahlerzeugung im Herdofen*. Um zu verhüten, daß die Abstichschlacke zu viel Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Form von Ca-Ferrit enthält, wird ein Flußmittel verwendet, das soviel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält, daß der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Geh. der Schlacke 2—12½% ihres CaO-Geh. beträgt. An Stelle von 2 CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildet sich dann 4CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In dieser Verb. ist mindestens 50% des gesamten Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Geh. der Schlacke vorhanden. Neben der Verdrängung des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus der Schlacke hat der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zusatz auch noch die Folge, daß der F. der Schlacke gesenkt wird. (A. P. 2 283 622 vom 2/8. 1940, ausg. 19/5. 1942.) 802.6409

**Bethlehem Steel Co.**, übert. von: **Charles H. Herty Jr.**, Hellertown, Pa., V. St. A., *Desoxydation des Stahls* im Herdofen wird erzielt durch Desoxydation der Schlacke mit feinkörnigem Ferrosilicium. Hat die Schmelze den gewünschten C-Geh. erreicht, so wird auf die Schlacke Ferrosilicium, vorzugsweise mit 50% Si, gestreut, dessen Teilchengröße ca. 8 Maschen entspricht. Das Ferrosilicium soll nämlich so schwer sein, daß es in die Schlacke eindringt, aber nicht so schwer, daß es vor der Rk. mit der Schlacke auf die Stahloberfläche trifft. Die Menge des Ferrosiliciums soll ausreichen, um den Übergang von FeO aus der Schlacke in das Stahlbad zu verzögern, aber nicht so groß sein, daß eine Rückphosphorung eintritt. Für eine Durchschnittscharge von 125 t Stahl werden z. B. 500 lbs. (227 kg) Ferrosilicium benötigt. Chargen mit weniger als 0,1% C erfordern mehr Ferrosilicium. (A. P. 2 361 627 vom 29/4. 1942, ausg. 31/10. 1944.) 802.6409

**Otto Lellep**, Allentown, Pa., V. St. A., *Windfrischverfahren*. Zur Einführung von reinem O<sub>2</sub> in den Konverter ist im Boden eine Düse aus einem stark wärmeleitenden Material, z. B. Cu, angeordnet, die an ihrer Spitze durch mit großer Geschwindigkeit bewegtes W. gekühlt wird, so daß sich hier eine Schutzschicht von erstarrtem Metall ansetzt. Zeichnungen. (A. P. 2 333 654 vom 30/7. 1940, ausg. 9/11. 1943. D. Prior. 17/1. 1938.) 802.6409

**Gordon M. Yocom**, Wheeling, W. Va., V. St. A., *Saueres Bessemerverfahren*. Das Blasen wird unterbrochen, sobald die Flamme eine dunkle, rötliche Farbe annimmt. Die Schlacke, die 60—70 (%) SiO<sub>2</sub> enthalten u. dick u. klumpig sein soll, wird beim Ausgießen des Stahls im Konverter zurückgehalten. Der Stahl wird in eine Entphosphorungspfanne gegossen, in die gleichzeitig Kalk, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Flußmittel eingeführt werden. Das Roheisen enthält 0,9—2,5 Si u. 0,5—0,8 Mn, wobei das Verhältnis Si: Mn zwischen 2:1 u. 3:1 betragen soll. Die Entphosphorungsmischung besteht aus 30—65 CaO, 10—50 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 10—40 Flußspat. Der P-Geh. kann von 0,1—0,09 auf 0,03—0,04 u. in besonderen Fällen auf 0,015—0,012 herabgemindert werden. — Zeichnungen. (A. P. 2 305 052 vom 9/12. 1939, ausg. 15/12. 1942.) 802.6409

**Kohle- und Eisenforschung G. m. b. H.**, Deutschland, *Alterungsbeständiger Thomasstahl* wird dadurch hergestellt, daß das Blasen so lange fortgesetzt wird, bis der N-Geh. nur noch höchstens 0,08 (%) u. der P-Geh. nur noch höchstens 0,04 beträgt; darauf setzt man nach Entfernung der Schlacke ca. 1 kg Al je t Stahl im Konverter zu u. bläst 10 bis 15 Sek. nach. Dann fügt man ein N-armes Kohlunsmittel, z. B. Stahl- oder Spiegeleisen, Stücke von Elektroden u. Teerkoks, zu, um den C-Geh. auf über 0,07 zu bringen. Durch Al-Zusatz u. eine Warmbehandlung, z. B. durch Normalisieren, kann eine weitere Verbesserung erzielt werden. (F. P. 895 133 vom 27/3. 1944, ausg. 16/1. 1945. D. Prior. 13/5. 1942.) 802.6409

**Minerals and Metals Corp.**, New York, übert. von: **Herman A. Brassert**, Rye, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Schweißisen*. Fein zerkleinerte Fe-Erze mit wesentlichem Geh. an Gangart werden unmittelbar u. vorzugsweise durch reduzierende Gase bei Temp. unterhalb des F. eines jeden der Erzbestandteile reduziert. Dann wird die pulverige M., während sie noch heiß ist, gepreßt u. darauf die Temp. auf den F. der Gangart erhöht. Durch anschließendes Kneten wird der Schlackengeh. auf den gewünschten Grad herabgedrückt. Alle diese Maßnahmen werden in einer reduzierenden oder nicht oxydierenden Atmosphäre durchgeführt, so daß keine Verunreinigung der Oberfläche möglich ist. (A. P. 2 316 665 vom 6/1. 1941, ausg. 13/4. 1943.) 802.6409



**Air Reduction Co., Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **John J. Crowe**, Westfield, N. J., V. St. A., *Entschwefelung von Eisen und Stahl*. Auf der Oberfläche des geschmolzenen Metallbades wird ein Behälter für die Aufnahme von  $\text{CaC}_2$  angeordnet, dessen offener Boden unmittelbar die Badoberfläche berührt. Mit Hilfe des elektr. Lichtbogens wird das  $\text{CaC}_2$  (bei 2300° C) geschmolzen u. in dem Bad verbreitet. Es bildet sich  $\text{CaS}$ , das entfernt wird. — Zeichnungen. (A. P. 2 409 020 vom 8/12. 1943, ausg. 8/10. 1946.) 802.6409

**Friedr. Krupp A. G. und Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung**, Deutschland, *Entphosphorung und Entschwefelung von Eisen und Stahl*, bes. solchen mit höherem F. als Roheisen, durch Zusatz von Alkaliverbb., z. B. von Carbonaten, wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , oder von Alkalioxyden in einer solchen Menge, daß die sich bildenden Schlacken in ihrer Zus. nicht basischer sind als die Alkalitriphosphate, da diese selbst bei hohen Temp. nicht verdampfen. Es ist vorteilhaft, die Alkalien fl. zuzusetzen. (F. P. 905 334 vom 23/6. 1944, ausg. 30/11. 1945. D. Prior. 26/6. 1943.) 802.6409

\* **Marvin J. Udy**, *Herstellung von Eisen- und Stahl-Legierungen*. Um in geschmolzenes Eisen u. Stahl eines oder mehrere der leicht oxydierbaren Legierungselemente Cr, Mn, V, W, Mo, Ti u. Zr einzuführen, wird ein exotherm. Reaktionsgemisch verwendet, das in der Hauptsache aus Fe, den Legierungselementen, Si u.  $\text{NaNO}_3$  besteht.  $\text{NaNO}_3$  u. Si sind im Verhältnis von nicht mehr als 2,5 Teilen  $\text{NaNO}_3$  auf 1 Teil Si vorhanden u. in solcher Menge, daß nach Entzündung des Gemisches genügend Wärme erzeugt wird, um das Eisen u. das Legierungsmetall zu schmelzen. (E. P. 576 133, ausg. 20/3. 1946.) 802.6411

**Marvin J. Udy**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Exothermische Gemische zur Herstellung von Chrom-Eisen-Legierungen* bestehen aus C-reichem Ferrochrom, einem oxydierenden Stoff, wie Alkalinitrat, Alkalichlorat u. Alkalichromat. Diese Bestandteile werden innig gemischt u. über den F. eines der oxydierenden Stoffe erhitzt. Sie können auch vor dem Erhitzen brikiert oder agglomeriert werden, oder die fl. oder plast. M. wird verformt. Beispiel: 0,36 (lbs.) C-reiches Ferrochrom, 0,63 Ni-Pulver, 0,06 Si-haltiges Ferrochrom u. 0,15  $\text{NaNO}_3$  werden geschmolzen u. das erzielte Brikett in einer Pfanne mit 20 fl. Eisen gebracht, das 3,1 (%) C, 2,2 Si, 0,74 Mn, 0 Cr u. 0 Ni enthielt. Nach der Rk. enthielt das Eisen: 3,03 C, 2,15 Si, 0,68 Mn, 0,98 Cr u. 2,74 Ni. (A. P. 2 243 783 vom 26/10. 1939, ausg. 27/5. 1941.) 802.6411

**Marvin J. Udy**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Kohlenstoffarmer Chromstahl* wird hergestellt nach A. P. 2 176 686, indem ein aus Chromerzen erschmolzenes Si-reiches, C-armes Ferrochrom fein gemahlen u. mit ebenfalls fein gemahlenem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u.  $\text{CaO}$  sowie gegebenenfalls Ni oder NiO in solchen Verhältnissen innig gemischt wird, daß ein exotherm. Gemisch entsteht, das durch Zusatz von  $\text{NaClO}_3$  leicht zur Rk. gebracht wird. Beispiel: Erz mit 12 (%) FeO, 13,85  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 21,18 MgO, 35,7  $\text{SiO}_2$ , 2  $\text{Al}_2\text{O}_3$  u. 14,3  $\text{CO}_2$  wird im elektr. Lichtbogenofen mit Kohle, Kalk u.  $\text{SiO}_2$  red., wobei eine dibas. Silicatschlacke u. ein Ferrochrom entsteht mit 48 Fe, 42 Cr, 7 C u. 3 Si. Dieses Ferrochrom wird durch Schmelzen mit Quarz u. Kohle siliciert u. entkohlt auf 40 Si bei 0,1 C. Das exotherm. Gemisch enthält: 150 Teile Si-reiches Ferrochrom mit 40 Si, 210 Eisenerz mit 60 Fe, 23,9 NiO, 192  $\text{CaO}$  u. 21,2  $\text{NaClO}_3$ . Dieses Gemisch wird nach dem Mahlen brikiert oder in Behälter gepackt. Die Entzündung erfolgt bei 800—900°. Der Stahl enthält: 17,3 Cr, 8,3 Ni, 0,05 C u. 0,4 Si. Nach A. P. 2 176 687 wird das in der zweiten Stufe erschmolzene C-reiche, Si-arme Ferrochrom mit gleichen Mengen Kalk bei 1000—1100° geröstet, wobei Ca-Ferrichromit entsteht mit: 25,9 (%)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 29  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2,7  $\text{SiO}_2$ , 42,2  $\text{CaO}$  u. 0,02 C. Hieraus wird im Lichtbogenofen ein Si-reiches Ferrochrom mit 26,6 Fe, 23,4 Cr, 50 Si u. 0,04 C erschmolzen, das mit Ca-Ferrichromit geschmolzen wird. Es wird dabei Ferrochrom mit 53,4 Fe, 46,5 Cr u. weniger als 0,1 C gewonnen. Die Herst. von Si-reichem Ferrochrom mit bestimmtem Geh. an Si u. C erfolgt nach A. P. 2 176 689 durch Schmelzen von Chromerz im Lichtbogenofen in Ggw. von  $\text{CaO}$  u.  $\text{SiO}_2$ , wobei mehr  $\text{SiO}_2$  vorhanden ist, als zur Erreichung eines Verhältnisses  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,7-2,2 : 1$  nötig wäre. Man kann durch Bemessung des  $\text{SiO}_2$ -Geh. ein Ferrochrom mit 1—10 Si u. weniger als 6 C oder mit 40—50 Si u. weniger als 1 C erhalten. (A. PP. 2 176 686 u. 2 176 687 vom 22/1. 1938, u. 2 176 689 vom 7/9. 1938, ausg. 17/10. 1939.) 802.6411

**Bethlehem Steel Co.**, übert. von: **James L. Gregg**, Coopersburg, Pa., und **Eric R. Jette**, Croton on Hudson, N. Y., V. St. A., *Leicht bearbeitbarer Stahl* enthält außer 0,12 bis 1,7 (%) C, 0,3—0,9 Mn, 0,05—0,18 Si u. 0,1—0,5 S noch 0,05—1 Bi. Durch den Bi-Geh. wird die Bearbeitbarkeit S-haltiger Automatenstähle wesentlich verbessert, z. B. erhält ein Stahl mit 0,1 C, 0,83 Mn, 0,089 P u. 0,32 S einen Zusatz von 0,18 Bi. Das Bi wird zugesetzt im Ofen, in der Pfanne oder beim Gießen in die Kokillen entweder als reines Metall oder legiert mit Pb oder Mn oder als Bi-Sulfid. (A. P. 2 378 548 vom 11/1. 1944, ausg. 19/6. 1945.) 802.6411

**Molybdenum Corp. of America**, New York, N. Y., übert. von: **Norman Fenwick Tisdale**, Mount Lebanon, Pa., V. St. A., *Stahl mit erhöhter Elastizitätsgrenze und Zugfestigkeit* infolge besserer Tiefenwrkg. beim Härten enthält 0,0005—0,01, vorzugsweise 0,0025% B, welches durch Ferrobor mit 10—12 B u. 1,5—2,5 C in das Stahlbad eingeführt wird. Der fl. Stahl wird nach dem Fertigmachen zum größeren Teil in die Gipspfanne abgestochen u. dabei mit Ferrosilicium u. Al desoxydiert. Dann wird das Ferrobor zugegeben in einer Menge, die einem B-Geh. von 0,003% in der Charge entspricht. Dadurch wird nur ein ganz geringer Teil des B oxidiert. Zum Schluß wird der Rest des fl. Stahls in die Pfanne abgestochen. (A. P. 2 283 299 vom 31/7. 1940; ausg. 19/5. 1942.) 802.6411

**Thos. Firth & John Brown Ltd.**, übert. von: **William Herbert Hatfield**, Sheffield, England. *Stahl mit hoher Zugfestigkeit* enthält 3—7 (%) Ni, 3—7 Cr, 2—5 Mo u. Spuren bis 0,12 C. Er wird von etwa 900° an der Luft abgekühlt u. anschließend 1 Stde. angelassen u. an der Luft abgekühlt. Bes. geeignet ist ein Stahl mit 5 Ni, 4 Cr, 3 Mo, 0,08 C, 0,5 Si u. 0,5 Mn. (A. P. 2 185 996 vom 10/12. 1937, ausg. 9/1. 1940. E. Prior. 5/2. 1937.) 802.6411

**Hartford National Bank and Trust Co.**, Hartford, Conn., V. St. A., übert. von: **Gottfried Bruno Jonas**, Eindhoven, Niederl., *Herstellung von Dauermagneten*. Das aus einer Ni—Al—Fe-Legierung mit hohem Co-Geh., vorzugsweise mit 20—25(%) Co, 13—17 Ni, 7—10 Al, gegebenenfalls bis 6,5 Cu u. bis 2,8 Ti, Rest Fe, bestehende Werkstück wird in einem magnet. Feld von ca. 1200° auf 600° mit einer Geschwindigkeit von 1—4,3°/Min. abgekühlt u. hierdurch magnet. anisotrop gemacht. Danach wird das Werkstück in der gleichen Richtung wie während der Abkühlung magnetisiert. — Durch die zusätzliche Magnetisierung während der Abkühlung wird neben einer höheren Remanenz u. Koerzitivkraft eine um 50—100% höhere Güteziffer erzielt als durch die bisher übliche abschließliche Magnetisierung nach der Abkühlung der aus gleichen Legierungen bestehenden Magnete. (A. P. 2 295 082 vom 29/6. 1939, ausg. 8/9. 1942, D. Prior. 6/12. 1938.) 835.6411

**Western Electric Co., Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **Kenneth L. Scott**, Western Springs, Ill., V. St. A., *Dauermagnetstahl* enthält 0,5—1(%) C, 0,2—0,75 Cr u. 0,5—1,25 Mn. Bes. geeignet ist ein Stahl mit 0,6 C, 0,5 Cr u. 0,85 Mn. Beim Gießen u. Walzen kühlen sich die Stähle langsam ab, so daß die Carbide in außerordentlichem Umfange ausgeschieden werden unter Verlust magnet. Eigenschaften. Der Stahl muß daher wieder etwas über den krit. Punkt erhitzt werden, damit C mit Fe in Lsg. geht. Für die beschriebene Zus. genügt Erhitzung auf ca. 1450° F (788° C), dann wird der Stahl in Öl abgeschreckt. Das Abschrecken in Öl vollzieht sich schnell genug, um die magnet. Eigg. zu erhalten, verhindert aber ein Verziehen u. Reißen. (A. P. 2 343 481 vom 28/4. 1942, ausg. 7/3. 1944.) 802.6411

**Pantana Ltd.**, Glarus, Schweiz, übert. von: **Eduard Houdremont** und **Hans Schrader**, Essen, *Schnelldrehstahl* enthält 1—1,6(%) C, 1—6 Cr, > 1 u. < 5 Mo, 2—6 V u. einen W-Geh., der mindestens 50% des Mo-Geh., vorzugsweise 1—4%, beträgt. Bes. geeignet sind Stähle mit 1,2—1,5 C, 3—5 Cr, mindestens 3 u. < 5 Mo, 4—6 V u. 1—4 W. (A. P. 2 278 315 vom 24/2. 1938, ausg. 31/3. 1942. D. Prior. 31/3. 1937.) 802.6411

**Millers Falls Co.**, Greenfield, und **Hawkrige Brothers Co.**, Boston, übert. von: **William H. Shortell**, Greenfield, und **Leslie D. Hawkrige**, Newton, Mass., V. St. A., *Stahl für Sägeblätter* enthält 0,5—1(%) C, 0,5—1,5 Mn, 0,1—0,5 Si u. entweder 0,5 bis 3 W oder 0,25—1 V oder 0,25—3 Cr oder 0,5—1,5 Mo oder 0,5—1 Mo + 0,1—0,5 Cr oder 0,5—3 W + 0,1—0,5 Cr oder 0,25—1 V + 0,1—0,5 Cr. Als Beispiele sind angegeben Stähle mit 0,73 C, 0,7 Mn, 0,24 Si, 0,018 P, 0,019 S u. 0,63 V bzw. mit 0,68 C, 0,72 Mn, 0,24 Si, 0,016 P, 0,018 S u. 1,55 W. Die Sägeblätter sollen Härte, Zähigkeit u. Biegsamkeit besitzen, was am besten durch Härten von ca. 1510° F (821° C) erreicht wird. (A. P. 2 289 081 vom 30/8. 1938, ausg. 7/7. 1942.) 802.6411

**General Electric Co.**, übert. von: **Irving R. Valentine**, Erie, Pa., V. St. A., *Bremsen und Kupplungen* für schwere Fahrzeuge bestehen aus 2 zusammenwirkenden Stahlteilen, die einerseits 0,4—0,5(%) C, 0,6—0,9 Mn, 1,8—2,2 Si u. andererseits 0,5—0,6 C, 0,2 bis 0,4 Mn, 3,5—4,5 Cr, 7,5—8,5 Mo, 1,25—2 W, 0,9—1,25 V u. 0,25—0,3 Si enthalten. Die Metallteile können geschmiedet, gewalzt oder gegossen werden u. sind bis Dunkelrotglut, d. h. bis 500—600° C verwendbar. (A. P. 2 379 767 vom 22/7. 1942, ausg. 3/7. 1945.) 802.6411

**Republic Steel Corp.**, Cleveland, O., übert. von: **James A. Smail**, Youngstown, O., V. St. A., *Gewinnung von Zink* aus Nebenprodd. von Verzinkungsanlagen, die ZnO neben Zn-Metall enthalten, z. B. aus beim Dampfausblasen von verzinkten Rohren anfallendem Zn-Staub, ferner Zn-Aschen u. Salzsäumen. Die gegebenenfalls zerkleinerten Abfälle werden zur Entfernung der Chloride u. Oxyde gesiebt (vorzugsweise auf einem 16-Maschen-



sieb). worauf man das Grobe mit 1—10%  $\text{NH}_4$ - oder  $\text{Zn-NH}_4$ -Chlorid mischt u. die Mischung bei  $> 480^\circ$  schmilzt. Die fl. Schlacke wird entfernt u. ein Teil von ihr bei einer neuen Charge verwendet, indem man sie in einen leeren Tiegel gießt u. dann die neue Beschickung aufgibt. Die Menge an Retoursschlacke wird so bemessen, daß die Viscosität der neuen Schlacke die Zn-Abscheidung nicht in Frage stellt. Bei ca. 85%ig. Zn-Ausbringen erhält man ein Metall mit nahezu der gleichen Reinheit wie das eingeführte Verzinkungsmetall. (A. P. 2 332 403 vom 23/1. 1942, ausg. 19/10. 1943.) 818.6427

**American Smelting & Refining Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Albert A. Smith jr.**, Metuchen, und **John S. Smart jr.**, Scotch Plains, N. J., V. St. A., *Herstellung von Kupfer* mit hoher elektr. Leitfähigkeit u. hoher Erweichungs- bzw. Rekristallisationstemperatur. Zäh gepoltem Kupfer mit 0,025—0,07(%) O wird Cd in einer Menge von nicht über 0,1 zugesetzt. Das erstarrte Cu wird dann bei  $700$ — $1000^\circ$  so lange geglüht, bis alles Cd in fester Lsg. aufgenommen ist, worauf man abschreckt. Das zu Drähten oder Blechen verarbeitete Metall dient als Ersatz für Ag-haltiges Cu mit ca. 10 oz. Ag je ton. (0,03%). (A. P. 2 327 738 vom 6/9. 1941, ausg. 24/8. 1943.) 818.6433

**Berks County Trust Co.**, übert. von: **Francis O'Neill Wyllie**, Reading, Pa., V. St. A., *Raffination von Kupfer—Beryllium-Legierungen*. In die beträchtlich über ihren F. erhaltene Legierung wird trockener reiner  $\text{O}_2$  mindestens so lange eingeblasen, bis aller  $\text{H}_2$  entfernt ist, worauf man die Schmelze mit einem Alkali- oder Erdalkalimetall (Li-Kupfer oder Ca-Borid) desoxydiert. Bei der  $\text{O}_2$ -Behandlung werden alle Schlacken u. sonstigen Verunreinigungen an die Oberfläche gebracht u. entfernt. (A. P. 2 380 566 vom 13/12. 1941, ausg. 31/7. 1945.) 818.6433

**Alan Kissock**, Laurelton, N. J., V. St. A., *Gewinnung von Nickel* u. gegebenenfalls Co u. Cu aus Fe-haltigen Erzen. Die Erze werden unter Bedingungen red., bei denen nur Ni, Co u. Cu, nicht aber Fe in das Metall übergeführt werden, worauf man das Gut mit  $\text{HClO}_3$  oder Alkalihypochloritlsg. laugt. Dabei gehen Ni usw. in Lsg., während Fe größtenteils im Rückstand verbleibt. Zur Abtrennung des Fe-Restes dampft man die Lsg. ein u. erhitzt den Rückstand an der Luft auf unter  $540^\circ$ , worauf man das Ni mit W. auslaugt. Das Fe geht nicht mit in Lösung. Die reduzierende Behandlung der Erze wird mit C oder KW-stoffen bei Temp. unter  $870^\circ$  durchgeführt. (A. P. 2 341 873 vom 12/2. 1943, ausg. 15/2. 1944.) 818.6435

**Aluminum Co. of America**, Pittsburgh, übert. von: **Philip T. Stroup**, New Kensington, Pa., V. St. A., *Aluminiumlegierung* besteht aus 1—15 (%) Mg, 0,0005—0,02 Be, Rest Al. Der Be-Zusatz verhindert Krätzbelddg. beim Gießen, was sich bes. bei Gußlegierungen in einer größeren Dünfln. der Schmelze auswirkt. Die Legierungen können noch 0,1—5 Cu oder 2—14 Zn oder 0,3—5 Si enthalten. Zur Härtesteigerung können ferner noch unlösl. Zusätze, z. B. 0,1—2 Mn, 0,1—0,5 Cr, 0,01—0,5 Ti, 0,1—1 V, Mo, W oder U sowie 0,05—1 Zr, 0,1—2 Ni, 0,01—1 B u. 0,2—1 Co in einer Gesamtmenge von bis zu 2 zugegen sein. Eine Einw. des Be auf die Vergrütbarkeit der Legierung wurde nicht beobachtet. (A. P. 2 336 512 vom 19/9. 1939, ausg. 14/12. 1943.) 818.6443

**U. S. Metallic Magnesium Co.**, übert. von: **Donald W. Forsgren** und **Waldo W. Forsgren**, Salt Lake City, Utah, V. St. A., *Elektrolytische Magnesiumgewinnung* aus Salzlsgg. unter Verwendung eines Amalgams als Zwischenmittel (inter-phase medium). Das Amalgam besteht aus 12,4 (%) Pb, 13,02 Bi u. 74,58 Hg. Seine geringe Oberflächenspannung ermöglicht die leichte Entfernung von aus  $\text{MgH}_2$  bestehendem Schaum. (A. P. 2 379 429 vom 17/9. 1943, ausg. 3/7. 1945.) 818.6445

**Dow Chemical Co.**, übert. von: **Cyril M. Slansky**, Midland, Mich., V. St. A., *Magnesiumelektrolyse* in einem Bad aus geschmolzenem  $\text{MgCl}_2$ , das anorgan. B-Verbb. in Mengen von 0,0015—0,06% als Verunreinigungen enthält. Es wurde gefunden, daß die B-Verbb., die in gewissen  $\text{MgCl}_2$ -Mineralien vorkommen, eine Zusammenballung der an der Kathode abgeschiedenen Mg-Tröpfchen u. eine Vereinigung mit dem aufschwimmenden Metallbad verhindern. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit setzt man dem Elektrolyten feinverteilte metall. Mn oder eine reduzierbare Mn-Verb. ( $\text{MnO}_2$ , Mn-Halogenide) in mindestens der 1,5fachen Menge der B-Verb., höchstens jedoch 0,1%, zu. In Bädern, in denen Mg fein verteilt vorliegt, kann man dieses durch den Zusatz von Mn u. Durchrühren zum Zusammenballen bringen. (A. P. 2 382 450 vom 2/3. 1942, ausg. 14/8. 1945.) 818.6445

**Permanente Metals Corp.**, übert. von: **Alva C. Byrns**, Oakland, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Magnesium* durch carbotherm. Reduktion. Zur Erzielung einer Beschickung, in der  $\text{MgO}$  in äußerst feiner u. gleichmäßiger Verteilung in dem zur Red. erforderlichen Koks vorliegt, geht man von einer Dispersion von  $\text{MgO}$  u. gegebenenfalls Koks-kohle oder Pech in einem schweren KW-stoff aus, der keine nicht kokenden Bestandteile enthält, u. erhitzt die M. zur destruktiven Dest. des KW-stoffes. Der erhaltene Koks kann



gemahlen u. mit einem Bindemittel brikketiert werden. Bei der Verflüchtigung des Mg wird eine Staubbldg. vermieden u. damit ein reineres Kondensat erhalten. Außerdem geht die Red. bei niedrigerer Temp. vor sich. (A. P. 2 399 096 vom 21/2. 1943, ausg. 23/4. 1946.) 818.6445

Henry A. Doerner, Pullman, Wash., V. St. A., *Magnesiumgewinnung durch carbotherm. Reduktion*. Das bei der Red. gebildete, aus Mg-Dampf, CO u. fein verteilten Beschickungsrückständen bestehende Gemisch wird durch einen Sprühregen aus fl. KW-stoff auf eine Temp. abgeschreckt, bei der die Hauptmenge des Abschreckmittels verdampft u. der Rest mit dem Mg-Staub u. den Beschickungsrückständen eine fließfähige Paste bildet, die auf 1 Teil Feststoff 2 Teile KW-stoff enthält. Nach Abtrennung der Gase (CO) u. KW-stoff-Dämpfe werden aus der Paste in einem 2stufigen Verf. zunächst die KW-stoffe u. dann aus dem porigen festen Rückstand das Mg abdestilliert. Die bei der Dest. des KW-stoffs gebildeten Gase (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) benutzt man als Spülgase bei den Destillationen, um diese zu beschleunigen. Die beim Abschrecken verdampften KW-stoffe werden kondensiert u. erneut verwendet. Zum Versprühen des Kondensats benutzt man einen Teil der nicht kondensierten Gase (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). (A. P. 2 328 202 vom 30/12. 1940, ausg. 31/8. 1943.) 818.6445

Dow Chemical Co., übert von: William Clifford Newhams und Charles E. Nelson, Midland, Mich., V. St. A., *Gewinnung von Magnesium* aus verbrauchten, Alkali- oder Erdalkali-halogenide enthaltenden Flußmitteln, in denen Metall in Form kleiner Kügelchen suspendiert ist. Das Flußmittel mit einem Metallgeh. von 3—30%, vorzugsweise Rückstände aus Gefäßen zum Schmelzen von Mg u. seinen Legierungen oder von der Schmelzfluß-elektrolyse, wird auf eine Temp. erhitzt, bei der die ganze M. fl. ist (ca. 700°), worauf man die Schmelze, z. B. durch Luftenblasen, innig verrührt, um das Metall zu größeren Teilchen zu koagulieren. Der Vorgang kann durch Zusatz kleiner Mengen von geschmolzenem Mg unterstützt werden. Hierauf kühlt man die M. auf eine Temp. ab, bei der das Metall, nicht aber das Flußmittel, erstarrt (ca. 450°), u. trennt dann die Flußmittelschmelze von den Metallkörnchen, die man unter einer Flußmitteldecke unter Rühren zu einem einheitlichen Metallbad schmilzt. (A. P. 2 327 153 vom 2/7. 1942, ausg. 17/8. 1943.) 818.6445

Chicago Development Co., Chicago, Ill., übert. von: Reginald S. Dean und Clarence T. Anderson, Salt Lake City, Utah, V. St. A., *Magnesiumlegierung* für Bleche, Rohre u. Strangpreßteile, bes. für den Flugzeugbau, besteht aus 1—10 (%) Li, 2—10 Mn, 0,5 bis 2 Ag, Rest Mg. Für den Mn-Zusatz verwendet man Elektrolytmetall mit einer Reinheit von > 99,0, zweckmäßig 99,9. Die Legierung zeichnet sich durch hohe Härte u. Festigkeit aus. Li bedingt eine gute Verteilung der Bestandteile. Ag steigert die Festigkeit im kalt verformten Zustand u. die Gießbarkeit. (A. P. 2 376 868 vom 1/10. 1941, ausg. 29/5. 1945.) 818.6445

Mannesmannröhren-Werke, Deutschland, *Herstellung von Eisenpulver*. Das durch Zerstäubung eines schwach oder nicht Si-haltigen Gußeisens mit z. B. 4% C erhaltene feste Pulver wird entkohlt, indem es mit 15% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver gemischt u. in einem geschlossenen Behälter ca. 50 Min. bei 900° erhitzt wird. Das sich bildende CO entweicht durch eine Behälteröffnung. Danach werden die Oxydreste im Fe-Pulver durch Einleiten von H<sub>2</sub> reduziert. Das erhaltene Fe-Pulver enthält nicht mehr als 0,01—0,02% C u. hat ein weiches, poröses, zum Pressen u. Sintern des Pulvers günstiges Korn. — Die Verwendung von Gußeisen an Stelle des bisher üblichen Stahles zur Fe-Pulverherst. hat den Vorteil, daß die Zerstäubung des fl. Metalles nur mit Preßluft, d. h. ohne den bei Stahl erforderlichen Wasserdampfzusatz vorgenommen werden kann, da der hohe C-Gehalt des Gußeisens eine zu starke Fe-Oxydation verhindert. Auch ist die Abnutzung der Zerstäuberdüsen wegen der niedrigeren Schmelztemp. des Gußeisens geringer. (F. P. 900 422 vom 7/12. 1943, ausg. 28/6. 1944. D. Prior. 29/12. 1942.) 835.6475

Mannesmannröhren-Werke, Deutschland, *Herstellung von Eisenpulver*. Beim Entkohlen des mit pulverförmigem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gemischten Gußeisenpulvers wird die Glühtemp. derart zwischen 800 u. 950° eingestellt, daß einem höheren O<sub>2</sub>-Geh. der Mischung ein entsprechend niedrigerer Temperaturwert entspricht u. umgekehrt. Hierdurch ist es möglich, ein Fe-Pulver mit bestimmtem C-Geh. herzustellen. (F. P. 53 580 vom 12/4. 1944, ausg. 26/4. 1946. D. Prior. 22/3. 1943. Zusatz z. F. P. 900 422: vorst. Ref.) 835.6475

Alfred Teves, Maschinen- und Armaturen-Fabrik K. G., Deutschland, *Kolbensegmente aus Sinterlegierungen*. Nach beendeter Sinterung der aus Metallpulver gepreßten Kolben-segmente wird das hierbei benutzte Schutzgas (z. B. H<sub>2</sub>) im Ofen durch ein zementierendes oder nitrierendes Gas, z. B. Leuchtgas, ersetzt. Hierdurch wird das Schutzgas restlos aus den Sinterkörpern verdrängt u. eine schnelle u. wirksame Zementierung bzw. Nitrierung erzielt. (F. P. 902 294 vom 1/3. 1944, ausg. 23/8. 1945. D. Prior. 18/12. 1942.) 835.6475

**Ruhrstahl A. G.**, Deutschland, *Wärmebehandlung von Metallen für Lagerfutter, Propeller und ähnliche Gleitkörper*. Die aus einer Fe-Legierung mit 0,8–3(%) C, 0,1–1 Mn u. 0,2–3 Al durch Gießen hergestellten Blöcke oder durch Warmverarbeiten hergestellten Gegenstände werden derart abgekühlt, daß sich Graphit ausscheidet, dann derart über A<sub>3</sub> geglüht, daß der Graphit wieder gelöst wird, u. dann abgeschreckt u. derart unter A<sub>2</sub> angelassen, daß ein Gefüge mit wieder ausgefallenem feinem Graphit u. guten Festigkeits- u. Zähigkeitswerten erhalten werden. Z. B. enthält die Fe-Legierung 1,88 C, 18 Mn, 0,12 Si u. 1,05 Al. Das Verf. ist auch bes. für Ventiltteile geeignet. (F. P. 903 229 vom 6/4. 1944, ausg. 27/9. 1945. D. Prior. 16/3. 1942.) 801.6493

**Ruhrstahl Aktiengesellschaft**, Deutschland, *Herstellung von Lagerfütern und anderen Gleitkörpern* aus einer Fe-Legierung mit 0,8–3(%) C, 0,1–1,5 Mn, 0,2–2 Si u. 0,2 bis 2 Al. Die Blöcke oder das Halbzeug werden auf eine Temp. abgekühlt, bei der C sich als Graphit ausscheidet, dann auf eine Temp. über A<sub>3</sub> wieder erhitzt, bei der der Graphit wieder gelöst wird, dann abgeschreckt u. bei einer Temp. unter A<sub>3</sub> derart angelassen, daß der Graphit in möglichst feiner Verteilung vorliegt u. gute Festigkeit u. Zähigkeit erhalten werden. Z. B. enthält die Fe-Legierung 1,88 C, 1,15 Mn, 0,99 Si u. 0,24 Al. — Das Verf. ist auch bes. geeignet für Zylinderbüchsen u. Ventiltteile. (F. P. 905 688 vom 6/7. 1944, ausg. 11/12. 1945. D. Prior. 5/1. 1943.) 801.6493

**A. O. Smith Corp.**, übert. von: **Merrill A. Scheil**, Milwaukee, Wis., V. St. A., *Elektrodensalzbad*. Zur Warmbehandlung von Eisen u. Stahl bei etwa 2100° F (1150° C) dient ein Schmelzbad aus BaCl<sub>2</sub> in einem mit einer feuerfesten M., die im wesentlichen aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. SiO<sub>2</sub> besteht, ausgekleideten Behälter, in den Elektroden aus niedriggeköhltem Stahl mit 1,5–8% Si u. unter 0,2% C hineinragen. Der in diesem Bad sich bildende Schlamm, ein Gemisch aus BaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> u. BaSiO<sub>3</sub>, kommt schnell zur Abscheidung, so daß Reinheits- u. Flüssigkeitsgrad des Bades im wesentlichen erhalten bleiben. Elektroden mit 2–3% Si haben die größte Lebensdauer. (A. P. 2 306 912 vom 13/8. 1942, ausg. 29/12. 1942.) 835.6493

\* **Shorter Process Co. Ltd. und Albert E. Shorter**, *Warmbehandlung von Gegenständen aus Eisenmetallen*. Eine sehr heiße Flamme wird auf den eisernen Gegenstand gerichtet, so daß die Temp. der Oberfläche mindestens den krit. Punkt erreicht, bevor die Hitze zum Kern des Werkstücks vorgedrungen ist u. sein Gefüge verändern kann. Durch Abschrecken erhält die erhitzte Oberfläche ein martensit. Gefüge. Wiedererhitzen auf eine Temp. unterhalb des krit. Punktes ergibt eine gehärtete Oberfläche, die aber genügend Zähigkeit u. Dehnbarkeit besitzt, um Stößen Widerstand zu leisten, ohne zum Bruch oder zum Abspalten der Oberflächenschicht zu führen. (E. P. 572 474, ausg. 10/10. 1945.) 802.6493

**Clemens Batcheller**, Glens Falls, N. Y., V. St. A., *Nichtrostende, lithographische Stahlplatten*. Bleche aus 5%ig. Cr- oder 18/8 Cr–Ni-Stahl werden anod. bei 60–70° in einer wss. Lsg. behandelt, die 15–55% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 2–20% einer der folgenden Säuren enthält: Chromsäure, Vanadinsäure, Metavanadinsäure, Mangansäure, Permangansäure oder deren Salze. Die anod. Stromdichte beträgt 1–2,5 Amp/sq.in. (0,15–0,4 Amp/qcm). Als Kathode wird Tellurblei verwendet. Man erhält eine passivierte, silberweiße, körnige Oberfläche. (A. P. 2 375 210 vom 3/1. 1941, ausg. 8/5. 1945.) 804.6513

**Technical Castings & Mfg. Co.**, übert. von: **William van Amerongen und John N. Boyce**, Akron, O., V. St. A., *Oberflächenbehandlung von Hohlzylindern für luftgekühlte Verbrennungsmaschinen*. Bei aus Eisenlegierungen bestehenden Zylindern, die außen mit Kühlrippen aus Al versehen werden sollen, wird auf den für die Aufnahme der Kühlrippen bestimmten Teil der Oberfläche des Zylinders auf schmelzfl. Wege ein Überzug aus einer Cd-Legierung mit 0,1–10% Ni aufgebracht. Hierauf wird die Muffe mit den Kühlrippen aus Al auf den Zylinder aufgeschoben u. der Zwischenraum zwischen Zylinderoberfläche u. Muffe mit geschmolzenem Al von 1300–1450° F (704–788° C) ausgefüllt. Auf diese Weise wird eine feste Verb. des Zylinders mit der Muffe erreicht. — Zeichnungen. (A. P. 2 326 418 vom 28/2. 1941, ausg. 10/8. 1943.) 804.6517

**M. W. Kellogg Co.**, übert. von: **Robert K. Hopkins und Harry S. Blumberg**, New York, N. Y., V. St. A. *Herstellung von Metallüberzügen* auf unberuhigten oder halbberuhigten Stählen mittels Schweißelektroden, die im Lichtbogen unter einer Flußmittelschicht auf der Stahloberfläche das Überzugsmetall abgeben u. es mit der örtlich geschmolzenen aufblasenfreien Randzone des Stahles legieren. Bei der Bldg. eines Cr-Stahlüberzuges bestehen die Elektroden aus Flußeisenhohlkörpern mit einer Ferrochromfüllung, die im Falle eines zu bildenden Cr–Ni-Stahlüberzuges noch einen pulverförmigen, körnigen oder drahtförmigen Ni-Zusatz enthält. Als Flußmittel kommen Erdalkali-, Mn-, Al- oder Fe-

Silicate, ferner Aluminate u. Titanate, gegebenenfalls mit Zusätzen von CaO, SiO<sub>2</sub> oder MnO in Betracht. (A. P. 2 191 472 vom 5/11. 1937, ausg. 27/2. 1940.) 835.6517

Wm. S. Murray, *Verschleiß- und korrosionsfeste Oberflächen an Lagern*. Eine Pb-Legierung mit In wird als Film von 0,001—0,030 in. (0,025—0,076 mm) Dicke unmittelbar auf die Stahl- oder Eisengrundlage aufgebracht. Solche Filme sind gut widerstandsfähig gegenüber den üblichen Beanspruchungen bei Lagern. (E. P. 572 105, ausg. 24/9. 1945.) 802.6517

American Steel and Wire Co., N. J., übert. von: Samuel C. Avallone, Cleveland Heights, O., V. St. A., *Zinküberzüge auf Stahl*. Der Stahl wird vor dem Eintauchen in das Zn-Bad verкупfert. Hierdurch wird die Diffusion von Fe u. Zn verringert u. ein duktiler Zn-Überzug erhalten, der nur ca. 0,9—1,0% Fe enthält. Der verzinkte Stahl läßt sich gut kaltverformen. (A. P. 2 378 458 vom 24/5. 1943, ausg. 19/6. 1945.) 804.6523

J. N. Tuttle Inc., Bertha Sugden Tuttle und Thaddeus Navoy, V. St. A., *Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit phosphatierter Oberflächen von Metallen und Legierungen* durch Behandlung mit einer wss. Lsg. eines Stannosalzes. Dieses reagiert mit der Phosphatschicht unter Bldg. eines Komplexes aus Metallphosphat u. Sn, der eine äußerst widerstandsfähige, dichte u. glatte Oberfläche liefert. Fügt man der Sn-Salz-Lsg. einen geeigneten Farbstoff zu, so scheint er sich mit dem Komplex chem. zu binden u. ergibt eine bes. licht-, wasser- u. lösungsmittlechte Färbung. Zusätze von Stabilisatoren oder Fixativen, wie Mannit, Gummi arabicum, Dextrose, Gelatine usw., steigern den Korrosionsschutz weiterhin. Geeignete Salze sind Stannohalogenide, -sulfat, -fluoborat, -acetat, -oxalat, -tartrat, bes. SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (I); an Farbstoffen sind solche brauchbar, die sich in 5%ig. Lsgg. von SnCl<sub>2</sub> ohne Nd. u. Verfärbung lösen, z. B. Anthrachinongrün G, Safranin T, Alizarinblau GRL, Alizarinschwarzblau, Chinolingelb P, Methylenblau u. a. mehr. — Z. B. löst man 50 (Teile) I in 1000 W., erhitzt zum Sieden, gibt gegebenenfalls metall. Sn zu u. taucht die phosphatierten Stücke aus Stahl, Fe usw. in die Lösung. (F. P. 912 794 vom 26/7. 1945, ausg. 20/8. 1946. A. Prior. 27/4. 1944.) 832.6533

## IX. Organische Industrie.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Behandlung von Lösungen von Sulfonaten*. Die Sulfonatlgg., die man durch Verseifen mit wss. Alkalihydroxyd oder -carbonatlgg. von Prodd. erhält, die durch Einw. von SO<sub>2</sub> u. Cl<sub>2</sub> auf aliphat. oder cycloaliphat. gesätt. KW-stoffe mit mehr als 8 C-Atomen entstehen, befreit man dadurch von diese Lsgg. begleitenden neutralen Ölen, Kochsalz u. a. Verunreinigungen, daß man gegebenenfalls unter Hinzufügung von W. bei Temp. von 150—200° zur Trockne verdampft, wobei mit dem Wasserdampf die öligen Teile mitgerissen u. kondensiert werden können, dann die eingedampfte rohe M. mit einer begrenzten Menge W. (im allg. 50—150% der rohen trockenen Sulfonatmasse) verrührt, auf 30—95° schwach erwärmt u. die sich absetzende untere wss. Schicht in zweckmäßig sich nach unten verjüngenden Absatzgefäßen von der oberen breiigen Sulfonatschicht abtrennt. Die wss. Schicht enthält den größten Teil des im rohen Gemisch vorhandenen Salzes u. wenig Sulfonate. So erhält man nach dem Eindampfen einer Sulfonatlgg., die 3(%) neutrales Öl (I) u. 17 feste Substanzen enthält, einen Rückstand (II), der aus 81,6 Sulfonat, 14,3 Kochsalz (III), 2,1 Na-Sulfat (IV), 1 Na-Sulfid u. 1 I besteht. 60 Teile II vermischt man mit 40 Teilen W., erwärmt auf 50° u. läßt bei 20° absitzen. Nach dem Abtrennen der salzhaltigen wss. Schicht enthält die Sulfonatschicht noch 28(%) W., 5 III u. 1 IV, u. nach dem Zentrifugieren noch 23 W., 3 III u. 0,7 IV. Bei der Aufarbeitung gewinnt man 98% des in der Ausgangslgg. enthaltenen Sulfonats wieder. — 2 weitere Beispiele. (F. P. 899 332 vom 30/6. 1943, ausg. 28/5. 1945. D. Prior. 8/8. 1942.) 813.411

Charles Weizmann, England, *Herstellung von Äthylenchlorhydrin (I)* aus Äthylen u. HOCl. I wird aus den wss. Lsgg., die außer den bei der Rk. entstehenden Salzen noch einen Zusatz an anderen Salzen, z. B. NaCl, enthalten können, mit selektiven Lösungsmitteln, etwa im Gegenstrom, extrahiert. Es eignen sich u. a. gesätt., aliphat. Ketone, z. B. mit 5 C-Atomen, ungesätt., aliphat. Ketone mit 6 C-Atomen, alicycl. Ketone mit 5 oder 6 C-Atomen u. Aldehyde mit 4 C-Atomen, ferner Essigsäureester u. a. Ester; also Butyraldehyd, 2-Äthylhexanal, Furfural, Aceton, Methyläthyl-, Diäthyl-, Dipropylketon, Mesityloxyd, 3,4-Dimethylhexen-(3)-on-(2), Cyclopentanon, -hexanon, 4-Methylcyclohexanon, Ameisensäurebutylester, Essigsäureäthyl-, butyl-, -isopropyl-, -cyclohexyl-, -benzylester, Propionsäurebutylester, Buttersäuremethyl-, -äthyl-, -butylester, Isobuttersäurebutylester, Oxalsäurebutylester, Benzoesäureäthylester. — Beispiele. (F. P. 910 846 vom 17/5. 1945, ausg. 19/6. 1946. E. Prior. 18/8. 1942.) 832.444



**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Bereitung von höheren Alkoholen aus Fettsäuredestillationsrückständen*. Man löst das Ausgangsmaterial in einem nicht hydrierbaren u. leicht abtrennbaren Lösungsm., z. B. einem Alkohol mit 4—10 C-Atomen, scheidet aus der Lsg. die mineral. Verunreinigungen, z. B. durch Waschen mit verd. HCOOH oder Behandeln mit Bleicherde, ab u. läßt die Lsg. dann bei 100—500 at H<sub>2</sub> über fest angeordnete Katalysatoren rieseln. An Stelle der Fettsäurerückstände oder Fettsäuren selbst können auch ihre einfachen Derivv., z. B. Ester, verwendet werden. Geeignete Katalysatoren sind Cu-Ni-Katalysatoren, die durch Zusätze von Zn, Ba usw. aktiviert u. auf Träger aufgebracht werden können; auch Co-Katalysatoren sind brauchbar. Die optimale Hydrierungstemp. liegt zwischen 150 u. 300°, bes. 230 u. 270°. Das anfallende Alkoholgemisch wird durch Fraktionierung zerlegt. — Beispiel für die Hydrierung eines Rückstandes, der bei der Dest. von Fettsäuren der Paraffinoxydation anfällt (SZ. 34, VZ. 86, Aschegeh. 1,3%), in einem Alkoholgemisch (7—9 C-Atome) mit einem Cu-Cr-Katalysator auf Silicagel. (F. P. 906 167 vom 29/7. 1944, ausg. 26/12. 1945. D. Prior. 2/3. 1943.) 832.449

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Äthern*. Man setzt organ. Oxyverbb., die freie Oxygruppen enthalten, mit Verbb. aus organ. Oxyverbb. u. Metallen, deren Hydroxyde mit W. keine alkal. reagierenden Lsgg. geben, um. Als Oxyverbb. eignen sich z. B. *aliph. Alkohole von 4—15 u. mehr C-Atomen; Cyclopentanol, Cyclohexanol u. ihre Alkylderivv.; Mono- u. Polyoxybenzole u. -naphthaline u. Alkylderivv.; Benzyl-, Phenyläthylalkohol; Glykole, Glycerin*. Andere Atome oder Gruppen, wie Halogene oder Ketogruppen, können zugegen sein. Als Metallverbb. bevorzugt man diejenigen von Al, doch sind auch Mg-, Fe-, Mn-, Zn-, Cd-, Pb-Verbb. u. ihre Gemische brauchbar. Im allg. soll das Reaktionsgemisch fl. sein; wenn nötig, gibt man ein Verdünnungsmittel zu. Die Umsetzung erfolgt z. B. bei 200—300° oder noch höheren Temp.; bei leicht flüchtigen Substanzen kann erhöhter Druck angewendet werden. Die Ggw. von W. soll vermieden werden. — Z. B. erhitzt man 950 (Teile) *5,5-Dimethyl-3-methylhexanol-(1)* mit 1000 *Al-Verb. des gleichen Alkohols* 12 Stdn. im Autoklaven auf 320°, behandelt das Gemisch mit verd. HCl, wäscht die ölige Schicht mit W., trocknet sie u. dest. unter vermindertem Druck. Neben dem bei 290—300° sd. *Äther* (50%ig. Ausbeute) werden *2 Olefine* mit 9 bzw. 18 C-Atomen erhalten. — Aus *n-Hexylalkohol (I)* u. seiner *Al-Verb. Dihexyläther* vom Kp.<sub>15</sub> 100—110°, außerdem *Hexylen, I, Dodecylen* u. ein höher sd. Rückstand. (F. P. 906 144 vom 28/7. 1944, ausg. 24/12. 1945. D. Prior. 2/2. 1943.) 832.449

\* **E. I. du Pont de Nemours & Co. und Donald D. Coffman, Acetale**. Aliphat. Ester der Oxyessigsäure werden in Ggw. eines Hg-haltigen Katalysators bei 20—150° mit Acetylen behandelt. Z. B. erhitzt man 700 g Isobutyloxyacetat in Ggw. von 70 g HgSO<sub>4</sub> mit C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> unter 17,5 at Druck auf 110°. Es entsteht *Bis-(isobutyloxyacetat)-acetal* in 56%ig. Ausbeute. (E. P. 576 027, ausg. 15/3. 1946.) 809.473

**Louis Renault**, Frankreich, *Reinigung von Acetal*, das durch Anlagerung von Acetylen u. Alkohol in Ggw. saurer Katalysatoren gewonnen wurde. Nach dem Abfiltrieren des Hg-haltigen Katalysatorschlammes wird das Filtrat zunächst mit NH<sub>3</sub> genau neutralisiert u. von dem anfallenden NH<sub>4</sub>-Salz befreit, dann mit überschüssigem NH<sub>3</sub> behandelt, wobei sich Aldehyd-NH<sub>3</sub>-Verbb. bilden, die als schwere, harzartige M. dekantiert werden. Hierbei werden ca. 3% Acetal mitgerissen. Diesen Anteil an Acetal kann man dadurch zurückgewinnen, daß man das harzartige Prod. mit dem 4—6fachen Vol. W. versetzt, wobei das Acetal sich als oben schwimmende Schicht abscheidet. Diese wird dekantiert u. getrocknet. — Außer W. kann man auch Vaselineöl zufügen, welches das Acetal aufnimmt u. von ihm durch Dest. befreit werden kann. — Vgl. F. P. 874 770; C. 1943. I. 449. (F. P. 896 553 vom 16/7. 1943, ausg. 26/2. 1945.) 832.473

\* **Celanese Corp. of America**, übert. von: **Henry Dreyfus**, *Mehrwertige Alkohole* erhält man aus Halogenhydrinen in Ggw. von feinstverteiltem Cu oder Ag. — Man gibt zu HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl feinstverteiltes reaktionsfähiges Cu (dessen Herst. beschrieben wird), u. zwar in einer Menge, die dem Fünffachen der stöchiometr. Menge des vorhandenen Cl entspricht. Man versetzt das Reaktionsgemisch noch mit 5% (bezogen auf die Menge der Umsetzungsteilnehmer) CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, erhitzt 48 Stdn. unter Rückfluß u. fraktioniert. Man erhält *Tetramethylenglykol*. (A. P. 2 389 347, ausg. 20/11. 1945.) 813.475

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von 1,3-Butylenglykol (I)* durch katalyt. Hydrierung von Aldol (II), dad. gek., daß man bei oberhalb 50° liegenden Temp. u. bei Drucken von mehr als 300 at, zweckmäßig bei 700 at oder mehr, in fl. Phase arbeitet. — Z. B. wird II bei 700 at u. 90—110° in Ggw. eines Katalysators, der aus Silicagel besteht u. 20% Cu u. 1% Cr enthält, hydriert. Bei einem Durchsatz von 2,7 Liter II pro Liter Reaktionsraum u. pro Stde. wird I in 98%ig. Ausbeute gewonnen. (F. P. 902 000 vom 16/2. 1944, ausg. 14/8. 1945. D. Prior. 12/1. 1943.) 832.475

\* **Shell Development Co. und James G. Fife**, *Halogenierte organische Oxyverbindungen*. Wss. Lsgg., die ein H-Halogenid, wie HCl, u. einen ungesätt. Alkohol, wie Allylalkohol, enthalten, unterwirft man der Einw. eines elektr. Gleichstroms, der zwischen einer Anode u. Kathode durch die Lsg. geschickt wird. Es können so halogenierte organ. OH-Verbb., wie die Halohydrine des Glycerins, erhalten werden. (E. P. 569 656, ausg. 4/6. 1945.)  
813.483

\* **Ja. I. Sardalischwili, W. M. Turssin und W. M. Zyplakow**, *Sorbit*. Eine wss. Lsg. von Glucose schiebt man kontinuierlich zusammen mit H<sub>2</sub> unter Druck durch einen mit einem Katalysator versehenen Hydrierungsturm. Die fl. Hydrierungsprodd. können period. oder kontinuierlich abgezogen werden. (Russ. P. 67 562, ausg. 31/12. 1946.)  
813.496

\* **A. D. Posspejew und Je. A. Tschaban**, *Reinigung von Sorbit*. Ni-Reste, die im Sorbit (I) bei der Herst. von I durch Hydrierung von Glucose zurückbleiben, verhindern die biochem. Oxydat. von I zur Sorbose, einem Zwischenprod. bei der Herst. von Ascorbinsäure. Um das Ni zu entfernen, wird die wss. Lsg. von I unter Erhitzen mit CaCO<sub>3</sub> behandelt. (Russ. P. 64 925, ausg. 31/7. 1945.)  
813.496

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung organischer Schwefelverbindungen*. Klar gefärbte oder sogar ungefärbte Sulfonate (die auch nach längerer Aufbewahrung an der Luft, selbst bei verhältnismäßig hoher Temp. nicht braun werden) sulfochlorierter KW-stoffe aus der CO-Hydrierung erhält man durch Verseifung der Sulfochloride in Ggw. geringer Mengen (0,2–2%) reduzierend wirkender Stoffe, die man schon vorher, aber auch erst nach der Verseifung zugeben kann. Solche Stoffe sind Na-Hyposulfit, Formaldehydsulfoxylat, Hydroxylamin, Hydrazin, Arylhydroxylamin u. -hydrazin u. organ. Sulfinsäuren. (F. P. 901 147 vom 12/1. 1944, ausg. 18/7. 1945. D. Prior. 28/5. 1942.)  
819.514

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Nichtaromatische Sulfinsäuren*. Nichtaromat. Thiosulfonate (erhältlich durch Einw. von Metallsulfiden oder -sulfhydraten auf nichtaromat. Sulfohalogenide) werden mit Säuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Ameisensäure oder Essigsäure) behandelt. Die gebildeten Sulfinsäuren können in ihre Salze übergeführt werden. — Z. B. löst man 100 g eines Na-Thiosulfonats, das eine Kette von 15 C-Atomen enthält, in 200 g W., versetzt mit 140 g 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, trennt die obere ölige Schicht von der unteren wss. Schicht u. filtriert den ausgefallenen S ab. Die entstandene *Sulfinsäure* der Formel R-SO<sub>2</sub>H kann mit NaOH in das Na-Salz übergeführt werden. In ähnlicher Weise läßt sich Propansulfochlorid in *Propandisulfinsäure* umwandeln. — Die hochmol. Sulfinsäuren u. ihre Salze dienen als *Textilhilfsmittel* oder *Flotationsmittel*. (F. P. 899 957 vom 22/11. 1943, ausg. 15/6. 1945. D. Prior. 30/9. 1942.)  
809.516

\* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: **Kenneth W. Gee**, *Nitroparaffine*. Gute Ausbeuten an Nitroparaffinen erhält man durch Behandeln von Paraffin-KW-stoffen mit NO<sub>2</sub> in der Gasphase in Ggw. eines Katalysators, der aus reinem metall. Al besteht. — Sowohl C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> wie NO<sub>2</sub> leitet man mit einer Geschwindigkeit von 6 Liter pro Stde. bei Atmosphärendruck durch ein mit Al-Spänen gefülltes Glasgefäß, das eine Temp. von 260° aufweist. Die Kontaktzeit der heißen Umsetzungsteilnehmer mit dem Al beträgt ca. 60 Sek.; ca. 9,1% des durch die App. geschickten C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> werden in Nitroparaffin u. 2,9% in Oxyde des C umgewandelt. (E. P. 576 129, ausg. 20/3. 1946.)  
813.523

\* **Imperial Chemical Industries Ltd. und Gerard D. Buckley**, *Neue Nitrosulfone*. Nitroparaffine werden mit ungesätt. oder halogenierten Sulfonen in Ggw. von Kondensationsmitteln (Alkalihydroxyden, Alkoholaten, tert. Basen, quartären Ammoniumhydroxyden) u. Lösungsmitteln (Methanol, A., W.) umgesetzt. Z. B. erhitzt man 35 (Teile) Nitroäthan u. 150 Vinylbutylsulfon in Ggw. von 10 35%ig. KOH u. 300 A. 16 Stdn. unter Rückfluß. Man erhält *3-Nitro-1.5-bis-(butylsulfonyl)-3-methylpentan* (F. 104°). Analog entstehen *3-Nitro-1.5-bis-(methylsulfonyl)-3-(p-bromphenyl)-pentan* (F. 135°), *3-Nitro-1.5-bis-(p-tolylsulfonyl)-3-äthylpentan* (F. 151°), *3-Nitro-1-(p-tolylsulfonyl)-3-äthylbutan* (F. 122°), *Tris-(2-methylsulfonyläthyl)-nitromethan* (F. 214–216°), *3.3'-Dinitro-3.3'-dimethyldibutylsulfon* (F. 135°), *Isobutyl-3-nitro-3-(p-bromphenyl)-propylsulfon* (F. 92°) u. *p-Nitrophenyl-2-(1-nitrocyclohexyl)-äthylsulfon* (F. 120°). (E. P. 581 303, ausg. 8/10. 1946.)  
809.523

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc**, Frankreich, *5-Aminopentanol-1 und seine N-substituierten Derivate*. Hydriert man δ-Oxyvaleraldehyd (I) in Ggw. von Ammoniak oder eines prim. oder sek. Amins u. in Anwesenheit eines Hydrierungskatalysators, so erhält man Aminopentanole der allg. Zus. R'(R)N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>OH, worin R u. R' H oder gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Acylreste bedeuten. — Die N-acylierten



Deriv. der Aminopentanole geben, gekuppelt mit aromat. Diazoverbb., *Farbstoffe*, die eine gute Affinität zu Celluloseestern besitzen. Das nicht substituierte Aminopentanol u. seine N-alkylierten Deriv. dienen als *Zwischenprodd. zur Herbit. capillarak. Substanzen oder kosmet. Produkte*. — Man verrührt mehrere Stdn. bei gewöhnlicher Temp. bis zur Lsg. 42 (Gewichtsteile) Dihydropyran (II) mit 210 n/40 HCl, versetzt die so erhaltene I-Lsg. mit 70 konz. wss. Ammoniak, hydriert in Ggw. von 5 akt. Ni bei 70—100° u. einem Druck von 5—15 at, läßt erkalten, filtriert u. dest. das Filtrat. Man erhält 26 *Amino-5-pentanol-1*. Wenn man an Stelle von Ammoniak die entsprechenden Amine verwendet, erhält man in ähnlicher Weise *5-N-Methylaminopentanol-1*, Kp.<sub>3</sub> 95°; *5-N-Diäthylaminopentanol-1*; *5-N-Oxäthylaminopentanol-1*, viscose Fl., Kp.<sub>4</sub> 163°; *5-N-Benzylaminopentanol-1*, Kp.<sub>11</sub> 174—179°; *5-N-Phenylaminopentanol-1*, Fl., Kp.<sub>4</sub> 184—185°. — Eine aus 42 II erhaltene I-Lsg. hydriert man in Ggw. von 107  $\alpha$ -Naphthylamin in 170 A., filtriert dann in der Wärme, dest. den A. ab, entfernt das überschüssige Naphthylamin durch Wasserdampfdest., behandelt den Destillationsrückstand mit warmer verd. HCl, filtriert u. macht alkalisch. Es fällt ein Öl aus, das im wesentlichen aus *N- $\alpha$ -Naphthylamino-5-pentanol-1* besteht. (F. P. 898 936 vom 23/12. 1941, ausg. 11/5. 1945.) 813.528

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Halogenalkylaminen.** Salze von Aminoalkoholen mit vorzugsweise flüchtigen Säuren, bes. Halogenwasserstoffsäuren, werden mit substituierten organ. Sulfohalogeniden in der Wärme u. zweckmäßig in Ggw. von neutralen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln umgesetzt. Man arbeitet bei gewöhnlichem, mitunter auch bei erhöhtem oder vermindertem Druck. In letzterem Falle erhält man die Sulfonate der Halogenalkylamine. Ist der Aminoalkohol an eine nichtflüchtige Säure gebunden, so entstehen je nach der Stärke der Säure u. der sich bildenden Sulfonsäure sowie nach den Löslichkeitsbedingungen das Salz des Aminoalkylhalogenids mit dieser Sulfonsäure, während die ursprünglich an den Alkohol gebundene Säure freigesetzt wird; oder das Salz des Aminoalkylhalogenids mit dieser Säure neben der freien Sulfonsäure; oder Gemische der beiden Salze. — Geeignete Ausgangsstoffe sind beliebige organ. Sulfonsäuren, Alkylester von Halogensulfonsäuren u. Sulfaminsäurechloride, wie Propan-, Butan-1-sulfochlorid, Butan-1-sulfobromid, Propan-1.3-disulfochlorid, Hexan-1.6-disulfochlorid, Benzol-, p-Toluolsulfochlorid, Benzol-1.3-disulfochlorid, Chlorsulfonsäuremethyl- oder -n-butylester, Diäthyl-, Dibutylaminosulfochlorid, einerseits u. Aminoäthanol, N-Butylamino-, N-Diäthylamino-, N-Dodecylaminoäthanol, Butyldiäthanolamin, 3-Aminopropanol-(1) oder -(2); 3-Piperidinopropanol-(1); 5-Aminopropanol-(1) (I), N-( $\omega$ -Oxyamyl)-hexamethylendiamin (III), N,N'-Di-( $\omega$ -oxyamyl)-hexamethylendiamin, oxyäthyliertes Polyäthylenimin, Leuko-1.4-dioxyäthylaminoanthracinon, Azofarbstoff aus p-Chloranilin u. N-Dioxyäthylanilin usw., andererseits. Zur Bindung eines Überschusses an nichtflüchtigen Säuren ist es manchmal zweckmäßig, Salze von Hydroxylgruppenfreien Basen, wie Di- u. Tributylamin, mit austauschbaren Säuren (Halogenwasserstoffsäuren) zuzugeben. — Die Reaktions-Temp. liegt im allg. zwischen 80 u. 140°. — Z. B. wird 1 Mol I in Chlorbenzol gelöst u. in das *Hydrochlorid* übergeführt. Dann erhitzt man mit 1 Mol *Benzolsulfochlorid* (II) 5 Stdn. auf 100°. Beim Abkühlen scheiden sich etwa 50% der Theorie an *Chloramylaminbenzolsulfonat* kristallin ab. Weitere 40% werden aus den Mutterlaugen gewonnen. F. 133 bis 136°. — Aus *N-Isopropyl-5-aminopentanol-(1)* (durch katalyt. Red. von *Isopropylamin u. 5-Oxyvaleraldehyd* gewonnen) durch Überführung in das *Hydrochlorid* u. Umsetzung desselben mit II *Chloramylisopropylaminbenzolsulfonat*. — Aus 3-Aminopropanol-(1)-*hydrochlorid* u. II ein Salz vom F. 110—116°. — Aus III u. II ein Gemisch von *Hydrochlorid* u. *Benzolsulfonat des N-( $\omega$ -Chloramyl)-hexamethylendiamins*. (F. P. 896 209 vom 11/6. 1943, ausg. 15/2. 1945. D. Prior. 16/6. 1942.) 832.548

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Carbonsäuren.** Man läßt HNO<sub>3</sub> oder an O reiche Stickoxyde auf Äther der Zus. R—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—R', wobei R u. R' ident. oder verschieden sein können, u. H-Atome, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder heterocyclus. Reste, die ihrerseits Äthergruppen oder andere Substituenten enthalten können, bedeuten, einwirken. Die Rk. verläuft folgendermaßen: R—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—R' → R—COOH + R'—COOH. Geeignete Ausgangsstoffe sind z. B. *Diäthyl-, Dipropyl-, Di-butyl-, Diisobutyl-, Dibenzyläther* (I), *1.4-Butandiol-diäthyläther* (II), *1.6-Hexandiol-dimethyläther, Benzylmethyläther*. Verwendet man Methyläther (R = R' = H), so entsteht anstatt der erwarteten Ameisensäure CO<sub>2</sub>. Bevorzugte Reaktionstemp.: 10—40°. Sind aromat. Kerne vorhanden, so erfolgt manchmal auch eine Nitrierung. — Z. B. trägt man in 500 (Teile) 60—65%ig. HNO<sub>3</sub> bei 20—25° unter Rühren 100 Ae. ein, rührt einige Stdn. weiter, extrahiert mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. dampft ein. *Essigsäure* (III) in 75%ig. Ausbeute. — Aus *Di-n-propyläther Propionsäure*; aus I *Benzoesäure*; aus II *Bernsteinsäure* u. III. (F. P. 903 083 vom 29/3. 1944, ausg. 24/9. 1945. D. Prior. 24/10. 1942.) 832.644



**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Gewinnung von reinem Acetonitril (I)** aus den bei der pyrolyt. Spaltung von Kohle, Torf, Holz oder dgl. anfallenden Ketonölen. Man fraktioniert die Ausgangsstoffe durch Dest. in Ggw. von flüchtigen, gegebenenfalls halogenierten KW-stoffen als Hilfsflüssigkeiten sowie allenfalls von W., führt die ölige Schicht des azeotrop. Vorlaufdestillats in die Destillationsvorr. zurück, trennt aus der wss. Schicht durch Dest. das I ab u. entwässert es mit Dehydratisierungsmitteln oder durch azeotrop. Destillation. Aus dem Rückstand werden außerdem die Ketone, bes. Methyläthylketon (II), gewonnen. Sind in den Ausgangsstoffen große Mengen an Alkoholen vorhanden, wie dies bei den Ketonölen aus Hydrierungsprodd. von Lignit zutrifft, so entfernt man zuerst diese Alkohole (hauptsächlich Isopropyl- u. sek. Butylalkohol) durch Dehydrierung mit geeigneten Katalysatoren. Dabei entstehen Aceton oder II. — Geeignete Hilfsflüssigkeiten sind Hexan, CCl<sub>4</sub>, bes. sek. Butylchlorid usw. — Beispiele. (F. P. 906 182 vom 31/7. 1944, ausg. 26/12. 1945. D. Prior. 5/3. 1943.) 832.644

**Imperial Chemical Industries Ltd., James John Gray und Frank Burgess, England, Herstellung von Chloracetonitrilen** durch Umsetzung von Acetonitril (I) u. Cl<sub>2</sub> in der Dampfphase, dad. gek., daß man die gasförmigen Reaktionsprodd. derart mit W. wäscht, daß die Chloracetonitrile sich darin kondensieren, das Gemisch von Kondensat u. W. sich in eine wss., HCl-haltige u. eine nichtwss., die Chloracetonitrile enthaltende Schicht trennen läßt u. daß man diese zweckmäßig entgast. Z. B. führt man das Gasgemisch aus I u. Cl<sub>2</sub> bei 200—500° durch eine Reaktionskammer, die mit Cu-, Zn- oder einem Erdalkalihalogenid imprägnierte Aktivkohle enthalten kann, wäscht die gekühlten Gase, indem man sie im Gegenstrom zu herabfließendem W. in einem Waschturm aufsteigen läßt, u. verwirft entweder die wss. Schicht der sich unten ansammelnden Fl. oder führt sie in das Verf. zurück. Im letzteren Falle wird ein Teil der wss. Schicht kontinuierlich abgezogen u. durch frisches W. ersetzt, damit der Geh. an HCl nicht über 20% ansteigt. Das Reaktionsprod. wird fraktioniert usw. u. ergibt hauptsächlich *Trichloracetonitril* (II). — Beispiele, Vorrichtung. — Ausbeuten z. B. 58,3% II, oder 5,3% II, 17,6% *Dichloracetonitril*, 20,2% *Monochloracetonitril*. (F. P. 914 461 vom 13/9. 1945, ausg. 9/10. 1946. E. Prior. 18/1. 1943 u. 17/1. 1944.) 832.644

**Lonza-Werke Elektrochemische Fabriken G. m. b. H., Deutschland, Gewinnung und Konzentrieren von Crotonaldehyd bei der Herstellung von reinem Äthylacetat.** Beim Konzentrieren von Äthylacetat (I) zieht man aus der Stelle der Destillationskolonne, in der Crotonaldehyd (II) in günstigster Konz. vorliegt, ein Gemisch (III) von II, W. u. I ab. Dieser für II günstigste Konzentrationsbereich stellt sich bei einer Dest. eines 8—10% ig. I mit einem Geh. an II von 0,1—0,2% an der Stelle der Kolonne ein, an der eine Temp. von ca. 80—82° herrscht. III zieht man in eine Vorkolonne ab, in der das I abgetrieben wird, Das verbleibende II-W.-Gemisch wird dann in einer Destillationsvorr. in II-enthaltendes W., das in die Rektifizierblase zurückgeführt wird, u. in 10—15% W. enthaltenden II getrennt. Dieser wss. II wird dann schließlich in einer weiteren Kolonne in 98 bis 100% ig. II übergeführt. — Die zur Durchföhrung des Verf. geeignete App. wird beschrieben. (F. P. 899 702 vom 11/11. 1943, ausg. 8/6. 1945. D. Prior. 11/11. 1942.) 813.658

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Gewinnung von aliphatischen Dicarbonsäuren.** Die in üblicher Weise während der Herst. von *Adipinsäure* (I) durch Oxydation von geeigneten hydroaromat. Verb. aus den Mutterlaugen nach Abscheidung der I gewonnenen Dicarbonsäuregemische werden aus starken, wss., organ. oder anorgan. Säuren umkrystallisiert. — Z. B. löst man 50 kg eines Dicarbonsäuregemisches aus der Mutterlauge, die bei der Oxydation von Cyclohexanol mit HNO<sub>3</sub> u. nach der Abtrennung von I anfällt, bei 65° in HNO<sub>3</sub> (45°) u. kühlt die Lsg. auf 0° ab. Hierbei kryst. ein leicht filtrierbares Gemisch aus I, *Oxal-* u. *Bernsteinsäure* aus. Das Filtrat enthält die *Glutarsäure*. — Anstatt HNO<sub>3</sub> kann man z. B. auch 38% ig. HCl, 30% ig. Essigsäure oder 50% ig. Naphthalinsulfonsäure verwenden. (F. P. 901 841 vom 9/2. 1944, ausg. 7/8. 1945. D. Prior. 28/10. 1942.) 832.693

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Pimelinsäure (I).** Salze, z. B. Alkali- oder Erdalkalisalze, von 3-Oxo- oder 3-Oxypimelinsäure werden in Lsg. oder Suspension bei oberhalb 200° liegenden Temp. in Ggw. von Hydrierungskatalysatoren mit H<sub>2</sub> behandelt. Anstatt von den Salzen kann man auch von den Estern ausgehen, die vor oder während der Hydrierung verseift werden. — Z. B. werden in einem Röhrautoklaven 143 (Teile) *3-Oxopimelinsäuredibutylester* in Ggw. von 15 Cu-Ni-Mn-Katalysator u. 380 NaOH (10% ig.) bei 50 at H<sub>2</sub> (gemessen bei 20°) ½ Stde. auf 120° erhitzt; dann steigert man die Temp. innerhalb 1 Stde. auf 270° u. hält sie 1 Stde. auf dieser Höhe. Ausbeute: 55 I (68% der Theorie). (F. P. 901 956 vom 14/2. 1944, ausg. 14/8. 1945. D. Prior. 19/2. 1943.) 832.697

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von 3-Oxopimelinsäureestern** durch Einw. von Alkoholen auf *Furylacrylsäure* (I) unter Einleiten von HCl, dad. gek., daß man acycl. oder cycl. Alkohole, die oberhalb 90° sieden, z. B. Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, Methylcyclohexyl-, Benzyl-, Hexahydrobenzyl-, Methoxyäthyl-, Tetrahydrofurylalkohol, verwendet. — Z. B. leitet man in eine Suspension von 140 (Gewichtsteilen) I in 760 *Butanol* ohne Kühlung einen lebhaften HCl-Strom bis zur Sättigung, erwärmt langsam auf 100°, leitet bei dieser Temp. 5 Stdn. weiterhin HCl ein, wäscht das Gemisch bei Eistemp. mit NaCl-Lsg. neutral u. dest. im Vakuum. 3-Oxopimelinsäuredibutylester, Kp.<sub>1</sub> 165—170° (83% Ausbeute); aus dem Washwasser freie 3-Oxopimelinsäure. (F. P. 901 977 vom 15/2. 1944, ausg. 14/8. 1945. D. Prior. 19/2. 1943.) 832.697

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Halogeniden von Dicarbonsäureestern.** 1 Mol eines Dicarbonsäuredihalogenids wird mit 1 Mol eines Alkohols umgesetzt. Geeignete Ausgangsstoffe sind z. B. die Dichloride u. Dibromide von Adipin-, Pimelin-, Kork-, Sebacinsäure, von Phenylendipropionsäuren, Phthal-, Iso- u. Terephthalsäure, Dipropyl- u. Dibutylätherdicarbonsäuren, Thio- u. Sulfo-dibuttersäuren. Man gibt die berechnete Menge Alkohol langsam unter Rühren bei höchstens 30° in das gegebenenfalls in einem inerten Lösungsm. gelöste Dihalogenid u. reinigt den Ester gewünschtenfalls durch Dest. oder Umkrystallisierung. — Z. B. rührt man unter Eiskühlung u. Feuchtigkeitsausschluß in 550 (Teile) Adipinsäuredichlorid 100 Methylalkohol ein, erwärmt nach beendeter HCl-Entw. ½ Stde. auf dem Wasserbad u. dest. unter vermindertem Druck. 400 Adipinsäuremethylesterchlorid, Kp.<sub>12</sub> 109—110°. — Aus Terephthalsäuredichlorid u. Methanol Terephthalsäuremethylesterchlorid, Kp.<sub>12</sub> 135—137°, F. 38—40°. (F. P. 901 945 vom 14/2. 1944, ausg. 9/8. 1945. D. Prior. 21/1. 1943.) 832.698

\* **Imperial Chemical Industries Ltd.,** übert. von: **E. I. du Pont de Nemours & Co., Äther von Poly-(oxymethyl)-amiden.** Monomere aliph. Poly-(carbaminylmethyl)-äther werden in der Weise hergestellt, daß man eine Verb., die an einem aliph. KW-stoff-Rest mehrere N-(Oxymethyl)-carbaminygruppen besitzt, mit einem bis zu 5 C-Atomen enthaltenden Alkohol umsetzt, dessen Carbinolgruppe wenigstens 1 H-Atom hat. Die Rk. wird im wesentlichen unter Bedingungen, die die Ggw. von W. ausschließen, u. bei Temp. zwischen 0 u. 100° in Ggw. eines sauren Katalysators durchgeführt. — Textilien werden durch Imprägnierung mit diesen Äthern knitterfest gemacht. — Die Löslichkeit von Celluloseacetat (I) wird durch Zufügung eines dieser Äther zu einer Lsg. von I verringert, worauf das I in Filmform regeneriert u. der Äther durch Erhitzen verharzt wird. — *N.N'*-Bis-(methoxymethyl)-adipinsäureamid, F. 116° (Zers.); *N.N'*-Bis-(methoxymethyl)-oxamid, F. 139°; *N.N'*-Bis-(methoxymethyl)-fumaramid, F. 218° (Zers.); *N.N'*-Bis-(methoxymethyl)-succinamid, F. 114° (Zers.); *N.N'*-Bis-(methoxymethyl)-sebacinsäureamid, F. 122° (Zers.). (E. P. 557 932, ausg. 13/12. 1943.) 820.700

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Aliphatische Aldehydicarbonsäuren.** Man läßt in fl. Phase in Ggw. von Katalysatoren, z. B. Co, Mn, Cu, Fe oder V oder deren Salze, bei Temp. von 50—120° ohne Zugabe von organ. Säuren auf alicycl. Ketone Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gase einwirken u. arbeitet in der Weise, daß in dem Reaktionsgemisch das alicycl. Keton ständig vorhanden ist. — In ein Gemisch von 500 (Gewichtsteilen) Cyclohexanon (I) u. 6,6 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O leitet man feinst verteilt 125 Luft pro Stde. ein u. erhitzt gleichzeitig. Die O-Absorption beginnt lebhaft bei ca. 70°. Nach Einw. von 625 Luft erhält man eine sehr viscose Lsg., die man unter vermindertem Druck destilliert. Aus dem Destillat gewinnt man 400 l. Der Rückstand besteht aus einer braunen kristallinen M., einem Gemisch verschied. Tautomeren der *γ-Oxocaprönsäure*. In ähnlicher Weise erhält man aus Cyclopentanon ein Gemisch, das zu 85% aus *γ-Oxobutärsäure* u. zu 15% aus Glutarsäure besteht. (F. P. 899 295 vom 29/10. 1943, ausg. 25/5. 1945. D. Prior. 25/5. 1940.) 813.790

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, Umwandlung von Oximen cyclischer Ketone in Lactame.** Man löst Cyclopentanonoxim oder -hexanonoxim in niedrigen Fettsäuren, wie Essig- oder Propionsäure, fügt konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu u. erhitzt auf ca. 110°, ohne weiteres Erhitzen steigt die Temp. weiter bis auf 145°. Durch Dest. im Vakuum befreit man die Reaktionsprodd. von der Fettsäure, neutralisiert mit Natronlauge oder CaCO<sub>3</sub> unter Kühlung, trocknet u. erhält aus Bzl. oder Tetrachloräthan das Lactam. (F. P. 894 063 vom 16/4. 1943, ausg. 13/12. 1944. D. Prior. 4/4. 1942.) 819.836

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, Reinigung von durch Umlagerung von Oximen cyclischer Ketone erhaltenen Lactamen, besonders von Caprolactam.** Die Umlagerungsprodd. werden bei hoher Temp. einer Behandlung mit H<sub>2</sub> in Ggw. von Hydrierungskatalysatoren unter solchen Bedingungen unterworfen, daß die Lactame selbst nicht

oder nur in geringem Maße verändert, vor allem nicht in Hydrierungsprodd. umgewandelt, sondern nur die färbenden Verunreinigungen angegriffen werden. Oxime werden dabei in prim. Amine übergeführt u. diese können infolge ihres niedrigeren Kp. leicht durch Dest. entfernt werden. Die Temp. darf nicht so hoch sein, daß Hydrierung oder Polymerisierung der Lactame eintreten kann. Die Höhe des H<sub>2</sub>-Druckes ist ohne großen Einfluß. Um die Abtrennung des Katalysators zu erleichtern, verflüssigt man bei kontinuierlicher Arbeitsweise die Lactame zweckmäßig durch Zugabe von etwa 10% W., das durch Vakuumdest. wieder abgetrennt werden kann. — Z. B. werden 500 g *Caprolactam* (aus Cyclohexanonoxim) 40 Min. bei 160° in Ggw. von 20 g Ni-Katalysator (auf Infusorienerde) bei 60 at behandelt, das Prod. unter 100° abgekühlt, mit 50 g W. verflüssigt, filtriert, destilliert. (F. P. 904 162 vom 9/5. 1944, ausg. 29/10. 1945. D. Priorr. 27/10. 1941 u. 22/7. 1943.) 832.836

**Glucoseries Réunies, S. A.,** Belgien, *Herstellung kristallisierter Glucose von hoher Reinheit.* Man arbeitet kontinuierlich, indem man aus der Kristallisierovorr. (I) jeweils nur einen Teil der partiell kryst. M. abzieht u. ihn durch das gleiche Vol. an neuer Lsg. (Reinheit bis 86%) ersetzt. Die Temp. in der I wird dauernd sehr niedrig, z. B. auf 25 bis 30°, gehalten; die Temp. der Frischlsg. liegt bei ca. 60—80° u. wird beim Eintritt in die I plötzlich stark gesenkt. Um große Kristalle zu erhalten, erhitzt man den aus der I abgezogenen Teil der partiell kryst. M. auf 70° u. führt ihn in die I zurück, wo er plötzlich wieder auf 25—30° abgekühlt wird. Man kann gleichzeitig mehrere I verwenden u. u. a. durch Anwendung verschieden großer Mengen an Frischlsg. bzw. partiell kryst. Lsg. Kristalle von verschied. Größe erzielen. Die beim Zentrifugieren des Kristallisats aus der ersten I anfallende Mutterlauge kann in die zweite I eingeführt werden, usw. — Beispiele, Vorrichtung. (F. P. 910 473 vom 25/4. 1945, ausg. 7/6. 1946. Belg. Prior. 29/4. 1944.) 832.910

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Frankfurt a. M., *Herstellung von Schwefelkohlenstoff.* Schwermetallsulfide, bes. solche, die bei hoher Temp. in niedrigere Sulfurierungsstufen unter S-Abgabe übergehen, z. B. *Pyrite* oder *Chalkopyrite*, werden bei 500—900°, vorzugsweise bei 600—700°, mit *Methan* oder methanhaltigen Gasgemischen behandelt. Dabei entsteht hauptsächlich ein Gemisch aus CS<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>S, aus dem der letztere durch Absorption in Alkalilsgg. oder Oxydation zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entfernt werden kann. CS<sub>2</sub> wird aus dem bei 80° verflüssigten Gasgemisch durch Kondensation entfernt, wobei hauptsächlich nicht umgesetztes Methan übrigbleibt. Das letztere wird in den Reaktionsraum zurückgeleitet u. das Verf. kontinuierlich durchgeführt. Man erhitzt z. B. in einem Porzellanrohr von 1200 mm Länge u. 30 mm Durchmesser Pyrit von einer Korngröße von 1—4 mm 2 Stdn. im elektr. Ofen auf 690° u. leitet dann 24 Liter 92%ig. Methan hindurch. Das Reaktionsgemisch wird auf —80° abgekühlt, wobei eine wasserklare Fl. entsteht. Aus dieser gewinnt man durch Fraktionierung 7 g H<sub>2</sub>S u. 16,5 g CS<sub>2</sub>; Ausbeute (bezogen auf Methan): 22%. (F. P. 903 101 vom 30/3. 1944, ausg. 25/9. 1945. D. Prior. 30/12. 1942.) 805.1043

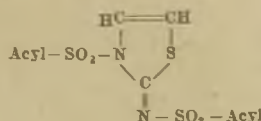
\* **British Industrial Plastics Ltd.,** *Dioxyethylharntstoffdialkyläther* werden durch Behandeln von Dioxymethylharntstoff mit einem aliph. Alkohol unter 30° u. bei einem p<sub>H</sub>-Wert unter 4 hergestellt. Die Acidität des Reaktionsgemisches wird reguliert mit Hilfe einer Säure, die durch Fällen mit einer zur Bldg. eines im Reaktionsgemisch im wesentlichen unlösl. Salzes befähigten Base wieder entfernt werden kann; man erhält so eine elektrolytfreie Lösung. (E. P. 558 683, ausg. 17/1. 1944.) 812.1054

**Compagnie Française Thomson-Houston,** Frankreich, *Herstellung von Thioindoxyl (I) über Thioindoxyl- $\alpha$ -carbonsäure (II). Anthranilsäurediazoniumchlorid* wird mit Na-Äthylxanthogenat zum Xanthogenat der Zus. III umgesetzt, dieses zu Thiosalicylsäure (o-Mercaptobenzoessäure) verseift u. die Säure mit Monochloressigsäure zu (o-Carboxyphenyl)-mercaptoessigsäure kondensiert. Alkalischemelze führt zu II u. Decarboxylierung zu I. — Ausführungsbeispiel. (F. P. 910 104 vom 24/1. 1942, ausg. 28/5. 1946.) 832.2978

**Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára R. T. (Dr. Kereszty & Dr. Wolf),** Ungarn, *Herstellung von Sulfonamidderivaten.* Derivv. von 2-Aminothiazolen, die durch 2 Arylsulfonsäuregruppen acyliert sind, werden in Ggw. einer tert. Base, wie Pyridin, mit heterocycl. Verb., die eine Aminogruppe, vorzugsweise in 2-Stellung zu einem heterocycl. N-Atom, enthalten, z. B. 2-Aminothiazol, 2-Amino-4-methylthiazol (I),  $\alpha$ -Aminopyridin (II), 2-Aminopyrimidin, 2-Amino-4-methylpyrimidin, 2-Aminothiodiazol, 2-Amino-5-methylthiodiazol, umgesetzt. Die zweifach acylierten 2-Aminothiazolderivv. sind Abkömmlinge der tautomeren Form des 2-Aminothiazols (Thiazolon-2-imids); sie enthalten eine Arylsulfonsäuregruppe an die Iminogruppe u. die andere an das heterocycl. N-Atom



gebunden u. entsprechen wahrscheinlich nebenst. Formel (vgl. F. P. 866 456; C. 1942. II. 1939). Sollen die 2 Arylsulfonsäuregruppen verschieden sein, so führt man zunächst eine solche Gruppe in den in 2-Stellung befindlichen Aminrest ein (vgl. F. P. 872 505; C. 1943. II. 343) u. unterwirft die so entstehenden Prodd. einer weiteren Acylierung. — Das Verf. liefert die



Monoarylsulfonderivv. in guten Ausbeuten, während dies bei der direkten Acylierung nicht immer zutrifft. — 4,4 g 2-(Benzolsulfimido)-3-(p-acetylaminobenzolsulfo)-thiazolin (III), F. 169°, u. 1,2 g I werden mit 6 ccm Pyridin 2—6 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, das Pyridin im Vakuum verjagt, der Rückstand  $\frac{3}{4}$  Stdn. mit 35 ccm 2n NaOH am Rückfluß erhitzt u. das Reaktionsgemisch mit 25 ccm 23%ig. HCl versetzt, wobei sich Benzolsulfo-2-aminothiazol (IV) in Krystallen vom F. 168° abscheidet. Das Filtrat wird mit einer Alkalilsg. versetzt, bis der Nd. sich wieder löst, u. mit Eisessig angesäuert. p-Aminobenzolsulfo-4-methylthiazol. — Aus II u. III entstehen IV u. p-Aminobenzolsulfo-2-aminopyridin. — Aus Di-(p-acetylaminobenzolsulfo)-2-amino-4-methylthiazol u. I p-Acetylaminobenzolsulfo-2-amino-4-methylthiazol. — Aus Di-(p-nitrobenzolsulfo)-2-amino-4-methylthiazol u. I p-Nitrobenzolsulfo-2-amino-4-methylthiazol, F. 193—199°. — Aus Di-(benzolsulfo)-2-amino-4-methylthiazol u. I Benzolsulfo-2-amino-4-methylthiazol, F. 240° (F. P. 894 067 vom 19/4. 1943, ausg. 13/12. 1944. Ung. Prior. 12/10. 1939.) 832.3136

Bata A. S., Deutschland, Herstellung von Bisulfiden durch Oxydation von aromatischen oder heterocyclischen Mercaptanen oder von Dithiosäuren, bes. von Dithiocarbaminsäuren mittels salpetriger Säure (I) in einer wss. Lsg. oder Suspension. Die Oxydation findet in Ggw. von inerten Gasen statt, welche direkt in der Reaktionsfl. gleichzeitig mit I erzeugt werden. Geeignete Zusatzstoffe für die Entw. des inerten Gases, z. B. CO<sub>2</sub>, sind Alkalicarbonat oder -bicarbonate. — 115 kg Mercaptobenzthiazol werden bei 70° in einer Lsg. von 27 kg NaOH in 1300 Liter W. gelöst. Dazu gibt man 46 kg NaNO<sub>2</sub> u. 46 kg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Unter langsamem Rühren werden 110 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt, welche mit 2000 Liter W. verd. worden sind. Man erhält 111 kg Dibenzothiazyldisulfid; F. 174—178°. — Ebenso wird aus dem Na-Salz der Dimethyldithiocarbaminsäure das Tetramethylthiuramdisulfid erhalten (F. 145—146°). (F. P. 899 716 vom 12/11. 1943, ausg. 8/6. 1945. D. Prior. 20/10. 1942.) 808.3142

Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland, Herstellung von Derivaten des Pyridins. Man leitet die Dämpfe von Aldehyden, Aldehydgemischen oder von Aldehyd-Keton-Gemischen gemeinsam mit NH<sub>3</sub> über Borphosphat, als Katalysator, z. B. 58 g Acetaldehyd u. 20 Liter NH<sub>3</sub> über ein Gemisch von koll. SiO<sub>2</sub> u. Borphosphat (10:1) bei 400° in einer Stunde. (F. P. 902 577 vom 10/3. 1944, ausg. 4/9. 1945. D. Prior. 29/3. 1943.) 819.3322

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Deutschland, Isolierung von α<sup>+</sup>-Lutidin (I) aus seinen Mischungen mit β- und/oder γ-Picolin, dad. gek., daß man in Ggw. von W. mittels ZnCl<sub>2</sub> die Picolin-ZnCl<sub>2</sub>-Verb. ausfällt u. das I aus der Lsg. gewinnt. — Z. B. läßt man unter Rühren u. Kühlen eine Lsg. von 5 (Teilen) ZnCl<sub>2</sub> in 10 W. in eine Lsg. von 10 Pyridinbasengemisch vom Kp. 140—145° in 30 W. fließen, filtriert die feste Verb. ab, behandelt sie mit NaOH u. dest. das Picolingemisch, das bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> Nicotin- u. Isonicotinsäure liefert. Aus der Mutterlauge wird I nach Alkalisierung durch Dest. gewonnen. (F. P. 904 472 vom 20/5. 1944, ausg. 7/11. 1945. D. Prior. 20/5. 1943.) 832.3324

Pyridium Corp., Edmond Thomas Tisza und Bernard Francis Duesel, Herstellung von Pyridin-3-sulfonsäure (I) und ihren Salzen. Man fügt period. Oleum u. einen Katalysator (Hg, Al, Mg, V u. ihre Sulfate) bei 250—320° zu einer Lsg. von Pyridinsulfat in Oleum. — Z. B. gibt man 250 (Teile) Pyridin bei 75° in dünner Schicht zu 750 Oleum (20% SO<sub>3</sub>), erhitzt 1 Stde. mit 3 Hg auf 250—270° unter Rühren, trägt nach 1, 2 u. 3 Stdn. jeweils 160 Oleum u. 1,5 Hg ein, erhitzt weitere 2 Stdn., gibt das Gemisch zu 7500 W., neutralisiert mit CaCO<sub>3</sub>, filtriert, versetzt das Filtrat, das pyridin-3-sulfonsaures Ca enthält, mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, bis es phenolphthaleinalkal. ist, filtriert u. dampft zur Trockne. Pyridin-3-sulfonsaures Na. Freie I aus dem Ca-Salz mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (F. P. 914 368 vom 11/9. 1945, ausg. 7/10. 1946. A. Prior. 24/2. 1943.) 832.3353

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Anreicherung von Chinolinbasen enthaltenden Gemischen oder Gewinnung dieser Basen in reinem Zustand. Man führt die Basen in ihre Monophosphate über, trennt diese Salze mit Hilfe ihrer verschied. Wasserlöslichkeit voneinander u. zerlegt sie dann wieder. Das Monophosphat von Chinolin (I) ist, im Gegensatz zu den entsprechenden Salzen von Isochinolin, Chinaldin usw., in

kaltem W. ziemlich schwer löslich. — Beispiel für die Zerlegung eines techn. Gemisches vom Kp. 220—245° (Geh. an I 65—70%). (F. P. 908 759 vom 10/1. 1945, ausg. 18/4. 1946. Schwz. Prior. 24/12. 1943.) 832.3378

I. R. Geigy A.-G., Schweiz, *Herstellung von Halogenderivaten des 8-Oxychinaldins (I)* durch Halogenierung von I nach an sich gebräuchlichen Verfahren. — Z. B. werden 11,1 (Teile) I in 140 Ameisensäure gelöst; dann führt man unter Kühlung die erforderliche Menge Cl<sub>2</sub> ein, gießt das Reaktionsgemisch nach beendeter Halogenierung in 1000 W., gibt verd. NaHSO<sub>3</sub>-Leg. zu, filtriert den Nd. ab, wäscht u. trocknet ihn. 5.7-Dichlor-8-oxychinaldin, F. 111—112°. — In ähnlicher Weise gewinnt man *Bromderiv.* oder *schwächer chlorierte Deriv.* von I. — Die Verb. sind in ihrer *baktericiden Wrkg., bes. an Staphylokokken u. Streptokokken*, den Halogenderiv. des 8-Oxychinaldins (5.7-Dichlor-8-oxychinaldin) überlegen. (F. P. 895 221 vom 4/6. 1943, ausg. 18/1. 1945. Schwz. Prior. 4/6. 1942.) 832.3382

\* M. W. Rubzow und M. W. Lisgunowa, 6-Methoxy-4-chlorchinaldin. Aus p-Anisidin u. Oxalessäure stellt man nach WISLICENUS (Ber. dtsh. chem. Ges. 1889. 3349) 6-Methoxy-4-oxychinaldinsäure her, decarboxyliert die Säure u. ersetzt die OH-Gruppe durch Cl. (Russ. P. 64 772, ausg. 31/5. 1945.) 813.3386

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: Maurice-Louis-Auguste Fluchaire und Serge Javorsky), Frankreich (Seine), *Herstellung von p-Aminobenzolsulfamidomethyl-4-pyrimidin*. Benzolsulfonylguanidine, die in p-Stellung eine Aminogruppe oder einen in eine solche Gruppe überführbaren Rest tragen, werden mit 1-Halogen-1-buten-3-onen, ihren Acetalen oder Enolderiv. kondensiert; anschließend kann erforderlichenfalls in p-Stellung eine Aminogruppe hergestellt werden. Die p-ständigen Reste können z. B. Acylamino-, Alkylidenamino-, Nitro-, Nitroso-, Azo-, Azido- oder Carbaminsäuregruppen sein. Die Rk. wird in Ggw. oder Abwesenheit von Lösungsmitteln u. vorzugsweise in Anwesenheit von Kondensationsmitteln, wie Alkalimetallen, -alkoholaten, Mineralsäuren, Säureanhydriden, Stickstoffbasen usw., durchgeführt. — Z. B. fügt man zu einer Leg. von 7 (Teilen) Na in 200 A. 25,6 p-Acetylaminobenzolsulfonylguanidin u. 10,4 1-Chlor-1-buten-3-on (I), läßt 5 Stdn. reagieren, dest. den A. ab, nimmt den Rückstand in 200 W. auf, filtriert, neutralisiert das Filtrat mit Essigsäure. p-Acetylaminobenzolsulfamidomethyl-4-pyrimidin fällt aus, F. 245°. Durch Verseifung der Acetylaminogruppe gelangt man zu p-Aminobenzolsulfamidomethylpyrimidin (II), F. 235°. — Aus I u. p-Aminobenzolsulfonylguanidin entsteht direkt II. (F. P. 913 985 vom 22/5. 1944, ausg. 25/9. 1946.) 832.3502

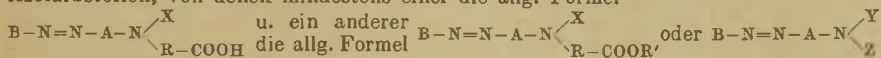
\* I. T. Strukow und N. A. Kopylowa, *Reinigung von Harnsäure*. Techn. aus Vogelkrementen erhaltene Harnsäure wird mit einer NaOH-Leg. behandelt, um Verunreinigungen zu lösen. Diese werden dann mit CaCl<sub>2</sub> gefällt. Man gibt nun noch mehr NaOH-Leg. hinzu, um Di-Na-Urat herzustellen, u. erhält daraus durch Ansäuern reine Harnsäure. (Russ. P. 67 225, ausg. 31/10. 1946.) 813.3516

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Fred Smith, *Färben von Mischgeweben*. Vf. versucht an Hand zahlreicher Beispiele einigermaßen sichere Vorschläge für das Färben von Mischgeweben der verschiedensten Zus. zu geben. (J. Soc. Dyers Colourists 61. 8—12. Jan. 1945.) 140.7020

C. D. Mell, *Blaue und purpurne Farbstoffe von Aquilegia vulgaris*. Vf. berichtet in einer kurzen Abhandlung, daß die zu den Hahnenfußgewächsen gehörende Akelei (Aquilegia vulgaris) vom 16. bis Mitte des 19. Jahrhunderts scheinbar als farbstoffliefernde Pflanze verwendet worden ist. Erst 1825 hat CARL LEUCHS aus Nürnberg die Pflanze näher untersucht u. gezeigt, daß die Knospen u. obersten Blüten einen echten blauen oder purpurnen Farbstoff für Seide u. Baumwolle ergeben. Wenn die durch mehrstd. Auslaugen der Blüten in lauwarmem W. erhaltene Leg. mit Pottasche behandelt wird, ergibt sie eine grüne Färbung, die durch Zugabe gewisser Säure nach rot umschlägt. Es fehlen aber bei LEUCHS wie auch in der Abhandlung von DAMBOURNEY über die Farbstoffpflanzen Europas Angaben darüber, in welchem Ausmaß die Pflanze verwendet worden ist u. welche Teile zur Herst. des Farbstoffs gebraucht wurden, obgleich es wahrscheinlich ist, daß die ganze Pflanze in früheren Zeiten in Frankreich zur Herst. einer indigoähnlichen Farbstoffsubstanz diente. Vf. verweist noch auf den farbstoffliefernden Rittersporn (Delphinium ajacis), der LEUCHS zu seinen Unters. veranlaßt haben kann. (Text. Colorist 62. 633. Sept. 1940.) 140.7082

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Deutschland, *Verfahren zum Färben von Kunstseide aus Celluloseestern oder -äthern.* Das Verf. besteht in der Anwendung von Gemischen aus Azofarbstoffen, von denen mindestens einer die allg. Formel



besitzt, in denen A einen Alkylrest ohne Sulfonsäure- u. Carbonsäuregruppen, B den Rest einer Diazokomponente ohne Sulfonsäure- u. Carbonsäuregruppen, X ein H-Atom oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylrest, R einen gegebenenfalls substituierten Alkylenrest, R' einen Alkyl-, Oxalkyl- oder Aralkylrest u. Y u. Z ein H-Atom, einen Alkyl-, Oxalkyl-, Polyoxalkyl-, Cyanalkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylrest bedeuten. Die carbonsäuregruppenhaltigen Farbstoffe erhält man beispielsweise nach F. PP. 832 669; C. 1939. I. 254, u. 861 675; C. 1941. I. 3445, die carbonsäuregruppenfreien Farbstoffe durch Kuppeln von diazotierten arom. Aminen aller Art mit N-substituierten Aminobenzolen. Die Farbstoffgemische erhält man entweder durch Pulverisieren der fertigen Farbstoffkomponenten oder aber durch Kuppeln eines Gemisches aus zwei verschied. geeigneten Azokomponenten mit derselben Diazokomponente oder mit zwei verschied. Diazokomponenten. Die Zus. des Farbstoffgemisches kann in weiten Grenzen variieren, obgleich das beste Mischungsverhältnis 1 : 1 ist. Die Anwendung der Farbstoffgemische erfolgt aus wss. neutralen oder sauren, verd. oder konz. Färbebädern. Auf diese Weise erhält man klare, lichtechte, kräftige Färbungen, bes. bei Mitverwendung von Dispergiermitteln. Die Farbstoffgemische besitzen ferner den Vorteil, das Färbegut sowohl aus verd. als auch aus konz. Bädern gleichmäßig kräftig zu färben. In einer Zusammenstellung werden Zus., Mischungsverhältnisse u. Farbtöne auf Kunstseide einer Reihe von erfindungsgemäß zur Anwendung gelangenden Azofarbstoffgemischen aufgeführt. (F. P. 894 289 vom 27/4. 1943, ausg. 19/12. 1944.) 812.7021

\* **Courtaulds Ltd. und John Boulton,** *Färben von Nylonfasern.* Man erzielt gleichmäßige Töne auf Nylonfasern mit direkt ziehenden Baumwollfarbstoffen, wenn man die Fasern mit einer wss. Lsg. eines der folgenden Oxydationsmittel vorbehandelt:  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $NaBO_3$ ,  $K_2S_2O_8$  oder saure  $NaOCl$ -Lsg. mit einem  $pH$  unterhalb 3. Die vorbehandelte Faser wird dann unmittelbar gefärbt. (E. P. 557 939, ausg. 13/12. 1943.) 820.7021

\* **English Velvet & Cord Dyer's Association Ltd. und George E. Holden,** *Behandlung von Fasern und Geweben.* Fasern oder Gewebe werden gefärbt, indem man sie mit Gelatine, Fischleim oder Leim imprägniert, dann trocknet u. erhitzt, worauf das Gut mit einem Estersalz eines Leukoküpenfarbstoffs behandelt wird. Muster werden dadurch erzeugt, daß man die Gelatine usw. nur an den nicht von dem Muster eingenommenen Stellen aufbringt oder daß man die Gelatine durch ein Oxydationsmittel mustergemäß entfernt. (E. P. 557 887, ausg. 9/12. 1943.) 820.7021

**Katalin Despics,** Ungarn, *Dickungsmittel für Tinten und Druckfarben* für die Textilindustrie, bes. zum Bedrucken von Leichtgeweben, bes. Kunstseidengeweben, bestehend aus dem Mehl von *Johannisbrotkernen* im Gemisch mit Stärkederivv., z. B. mit 80% *Dextrin*, u. weiteren Zusätzen, wie Weichmachungs- u. Benetzungsmittel. Das Gemisch wird mit W. bei 70—80° zu einer dicken Paste angerührt. Als Konservierungsmittel wird etwas Formaldehyd zugesetzt. (F. P. 895 249 vom 7/6. 1943, ausg. 18/1. 1945. Ung. Prior. 30/9. 1942.) 808.7021

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel,** Basel, Schweiz, *Herstellung neuer Derivate von N-Polyoxyalkylaminen.* Man kondensiert prim. oder sek. Arylamine, in denen mindestens ein arom. Kern mindestens eine aliph. Seitenkette mit mindestens 8 C-Atomen enthält, mit reduzierenden Zuckern unter gleichzeitiger oder anschließender Einw. von  $H_2$  in Ggw. von Hydrierungskatalysatoren u. läßt auf die erhaltenen Amine gegebenenfalls Alkylenoxyde einwirken. Die aliph. Seitenketten können substituiert oder durch Heteroatome unterbrochen sein oder auch aus Acylresten bestehen; sie können direkt oder über Heteroatome, wie N, O oder S, an den Kern gebunden sein. Geeignete Ausgangsstoffe sind z. B. 4-n-Octylanilin, p-Aminoanilide von Caprin-, Laurin-, Stearinsäure, m-Aminoanilid von Ölsäure, p-Aminophenylhydrazide von Laurin- oder Ölsäure, Laurinsäureester von p-Aminophenol, p-Aminobenzoesäureoctadecylester einerseits; l-Arabinose, d-Glucose (I), d-Fructose, d-Mannose, d-Galaktose, Maltose, Lactose andererseits. Die Kondensation kann in Ggw. von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln bei 60—100°, die Hydrierung bei 5—30 at u. 80—130° erfolgen. Anstatt von den beschriebenen Arylaminen kann man von solchen prim. oder sek. Arylaminen ausgehen, die einen Substituenten enthalten, der — gegebenenfalls nach Umwandlung — die Einführung einer aliph. Seitenkette gestattet, u. diese Seitenkette erst nach beendeter Kondensation u.



Hydrierung einführen; so wird etwa p-Aminobenzoesäure oder ein Ester aus dieser Säure u. einem niedrigmol. Alkohol mit einem reduzierenden Zucker kondensiert u. katalyt. red. u. dann die Seitenkette (mit mindestens 8 C-Atomen) durch Veresterung oder Umesterung entwickelt. Behandelt man die Prodd. mit Äthylen-, Propylenoxyd, Glycid usw., bes. in Ggw. von alkal. Stoffen, so werden Löslichkeitserhöhende Oxyalkyläthergruppen gebildet. — Die Prodd. sind capillarakt. u. werden als *Textilhilfsmittel* verwendet. — Z. B. erhitzt man 35 (Teile) *Laurinsäure-p-aminoanilid*, 21,7 I, 360 (Volumenteile) Methanol u. 40 W. am Rückfluß zum Sieden, bis sich alles gelöst hat, u. hydriert dann in Ggw. eines Ni-Katalysators bei 90–95° u. 20 at. Das Prod., wahrscheinlich *N-d-Sorbityl-N-(p-lauroyl-aminophenyl)-amin*, ist ein fast farbloses Pulver, das mit Eisessig u. W. eine klare, gut schäumende Lsg. gibt. *Netzmittel*. Behandelt man 6 (Teile) des Prod. mit 4,5 *Äthylenoxyd* u. 0,2 Na-Acetat 9 Stdn. im geschlossenen Gefäß bei 95–145°, so entsteht eine *viscose M.*, die schäumende wss. Lsgg. gibt u. als *Egalisierungsmittel* beim Färben von Halbwollegeweben oder beim Färben mit Küpenfarbstoffen benützt wird. — Weitere Beispiele. (F. P. 909 667 vom 13/3. 1945, ausg. 15/5. 1946. Schwz. Prior. 29/3. 1944.) 832.7023

**Mathieson Alkali Works, V. St. A., Entfärben von Textilgut.** Um Farbstoffe aus der Gruppe der Küpen-, Schwefel- u. Direktfarbstoffe von Textilgut herunterzubringen, behandelt man dieses bei Temp. zwischen 60 u. 93° mit 0,1–1%ig. NaClO<sub>2</sub>-Lsgg. mit p<sub>H</sub> zwischen 3 u. 5, die noch Essigsäure enthalten können. (F. P. 916 130 vom 22/10. 1945, ausg. 27/11. 1946. A. Prior. 4/2. 1943.) 819.7023

\* **Arthur H. Knight, William E. Stephen und Imperial Chemical Industries Ltd., Monoazofarbstoffe** werden hergestellt durch Diazotieren eines Amins der allg. Formel N–CO–NY–R–NH<sub>2</sub>, in der X, Y u. R die gleiche Bedeutung haben wie in E. P. 556 358, worauf man die so erhaltene Diazoverb. mit 2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure oder ihren Deriv. unter neutralen oder alkal. Bedingungen kuppelt. Die NH<sub>2</sub>-Gruppe dieser Sulfonsäure ist durch Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Oxalkylgruppen substituiert. Die Farbstoffe färben Wolle in rotbraunen Tönen. (E. P. 588 058, ausg. 17/12. 1943.) 820.7053

**Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Neue Azofarbstoffe** Man kuppelt in saurem Medium Diazoverbb. von Sulfamiden der allg. Zus. NH<sub>2</sub>–R<sub>1</sub>–

SO<sub>2</sub>–N  $\begin{matrix} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{matrix}$ , worin R<sub>1</sub> einen arom. Kern der Benzolreihe, in dem sich die NH<sub>2</sub>-Gruppe

in 3-Stellung zur SO<sub>2</sub>-Gruppe befindet, R<sub>2</sub> einen isocycl., aliph. oder arom. 6-gliedrigen Ring u. R<sub>3</sub> Alkyl oder Cycloalkyl darstellen, mit 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure (I). Die erhaltenen Farbstoffe färben Wolle ausgezeichnet licht- u. schweißecht. — Man löst 310,5 (Teile) 1-Amino-2-chlorbenzol-3-N-phenyläthylsulfamid (II) in 2400 85% ig. Essigsäure, diazotiert in Ggw. von HCl mit 69 Na-Nitrit, kuppelt in saurem Medium mit einer Lsg. von I, neutralisiert die Mineralsäure langsam durch Hinzufügen von Na-Acetat, macht nach dem Kuppeln mit Na-Carbonat neutral, filtriert u. trocknet. Der Farbstoff, ein rotes Pulver, färbt Wolle aus saurem Bade in licht-, schweiß- u. meerwasser-echten roten Tönen. An Stelle von II können 3-Aminobenzol-1-N-phenylmethylsulfamid, 3-Aminobenzol-1-N-phenyläthylsulfamid, 3-Aminobenzol-1-N-phenylethylsulfamid, 3-Amino-4-chlorbenzol-1-N-äthylcyclohexylsulfamid usw. verwendet werden. Ein Beispiel erläutert das mit den neuen Farbstoffen durchführbare Färbverfahren. (F. P. 902 059 vom 21/2. 1944, ausg. 17/8. 1945. Schwz. Prior. 22/4. 1943.) 813.7053

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Monoazofarbstoffe.** Man diazotiert 2,2'-Dioxytriphenylmethanmonosulfonsäuren oder ihre Deriv., die in dem die Sulfonsäuregruppe enthaltenden Kern eine diazotierbare Aminogruppe, aber keine Oxygruppe tragen, u. vereinigt sie mit kuppelnden Verbindungen. — Man erhält Farbstoffe, die aus neutralem Bad in wasser-, wasch- u. walkechten Tönen von bemerkenswerter Lichtechtheit färben. — Die Herst. der folgenden Farbstoffe ist beschrieben: 3,5,3',5'-Tetrachlor-2,2'-dioxy-4'-amino-2''-sulfotriphenylmethan (I) (erhältlich durch Kondensation von 1 Mol 4-Amino-2-sulfobenzaldehyd mit 2 Mol 2,4-Dichlorphenol in starker H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, rotstichig gelber Farbstoff; I → 1-(4'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon oder 1-(2'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, klar grünstichig gelb färbende Farbstoffe; I → 2-Aminonaphthalin oder 2-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure, orange, gut lichtecht; I → 2-(3',4'-Dichlorphenylsulfonylamino)-naphthalin oder 2-(3',4'-Dichlorbenzoylamino)-naphthalin, Farbstoffe von bes. guter NaBechtheit; I → 2-Oxynaphthalin, orange; I → 2-Oxynaphthalin-7-, -6-, -5- oder -4-sulfonsäure, rotorange; I → 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, orange; I → 2-Acetylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, bes. klare Farbtöne; I → 2-Oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure oder 1-Oxy-8-chlornaphthalin-5-sulfonsäure, sehr gut lichtecht rot; I → 2',3'-Oxynaphthoylamino-benzol, klares Rot von

guter NaBechtheit; I → 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Acetylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Benzoylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure oder 2-Dichlorbenzoylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure, rot; I → 2-Phenylamino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure, rotstichig braun; I → 2-(2'-Methyl-, 2-(2'-Methoxy-, oder 2-(4'-Methoxyphenylamino)-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure, dunklere Brauntöne bis grünstichig braun. — Anstelle von I kann man 3.3'-Dimethyl-5.5'-dichlor-2.2'-dioxy-4'-amino-2''-sulfo-triphenylmethan, 5.5'-Dichlor-2.2'-dioxy-4'-amino-2''-sulfo-triphenylmethan, 3.5.3'.5'-Tetrachlor-2.2'-dioxy-3'-amino-4''-sulfo-triphenylmethan, 3.5.3'.5'-Tetrachlor-2.2'-dioxy-3'-amino-4''-sulfo-triphenylmethan oder 3.5.3'.5'.2''-Pentachlor-2.2'-dioxy-4'-amino-5''-sulfo-triphenylmethan verwenden u. erhält Farbstoffe mit ähnlichen Eigenschaften. (F. P. 904 493 vom 22/5. 1944, ausg. 7/11. 1945. D.Prior. 29/5. 1941.) 813.7053

**Ges. für Chemische Industrie in Basel, Schweiz, Disazofarbstoffe** erhält man durch Kuppeln einer tetrazotierten 3.3'-Dioxy-4.4'-diaminodiphenylverb. in alkal. Medium mit 2 Mol. der gleichen Kupplungskomponente oder 2 Moll. untereinander verschied. Kupplungskomponenten, wobei mindestens eine Komponente eine Oxynaphthalinverb. ist, die keine Sulfonsäuregruppe, außer der Oxygruppe aber noch einen anderen Substituenten enthält. Die so erhaltenen Farbstoffe, die zum Färben bes. cellulosehaltiger Fasern, wie Baumwolle (A) oder Kunstseide, aber auch von Wolle, Seide oder Leder geeignet sind, können gegebenenfalls mit metallabgebenden Mitteln behandelt werden. — Die Herst. der folgenden Farbstoffe ist beschrieben: 3.3'-Dioxy-4.4'-diaminodiphenyl (I) → 2 Moll. 1-Amino-7-oxynaphthalin, violett-schwarzes Pulver, färbt A, mit Cu-Salzen (a) nachbehandelt, in echten grauen Tönen; I → 2 Moll. 2-Amino-7-oxynaphthalin, schwarzes Pulver, färbt A, mit a nachbehandelt, marineblau; I → 2 Moll. 2-Amino-6-oxynaphthalin, färbt A, nachbehandelt marineblau; I → 2 Moll. Monoglycerinätheroxyd des 2.6-Dioxy-naphthalins, violett-schwarzes Pulver, unlösl. in W., in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau u. in 10%ig. NaOH-Lsg. dunkelrot lösl., färbt A, mit a nachbehandelt echt marineblau; 3.3'-Dioxybenzidin → 2 Moll. 1-Naphthol-8-sulfamid, dunkles Pulver von grünem Bronzeglanz, in W. u. kalter Na-Carbonat-Lsg. bordeauxrot, in warmer Na-Carbonat- u. Alkali-Hydroxyd-Lsg. violett u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grünstichig blau lösl., färbt pflanzl. Fasern, mit a nachbehandelt, wasch- u. lichtecht marineblau; I → 2 Moll. 2-Oxynaphthalin-6-sulfamid, schwarzes Pulver von bronzefarbigem Glanz, in W. u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau, in einer 10%ig. Na-Carbonat-Lsg. blauviolett u. in einer 10%ig. Na-Hydroxyd-Lsg. blautichig rot lösl., färbt A, mit a nachbehandelt in echten violetten Tönen; I → 2 Moll. 2-Amino-8-oxynaphthalin, schwarzes bronzefarbenes Pulver, lösl. in 10%ig. Na-Carbonat- u. Na-Hydroxyd-Lsg. schwarzviolett, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau lösl., färbt A mit a nachbehandelt rotstichig grau; I → 2 Moll. 2-Amino-5-oxynaphthalin, bronzefarbenes Pulver, in 10%ig. Na-Carbonat- u. Na-Hydroxyd-Lsg. schwarzviolett, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau lösl., färbt A mit a nachbehandelt, rotstichig grau. — In einem weiteren Beispiel wird das Färben von A mit einem der erhaltenen Farbstoffe beschrieben. (F. P. 899 230 vom 28/10. 1943, ausg. 24/5 1945. Schwz.Prior. 30/10. 1942 und 28/9. 1943.) 813.7055

**I. R. Geigy Akt.-Ges., Schweiz, Polyazofarbstoffe**, die Cu-Komplexverb. zu bilden vermögen, erhält man durch Kuppeln von tetrazotierten 4.4'-Diamino-3.3'-dialkoxydiphenylverb. mit 1 Mol eines Aminoazofarbstoffs, den man durch saure Kupplung eines o-Carboxydiazoderiv. der Benzolreihe mit 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (I) erhalten kann, u. mit 1 Mol irgendeiner kupplungsfähige Oxygruppen enthaltenden Verb., die auch mit der ersten Kupplungskomponente ident. sein kann. Die erste Phase der Kupplung des tetrazotierten Deriv. mit 1 Mol der Aminoazofarbstoffe, die zu den Zwischenverb. führt, geht leicht vonstatten, während die Kupplung der zweiten Diazogruppe mit einem zweiten Mol nur schwierig vor sich geht. Diese Kupplung wird vorteilhaft in Ggw. von Pyridin (a) durchgeführt. — Die neuen Farbstoffe geben auf Baumwolle u. regenerierter Cellulose marineblaue bis violettbraune bis schwarze Töne, die, ohne daß der Farbton sich merklich ändert, durch Behandlung mit Cu-Salzen in der W.- u. Waschechtheit wesentlich verbessert werden können. — 24,4 (Teile) tetrazotiertes 4.4'-Diamino-3.3'-dimethoxydiphenyl (II) kuppelt man in Na-carbonat-alkal. Lsg. mit 37,5 2-(4'-Oxy-3'-carboxyphenylamino)-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure. Man trägt dann in dieses Zwischenprod. eine wss. Lsg. von 43,2 des Monoazofarbstoffs 5-Nitro-2-aminobenzoesäure (III) → I, 20 Na-Carbonat u. 150 a ein. Nach mehrst. Rühren bei gewöhnlicher Temp. erhält man den Trisazofarbstoff durch Ausalzen. Der Farbstoff, ein dunkles Pulver, in W. violettblau u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau lösl., färbt cellulosehaltige Fasern (F) nach dem Kupfern in rotstichig marineblauen naBechten Tönen. Ferner ist die Herst. der folgenden Farbstoffe beschrieben: III → I ← II → I ← III, dunkles bronzeglänzendes Pulver, in W. blau u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> violettblau lösl., färbt F in marineblauen Tönen, die nach dem Kupfern dunkler werden. 2-Aminobenzoesäure (IV) → I ← II → I ← III, bronzeglänzendes dunkles Pulver, in W.

blau u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> violettblau lösl., färbt F in marineblauen Tönen, die nach dem Kupfern dunkler werden; *Salicylsäure* ← II → I ← IV, dunkles Pulver, in W. violettrot, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau lösl., färbt F nach der Behandlung mit Cu-Sulfat violettbraun; IV → I ← II → 1-Amino-8-oxynaphthalin-2,4-disulfonsäure (V), dunkles bronzeglänzendes Pulver, in W. blau u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grün lösl., färbt F grünstichig marineblau; *m-Kresotinsäure*, ← II → I ← III, dunkles Pulver, in W. violett, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotstichig blau lösl., färbt F nach dem Kupfern sehr gut wasch- u. lichtecht schwarz; III → I ← II → 2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäure (VI), dunkles bronzeglänzendes Pulver, in W. u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau lösl., färbt F rotstichig marineblau; *Salicylsäure* ← II → I ← 4'-Oxy-4-aminoazobenzol-3,3'-dicarbonsäure, dunkles Pulver, in W. violett u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schwarzblau lösl., färbt F gekupfert in echten schwarzblauen Tönen; 4-Chlor-2-aminobenzoesäure (VII) → I ← II → 1-Oxynaphthalin-4-sulfonsäure (VIII), dunkles bronzeglänzendes Pulver, in W. blau u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> grünstichig blau lösl., färbt F gekupfert echt rotstichig marineblau; III → I ← II → 1-Oxynaphthalin-2-carbonsäure, dunkles Pulver, in W. violett u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau lösl., färbt stark gekupfert F in wasch- u. wasserechten schwarzen Tönen; VII → I ← II → I ← VII, bronzeglänzendes dunkles Pulver, in W. blau u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> violettblau lösl., färbt F in marineblauen Tönen, die nach dem Kupfern etwas dunkler werden. Ferner können die folgenden Farbstoffe erhalten werden (mit angeben ist der Farbton der gekupfertten Färbung): III → I ← II → V, marineblau; 4-Methyl-2-aminobenzoesäure → I ← II → VI, marineblau; IV → I ← II → 1-Amino-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure (IX), marineblau; 5-Chlor-2-aminobenzoesäure (X) → I ← II → 1-Phenylamino-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure (Xa), marineblau; III → I ← II → 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (XI), grünstichig marineblau; 4'-Oxy-4-aminoazobenzol-3,3'-dicarbonsäure → I ← II → VIII, marineblau; III → I ← II → 1-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, grünstichig marineblau; III → I ← II → 4,4'-Diamino-3,3'-dicarbozylmethoxydiphenyl → 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure, marineblau; III → I ← II → 1-Acetylamino-8-oxynaphthalin-2-sulfonsäure, rotstichig marineblau; IV → I ← II → 1-Benzoylamino-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure (XII), grünstichig marineblau; X → I ← II → XI, marineblau; III → I ← II → IX, grünstichig marineblau; III → I ← II → 1-Acetylamino-8-oxynaphthalin-4-sulfonsäure, rotstichig marineblau; III → I ← II → Xa, rotstichig marineblau; III → I ← II → XII, rotstichig marineblau; 5-Sulfo-2-aminobenzoesäure → I ← II → 2-Oxynaphthalin, rotstichig marineblau. (F. P. 901 005 vom 6/1. 1944, ausg. 16/7. 1945. Schwz. Priorr. 22/12. 1942, 9/3. 1943 u. 14/10. 1943.) 813.7055

\* A. A. Kusnetzow, M. F. Ssilin und M. M. Agalzew, *Schwefelfarbstoffe*. Für die Herst. von z. B. Schwefelschwarz schickt man ein Gemisch von Dinitrophenol, S u. einer Lsg. von NaOH u. Na<sub>2</sub>S kontinuierlich durch eine Reaktionszone, in der das Gemisch 10 bis 15 Min. lang einer Temp. von 150–160° ausgesetzt wird. Der Farbstoff wird dann in üblicher Weise abgeschieden. (Russ. P. 67 125, ausg. 30/9. 1946.) 813.7071

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

O. W. Willcox, *Kunststoffe aus Zuckerrohrbagasse*. Die in Rohrzuckerfabriken billig u. reichlich anfallende Bagasse (I) wird auf 7% Wassergeh. getrocknet, zerkleinert u. im dampfbeheizten Autoklaven unter Rühren mehrere Stdn. mit Anilin (Mengenverhältnis I: Anilin = 190:53,5) digeriert. Das schwarze, unlösl. Material wird gepulvert, mit Furfurol plastifiziert u. nach Zugabe von Zinkstearat (als Schmiermittel) bei 93–180° verpreßt. In einem weiteren Verf. wird I mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Druck verkocht u. das unlösl. Material in ähnlicher Weise wie beim Anilinprozeß weiterbehandelt. Prodd. nach dem Anilinverf. zeigen günstigere Preßeigg. u. vor allem höhere Wasserbeständigkeit, wodurch sie bes. zur Herst. elektr. Isoliermaterialien geeignet sind. Beim Säureverf. fällt Glucose als Nebenprod. an. Furfurol läßt sich in Ausbeuten von ca. 12% durch Hydrolyse von Bagasemark gewinnen. (Sugar 36. 20–28. Sept. 1941.) 253.7194

Edward F. Mellon, *Bestimmung der maximalen Wasseraufnahme bei Proteinkunststoffen*. Zur Erzielung einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung werden statt der üblichen Probepfättchen solche von 5,08 cm Durchmesser u. 1,6 mm Dicke verwendet. Man bestimmt das Gewicht (a) der nach 24std. Aufbewahren in W. oberflächlich abgetrockneten Proben sowie das beim Trocknen bei 105° erhaltene Trockengewicht (b) u. errechnet den Feuchtigkeitsgeh. bei annähernder Sättigung nach (a – b)/a · 100. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 743. Nov. 1945. Philadelphia.) 116.7214

Carbonisation et Charbons Actifs, Frankreich, *Anstrichmittel*. Die nach dem Verf. des Hauptpatents als Anstrich für Wände verwendeten koll., mineral. Substanzen erhalten außer einem Zusatz von Schaummitteln noch einen solchen von unlösl. Erdalkali-



verbb., wie *Kreide* u. *Baryt*, u. von einigen Prozenten Na-Silicat-Lösung. Sie werden dadurch nach dem Trocknen wasserfest u. eignen sich auch zur Verwendung auf Holz, Glas u. Metalloberflächen. (F. P. 53544 vom 12/4. 1944, ausg. 4/3. 1946. Zusatz zu F. P. 887 108.) 805.7093

Charles Frédéric Robert Flexer, Frankreich, *Bindemittel für Farben, Leime, plastische Massen und Gemische* erhält man aus Alkalisilicaten u. einer geringen Menge Casein (I) in Ggw. von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden oder ihrer Salze u. Gemische oder in Ggw. von anderen Stoffen, die I zu quellen oder zu lösen vermögen, ohne das Silicat zu verändern. — Man zerreibt 100 (g) Wasserglas mit 6 I u. 12 reinem Kalk. Nach 24—48 Std. setzen sich drei Schichten ab: 1. 10% einer oberen alkalireichen Schicht; 2. 75% einer mittleren fl., durchsichtigen oder opaleszierenden Schicht u. 3. 15% eines festen weißen Salzes. Die mittlere Pl. (II) kann als fl. Leim, Lack oder Imprägnierungsmittel verwendet werden. Mit anorgan. u. organ. Pigmenten gemischt kann II in Farbsäften u. Lacken Verwendung finden. Gemischt mit Kalk, Zement, Tonen, Gips, Sand, Glasstaub u. Glaswolle, Kork- u. Holzpulver, Sägespänen, pflanzlichen oder tier. Fasern, cellulosehaltigen Gemischen, bindet II gut ab, macht gegen Feuchtigkeit widerstandsfähig u. verleiht guten Glanz. (F. P. 912 460 vom 1/3. 1945, ausg. 9/8. 1946.) 813.7093

Sven Christian Johansson, Schweden, *Korrosionsverhütende Öle*, gek. durch Zumischung einer kleinen Menge (z. B. 0,01—0,2%) LiNO<sub>3</sub>, das in einem organ. Lösungsm., wie Amylalkohol, gelöst ist. Verwendung in *Motorreibstoffen, trocknenden Ölen für Überzüge u. Anstrichmassen* usw. (F. P. 911 576 vom 19. 6. 1945, ausg. 12/7. 1946. Schwed. Prior. 30/10. 1943.) 832.7093

Chemische Werke Albert, Deutschland, *Feuerschutzanstrich*. Die Anwendung von *Ammoniummetaphosphat* als Feuerschutzmittel für Außenanstriche wird verbessert, wenn man ihm ein Bindemittel zusetzt, das das Auswaschen durch Regenwasser verhindert. Man benutzt dazu bes. wss. Emulsionen von Ölen, Harzen, Wachsen, Teer (? der Ref.) u. ähnlichen Stoffen, oder Lsg. von Leim, Casein oder Gelatine. Einige dieser Mischungen eignen sich auch zur Erhöhung der Feuersicherheit von Papier u. Textilien, weil sie aus den letzteren durch die üblichen Waschmittel nicht entfernt werden. (F. P. 896 121 vom 2/7. 1943, ausg. 13/2. 1945. D. Prior. 27/2. 1942.) 805.7093

\* American Cyanamid Co. und Arthur H. Stevens, *Dipentaerythritester*. Künstliche trocknende Öle von verbesserten trocknenden *Eigg.* werden hergestellt durch Verestern von Dipentaerythrit mit einem Gemisch aus freien ungesätt. Fettsäuren, die aus einem natürlichen trocknenden oder halbtrocknenden Öl gewonnen wurden, als dem einzigen sauren Veresterungsmittel. (E. P. 556 829, ausg. 25. 10. 1943.) 812.7097

\* Aluminum Co. of America, übert. von Ralph B. Mason, *Aluminiumdruckplatten*. Nach der üblichen Behandlung der Oberfläche mit Säuren, Alkalien u. Lsg. anorgan. Salze oder Gemischen davon wird die Platte noch 5—10 Min. in eine heiße Lsg. eines lösl. Silicates eingetaucht. (Can. P. 427 626, ausg. 22/5. 1945.) 805.7105

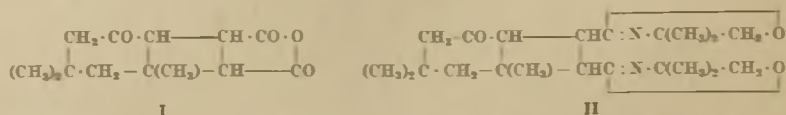
Rütgerswerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung harzartiger Kondensationsprodukte*. Harze von citronengelber bis gelblichbrauner Farbe, die bes. für die Lackfabrikation Eignung besitzen, erhält man, wenn man Phenole u. Phenoläther mit Aldehyden oder ihren Polymeren reagieren läßt, wobei man von Gemischen ausgeht, die Polyacryphenol u. Phenoläther, vorzugsweise Polyacryphenoläther, enthalten. Zur Verwendung kommen z. B. als Phenole: p,p'-Dioxydiphenyl, p-Oxydiphenyl, Dioxynaphthalin, o-Oxydiphenyl u. o,o'-Dioxydiphenyl; als Äther: p- u. m-Methoxydiphenyl, o,o'-Dimethoxydiphenyl u. Diphenyläther. Z. B. dienen als Harzgrundlage 51 (Teile) p-Oxydiphenyl, 18,5 p-Methoxydiphenyl (Molekularverhältnis = 3 : 1) u. 17 Hexamethylentetramin oder 75 o,o'-Dioxydiphenyl, 29 o,o'-Dimethoxydiphenyl u. 37 Paraformaldehyd. (F. P. 896 643 vom 21/7. 1943, ausg. 27/2. 1945. D. Prior. 4/8. 1942.) 819.7117

\* British Glues & Chemicals Ltd., Royston B. Drew und Kenneth R. Dutton, *Herstellung eines kautschukartigen Stoffes*, der sich als Zusatz zu Celluloselacken eignet. Man erhitzt 1 oder mehrere Proteine (hier *Leim* oder *Gelatine*) mit 1 oder mehreren organ. mehrbas. Säuren (*Adipin-, Azelainsäure*, das bei der Oxydation von Ölsäure erhaltene Gemisch aus 2-bas. Säuren). Das Reaktionsprod. wird mit 1 oder mehreren mehrwertigen Alkoholen, wie *Glycerin* oder *Triäthanolamin*, weiter umgesetzt. (E. P. 576 228, ausg. 25/3. 1946.) 811.7117

Jean Guiraud, Frankreich (Seine), *Härten von Materien und Lackierungen*. Um die gesamte Oberfläche von Anstrichen u. Lackierungen gleichmäßig zu härten, setzt man die mit Anstrichen oder Lackierungen versehenen Gegenstände in geschlossenen Räumen einem verminderten Druck aus, den man auch in verschied. Abstufungen einwirken

lassen kann. Gegebenenfalls kann man auch das bisher ausgeübte Härten durch Wärmebehandlung mit der Behandlung unter vermindertem Druck verbinden. (F. P. 914 941 vom 25/4. 1945, ausg. 22/10. 1946.) 813.7117

\* Oskar Huppert, Reaktionsprodukt von Isophoron und Maleinsäureanhydrid. Erhitzt man 138 g Isophoron u. 98 g Maleinsäureanhydrid 1 Stde. bei 110°, so erhält man 7.5.5-Tri-methyl-3-cyclohexanonbenzocyclobutan-1.2-dicarbonsäureanhydrid von der Zus. I.



Werden I u. 178 g 2-Amino-2-methyl-1-propanol vorsichtig gemischt, so steigt die Temp. des Gemisches schnell auf 85°. Man erhitzt dann noch 1 Stde. bei 125° u. erhält eine Verb. der Zus. II, ein Oxazolinderiv. von I. Die neuen Benzocyclobutan-deriv. sind als Lösungsmittel für Öle, Wachse, Harze u. Cellulosederiv. verwendbar. (A. P. 2 385 281, ausg. 18/9. 1945.) 813.7125

Dr. Alexander Wacker Ges. für Elektrochemische Industrie G. m. b. H., Deutschland. Herstellung von Estern. Man läßt sek. aliph. Aldehyde mit mindestens 4 C-Atomen u. einmal oder mehrmals verzweigter Kette u. einer CH-Gruppe in 2-Stellung bei Siedetemp. mit aliph. Alkalialkoholaten in Ggw. freien kaut. Alkalis reagieren. Die Alkalialkoholate können aus Alkoholen u. kaut. Alkalien durch azeotrop. Dest. gewonnen werden. Es ist vorteilhaft, Verdünnungsmittel zu benutzen, die an der Rk. nicht teilnehmen, z. B. Benzol. Geht man von verschied. Aldehyden u. oder Alkalialkoholaten aus, so bilden sich gemischte Ester. Gebildetes W. wird dauernd oder zeitweise durch Dest. abgeführt. Die erhaltenen Ester sind schwer verseifbar, sie eignen sich als Zwischenprod. für die Herst. von Weichmachern. Die bei der Rk. als Nebenprod. gebildeten Fettsäuren sind nach Veresterung ebenfalls als Weichmacher verwendbar. Man dest. z. B. ein Gemisch von 28 g KOH u. 200 g 2-Äthyl-n-butanol-1, trennt die wss. Fraktion von dem Destillat ab u. gibt den Alkohol bis zur Alkoholatbildg. wieder zurück. Zu der zurücklaufenden Fl. setzt man ein Alkoholgemisch, das durch partielle Hydrierung von 2-Äthyl-n-crotonaldehyd erhalten worden ist u. das 200 g 2-Äthyl-n-butyraldehyd (I) enthält. Nach 1std. Kochen ist die Rk. beendet, man wäscht mit W. u. dest. die ölige Fraktion. Es werden 143 g 2-Äthyl-n-butyraldehyd (I) mit Kp.<sub>15</sub> 97° u. D.<sub>20</sub> 0,860 gewonnen. Durch Dest. der angesäuerten wss. Schicht erhält man 16 g 2-Äthyl-n-buttersäure mit Kp.<sub>15</sub> 90°. An Stelle von I sind auch geeignet 2-Methyl-propionaldehyd, 2-Äthyl-n-capronaldehyd, 2-Äthyl-n-2-Hexyl-n-caprylaldehyd. (F. P. 902 508 vom 8/3. 1944, ausg. 3/9. 1945. D. Prior. 19/3. 1943.) 819.7125

\* H. L. Plassat und P. R. Plassat, Direkte Verwendung von Säureschlamm von der Mineralölraffination zur Herst. von Mastix, Überzügen u. dergleichen. Der Säureschlamm wird mit einem Neutralisationsmittel gemischt, die dabei auftretende Temperatursteigerung erleichtert das Mischen u. den Zusatz weiterer Stoffe. Man verwendet einen für die Herst. von Mastix üblichen Mischapparat. (Belg. P. 450 344, ausg. im Juli 1943.) 808.7167

\* Bakelite Ltd., Harzartige Massen. Man kondensiert ein einwertiges Phenol mit wss. CH<sub>2</sub>O in Ggw. eines sauren Katalysators, entfernt die Säure, entwässert, versetzt mit Resorcin u. 16--24% Paraformaldehyd u. erhitzt die Mischung. Es entsteht ein schmelzbares, durch Erhitzen härtpbares Harz, das bei Raumtemp. gepulvert werden kann. (E. P. 576 745, ausg. 17/4. 1946.) 809.7179

Chemische Werke Albert, Deutschland, Herstellung von härtpbaren Kunstharzen. Man erhitzt Resole auf Phenolbasis mit Estern mit freien OH-Gruppen aus mehrbas. Carbonsäuren auf über 70°, wobei das Reaktionswasser bei oder nach der Rk. entfernt wird. Diese Ester wirken gleichzeitig als Weichmacher; sie enthalten vorzugsweise 5 OH. von denen 4 durch Veresterung gebunden sind. Als mehrbas. Carbonsäuren sind Bernstein-, Malein-, Adipin-, Pimelin-, Sebacin-, Phthal-, Tetrahydrophthal-, Benzophenondicarbonsäure genannt. — 100 (Teile) eines Resols aus 1 Mol Phenol u. 1,5 Mol HCHO in Ggw. von NaOH bei 70° u. Entwässern im Vakuum werden mit 75 eines viscosen Harzesters aus 2 Mol Sebacinsäure u. 2,5 Mol Äthylenglykol im Vakuum unter Rühren bei 100--110° 2 Stdn. erhitzt. Man erhält ein klares alkohollösl. Harz. Diese Harze sind in Alkoholen, Estern u. KW-stoffen lösl., Filme aus den Lsgg. können bei über 120° zu elast. Folien oder gut haftenden Überzügen auf Metall gehärtet werden. Sie dienen zur Herst. von Schleifmitteln, Bremsbändern u. als Bindemittel für plast. MM. u. können mit anderen

Lacken oder Bindemitteln, wie Alkydharzen, Polymerisatharzen, Celluloseestern oder -äthern, gemischt werden. (F. P. 906 348 vom 22/6. 1942, ausg. 31/12. 1945. D. Prior. 16/7. 1941.) 811.7179

**Léo Espil**, Frankreich, *Herstellung von Kondensationsprodukten* aus ungesätt. Aldehyden, z. B. Crotonaldehyd, mit Harnstoff in der Kälte bei Ab- oder Anwesenheit von W., wobei eine Säure oder ein Salz als Katalysator dienen kann. Das Prod. kann infolge seiner reinigenden Eig. in der Seifenindustrie Verwendung finden, aber auch zur Lackherst. dienen. (F. P. 893 816 vom 26/1. 1943, ausg. 2/11. 1944.) 819.7181

\* **E. I. du Pont de Nemours & Co.**, *Derivate synthetischer linearer Polyamide*. Synthet. lineare Polyamide, die in A. u. a. gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösl. sind, wandelt man in N-Methylolderiv. um, die in solchen Lösungsmitteln lösl. sind u. nach ihrer Anwendung unlösl. gemacht werden können. Die N-Methylolpolyamide erhält man dadurch, daß man zuerst ein lineares Polyamid mit H enthaltenden Amidgruppen in einer O<sub>2</sub>-enthaltenden Säure, die keine CH<sub>2</sub>O reagierenden Gruppen enthält, löst, dann die Lsg. mit CH<sub>2</sub>O behandelt, bis ein Teil der Amidgruppen in N-Methylolamidgruppen übergeführt ist u. vor dem Erstarren der Reaktionslg. das Reaktionsprod. mit einer nicht als Lösungsm. wirkenden Fl. ausfällt. (E. P. 576 363, ausg. 1/4. 1946.) 813.7185

**Prix-Arbeitsgemeinschaft**, Deutschland, *Herstellung von Polyamiden mit niedrigem Molekulargewicht*. Man erhitzt die üblichen Ausgangsstoffe, z. B. Gemische von Diamin u. Dicarbonsäure, Diaminocarbonate, Aminosäuren u. Aminocarbaminsäuren u. Dicarbonsäuren, so lange auf die erforderliche Reaktionstemp., bis der Hauptteil des Kondenswassers, vorzugsweise mehr als 90% der theoret. möglichen Menge, abgeschieden ist. Die Abtrennung des W. erfolgt zweckmäßig zusammen mit flüchtigen organ. Lösungsmitteln, die man der Reaktionsmasse zu diesem Zwecke zusetzt. Als solche verwendet man z. B. Bzl., Xylol u. Dekalin. 100 (Gewichtsteile) Adipinsäure u. 100 Hexamethyldiamin werden ½ Stde. auf 240° erhitzt. Mittels eines absteigenden Kühlers wird das Kondenswasser abgetrennt. Die erhaltene, noch mit W. zu waschende M. ist ein wertvolles Ausgangsprod. für Polymerisationen. (F. P. 898 060 vom 14/9. 1943, ausg. 10/4. 1945. D. Prior. 18/12. 1942.) 819.7185

\* **Imperial Chemical Industries Ltd. und Raymond B. Richards**, *Äthylenpolymere*. Man erhitzt *Polyäthylen* in Abwesenheit von Luft oder oxydierenden Stoffen auf Temp. über 290°, zweckmäßig auf 330—600°, bis keine Pyrolyse mehr stattfindet. Es entstehen ölige bis wachsartige Äthylenpolymere. (E. P. 569 043, ausg. 2/5. 1945.) 809.7187

\* **Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: **Reginald G. R. Bacon** und **Leonard Wood**, *Zusatz von Plastiziermitteln zu wässrigen Dispersionen von Polyvinylchlorid* oder dessen Mischpolymerisaten mit überwiegender Vinylchloridgehalt. Man rührt das Plastiziermittel, wenn nötig, unter Zusatz eines Emulgier- oder Dispergiermittels bei über 50° in die Polymerisationsdispersion. (E. P. 575 901, ausg. 11/3. 1946.) 811.7187

**Wingfoot Corp.** (Erfinder: **Fred Ward Cox** und **James Mayrant Wallace**), V. St. A., *Stabilisieren von Polyvinylhalogeniden* gegen Verfärbung durch Zusatz von 0,2—10% Ce-, Th- oder Zr-Oxyden oder -Salzen, wie Nitrat, Sulfat, Oxalat, Stearat. — Man gibt zu einem Fell aus 100 (Teilen) eines Mischpolymerisats aus wenigstens 50% Vinylchlorid u. Diäthylfumarat u. 20 Dibutylsebacat 2 Th-Acetate. Das Fell ist bei längerem Erwärmen auf 135° stabiler als ein stabilisatorfreies Fell. Mit Ce-Oxalat in Polyvinylchlorid u. Th-Acetat in Vinylchlorid — Diäthylmaleat (85%:15%) — Mischpolymerisat erhält man nur geringe Stabilisierung. Auch andere Vinylhalogenidmischpolymerisate, z. B. mit Vinylacetat, Styrol, Acrylaten, können so stabilisiert werden. (F. P. 914 054 vom 4/9. 1945, ausg. 27/9. 1946. A. Prior. 14/9. 1943.) 811.7187

\* **Mathieson Alkali Works Inc.**, übert. von: **Charles C. Clark**, *Plastische Massen*. Thermoplast. Verb., die *Polystyrol*, *Polymethylmethacrylat* oder einen *Celluloseester* enthalten, werden mit Weichmachungsmitteln versetzt, die aus Mischungen von *Halogenphthalsäurealkylestern* bestehen. Diese erhält man dadurch, daß man Phthalsäureanhydrid halogeniert, bis 2—4 Halogenatome aufgenommen sind, u. dann mit einem niederen aliph. Alkohol verestert. (E. P. 576 136, ausg. 20/3. 1946.) 809.7187

**Budo Wheel Co.**, V. St. A. (Erfinder: **Harold Allison Strickland jr.**), *Verbinden von thermoplastischen oder thermisch härtenden Stoffen*. Man preßt die zu verbindenden Schichten zusammen, bringt auf die äußeren Oberflächen der Schichten gekühlte Elektroden u. heizt mit einem elektr. Hochspannungs- u. Hochfrequenzstrom. Man kann so z. B. *Celluloseacetat* behandeln. Andere Harze, wie *Phenol-* u. *Harnstoffharze*, werden vorher mittels Ultraschallwellen depolymerisiert u. geben dadurch eine gute Verb. miteinander. — Vorrichtung. (F. P. 913 837 vom 30/8. 1945, ausg. 20/9. 1946. A. Prior. 17/10. 1941.) 811.7193



\* Expanded Rubber Co. Ltd. and Alfred Cooper, *Poröse plastische Masse*. Man quillt Caseinmischung mit 20—25% W., füllt eine geschlossene Form teilweise mit der steifen M., nachdem man ein Blähmittel (I), wie Diazoaminobenzol eingemischt hat, erhitzt auf Vergasungstemp. des I u. kühlt danach ab. Das aus der Form entfernte Material wird mit einem Härtemittel gehärtet. (E. P. 575 873, ausg. 8/3. 1946.) 811.7195

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Jacques Risler, *Das Antiseptischmachen von Kautschuk*. Man verwendet zum Antiseptischmachen einen Zusatz von 10—20% *p*-Isopropyl-*m*-kresol (I). Die I-Krystalle lösen sich bei der Vulkanisation im Kautschuk u. scheiden sich beim Abkühlen, bes. an der Oberfläche, wieder aus. Bacterium Coli, Diphtherie-, Typhus-, Tuberkelbacillen u. Staphylokokken werden bei Berührung mit dem Kautschuk getötet. Verwendung solcher Kautschukmischungen (z. B. Bitumen-Latex-Mischungen) für Straßendecken, ferner für Sohlen, Teppiche, Schwammkautschuk, Krankenhauseinrichtungen, Telephonapparate. Die antisept. Wrkg. hielt nach 7 Monaten noch an. (Rev. gén. Caoutchouc 23. 87—88. April 1946.) 134.7228

T. I. Jurshenko, G. N. Gromowa und W. B. Chaitzer, *Untersuchung verschiedener Typen von Peroxyden als Initiatoren der Emulsionspolymerisation*. Die bei der Emulsionspolymerisation von 1,3-Butadien angewandten u. empfohlenen Katalysatoren werden von Vff. einer eingehenden vergleichenden Unters. unterzogen. Wie bei DOGADKIN wird die Polymerisationsgeschwindigkeit durch Beobachtung der Kontraktion des Syst. verfolgt. Als zu polymerisierende Stoffe benutzten Vff. Dien-KW-stoffe, ein *Divinyl*-Rektifikat, *Isopren* u. eine *Ölsäure* vom Kp. 228—230°. Die verwendeten Peroxydverb. lassen sich auf Grund ihrer katalyt. Wirksamkeit in 3 Gruppen einteilen. 1. Hochakt. sind das *Hydroperoxyd des Trimethylcarbinols* u. des *Dimethylcarbinols*, 2. mittelakt. ist *K-Persulfat* (5,8% akt. O) u. 3. wenig akt. sind *Benzoylperoxyd*, *H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>* u. *Na-Perborat*. Die Stoffe der 1. Gruppe sind auch hochbeständig, während *K-Persulfat* u. *Benzoylperoxyd* weniger beständig u. *H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>* u. *Na-Perborat* recht unbeständig sind. Anscheinend ist die Verschiedenheit der Wrkg. der untersuchten Initiatoren auf Verschiedenheiten im Mechanismus der durch sie hervorgerufenen Polymerisation zurückzuführen. Für die Hydroperoxyde der tert. Alkohole ist charakterist., daß bei Erhöhung der Konz. derselben die Polymerisationsgeschwindigkeit durch ein Maximum geht. Man hat es hier mit einem oberflächenakt. Stoff zu tun; das Maximum der Polymerisation fällt mit der vollen Sättigung der Adsorptionsschicht zusammen. Bei diesen Hydroperoxyden ist weiterhin typ., daß sich bei Erhöhung ihrer Konz. das Mol.-Gew. der Polymerisationsprodd., wie auch ihr Quellungsvermögen, erniedrigt, während ihre Löslichkeit ansteigt. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16. (78.) 1505—20. 1946. Allunions-wiss. Forschungsinst. für synthet. Kautschuk.) 146.7236

\* B. B. Chemical Co. Ltd., Laurence E. Puddefoot, Wm. H. Swire, Kenneth H. Elson und Arthur D. Woods, *Verkleben von Oberflächen*. Wenigstens eine der Oberflächen erhält einen Grundüberzug aus kautschukartigem Material, Casein u. Leim, auf den eine Mischung aus *Naturkautschuk* mit 7—50 Gew.-% S u. einem Lösungsm. aufgebracht wird, die mit einem Ultraschleuniger behandelt wird, so daß ohne Wärmeanwendung Vulkanisation des Kautschuks erfolgt. — Man kann auch vulkanisierte *Kautschukmilch* mit ca. 75 Gew.-% Casein u. ca. 15% Leim als Öl- u. Lösungsm. festes, z. B. gasolinfestes Bindemittel, verwenden. (E. PP. 575 767 u. 575 773, ausg. 5/3. 1946.) 811.7229

\* Standard Oil Development Co., *Kunstkautschuk* durch Emulsionspolymerisation von Diolefin, wie *Butadien*, u. olefin. Stoffen, wie *Acrylnitril*, in Ggw. eines Polymerisationskatalysators, bis die Polymerisation genügend weit vorgeschritten ist, worauf nicht umgesetzte olefin. Stoffe völlig u. nicht umgesetztes Diolefin bis auf 0,5—10 Vol.-% aus dem Latex entfernt werden; der Latex wird dann z. B. mit Salzlsg. koaguliert. (E. P. 576 221. ausg. 25/3. 1946.) 811.7237

Bata A.-G., Tschechoslowakei, *Herstellung eines Gemisches von Dichlorhexadien und Trichlorhexen oder ihren Kondensationsprodukten* durch Einleiten von gasförmigen HCl in *Divinylacetylen* (I) bei Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln, worauf das Gemisch gegebenenfalls unter Zufügung von Kondensationsmitteln, wie FeCl<sub>3</sub> oder ZnCl<sub>2</sub> u. aromat. KW-stoffen weiterkondensiert wird. — Die mit aromat. KW-stoffen erhältlichen Prodd. eignen sich bes. für die *Plastifizierung von natürlichem oder künstlichem Kautschuk*, die ohne KW-stoffe gewonnenen Erzeugnisse als *Ersatz für trocknende Öle*. — Z. B. werden 1000 g I bei höchstens 40° u. bei 20 at mit HCl in Ggw. von 30 g Essigsäure u. 5 g Cu-Acetat behandelt, wobei innerhalb 3 Stdn. insgesamt 925 g HCl zugegeben

werden. Bei Dest. unter 10 mm Hg gehen 75% des Gemisches über, u. zwar 27% zwischen 25 u. 30° u. 73% bei 80°. 1900 g des Prod. werden mit 50 g wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> u. 1280 g Naphthalin bei 40° verrührt, wobei lebhaft HCl entwickelt wird. Das Prod. wird mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert, gewaschen u. getrocknet. *Weichmacher für Buna oder Chloroprenkautschuk.* (F. P. 904 017 vom 5/5. 1944, ausg. 24/10. 1945. D. Prior. 6/5. 1943.)

832.7237

**Robert de Becker**, Belgien, *Mahlen von Natur- oder Kautschukvulkanisat.* Man legt die Kautschukabfälle einige Zeit in ein Lösungsm., z. B. chlorhaltige oder sulfurierte Lösungsmittel wie CCl<sub>4</sub> u. mahlt die Lösungsmittelfeuchten u. leicht zerreibbaren Abfälle, worauf unter Rückgewinnung des Lösungsm. getrocknet wird. (F. P. 900 807 vom 21/8. 1943, ausg. 10/7. 1945.)

811.7237

**Chemische Werke Aussig-Falkenau G. m. b. H.**, Deutschland, *Herstellung eines besonders für die Kautschukindustrie geeigneten Aluminiumoxyds.* Um ein für die Kautschukindustrie geeignetes, von Verunreinigungen freies u. möglichst feines, nicht grobkristallines akt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu erhalten, fällt man aus den durch Aufschluß von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Substanzen erhaltenen, möglichst fein verteilten Alkalialuminaten das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit CO<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> enthaltenden Gasen in kurzer Zeit bei Temp. unter 10°, gegebenenfalls unter Druck, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit davon abhängt, wie schnell die Zufuhr der CO<sub>2</sub>-haltigen Gase erfolgt. Das erhaltene feuchte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird durch Zerstäuben getrocknet. — 1000 (kg) tonerdehaltige Kohle, die 15,8% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 21% SiO<sub>2</sub> enthält, mischt man gründlich mit 197 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 392 CaO u. schließt das Gemisch in einer DWIGHT LLOYD-App. bei ca. 1200° auf. Man zieht das Aufschlußprod. mit 1320 Liter W. aus, filtriert die Aluminatlg. vom Rückstand ab, kühlt auf ca. 5° herab u. carbonisiert die Aluminatlg. in fein verteiltem Zustand, z. B. in Form eines Schliers, mit CO<sub>2</sub>-haltigen Industriegasen. (F. P. 898 136 vom 17/9. 1943, ausg. 11/4. 1945. D. Prior. 19/12. 1942.)

813.7241

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

**Aktieselskabet Grindstedvaerket**, Dänemark, *Bereitung kosmetischer „Wasser-in-Öl“-Emulsionen.* Man verwendet als Emulgiermittel Ester von ungesätt. Fettsäuren mit zwei- oder mehrwertigen Alkoholen u. mit mindestens einer freien alkoh. Oxygruppe oder mindestens einer Äthergruppe, worin die Fettsäuren unter Vermeidung von Oxydation so weit polymerisiert sind, daß sie alkali- u. säureresistente Emulsionen, deren Ölphase auf 50% u. weniger herabgesetzt werden kann, liefern. Es genügt, wenn bei der Polymerisation das Mol.-Gew. der Fettsäuren um ca. 25% erhöht wird. Dies erreicht man z. B. durch Erhitzen gewisser Triglyceride, wie Sojaöl (I), während 10—20 Stdn. auf 290°. Mit 1% eines auf diese Weise gewonnenen Emulgators entstehen Emulsionen, die bis zu 90% wss. Phase enthalten. Bes. vorteilhaft sind solche Emulgatoren, die bei n. Temp. fest oder halbfest sind; man erhält sie durch Mischen der polymerisierten Fettsäuren mit höherschm. Fettsäuren; oder der Ester der polymerisierten Säuren mit festen Fettsäureestern von zwei- oder mehrwertigen Alkoholen, die mindestens eine freie Oxygruppe u. mindestens eine Äthergruppe aufweisen. — Beispiel für Zus. einer weißen Creme: 8 (Teile) Paraffinöl, 8 Bienenwachs, 8 gehärtetes Erdnußöl, F. 34—36°, 2 Emulgator, 73 W., 7 Na-Borat. Der Emulgator besteht aus während 27 Stdn. im Vakuum bei 290—295° polymerisiertem u. dann mit 10% Pentaglycerin verestertem I. — Die Emulsionen eignen sich auch für *Schminken, medizin. Salben usw.* (F. P. 911 329 vom 6/4. 1943, ausg. 4/7. 1946.)

832.7285

**Laboratoires EOS, S. à R. L.**, Frankreich, *Konservierung von Hautcreme.* Um in der Hautcreme den Wassergeh. während einer langen Lagerzeit unverändert zu erhalten, ferner um Verdunstung von Parfüm zu vermeiden, Oxydationen u. sonstige Zers. durch Luft einw. zu verhindern, werden die in Behälter gefüllten Präpp. mit einer Paraffinschicht überzogen, die jedoch so dünn sein muß, daß sie sich beim Gebrauch nicht bemerkbar macht. Dies wird dadurch erreicht, daß man die abgefüllte Creme mit fl. Paraffin übergießt u. den Überschuß davon sofort wieder abgießt. Im Kontakt mit der wasserhaltigen Creme hat sich dabei augenblicklich eine dünne Schicht von festem Paraffin gebildet, die genügt, um die Creme in der angegebenen Weise zu konservieren. (F. P. 904 051 vom 10/12. 1943, ausg. 25/10. 1945.)

805.7285

**Eugène Miquelis**, Frankreich, *Festes Parfümpräparat.* Zur Herst. von festen Präpp., die Parfüm zum unmittelbaren Gebrauch enthalten, benutzt man als Grundstoff nicht, wie bisher, leicht schmelzbare Pomade, sondern ein Material mit hohem F., wie es z. B. für Lippenstifte verwendet wird, u. setzt keinen Farbstoff zu, der sich beim Gebrauch bemerkbar macht. Die äußere Aufmachung ist ebenso wie die der Lippenstifte. (F. P. 904 580 vom 25/5. 1944, ausg. 9/11. 1945.)

805.7285

**Jean Valentin Movele**, Frankreich, *Herstellung von Schminken und Lippenstiften*. Als Farbstoffträger oder -Lösungsm. dienen entweder Schmelzprod. von organ. Basen, wie Mono-, Di- u. Triäthanolamin, mit Fettsäuren von hohem F., z. B. Stearin- u. Myristinsäure, oder Fettsäureester, z. B. Glykoleat, Glycerinoleat oder Butyloleat. Beispiele: 25 g Triäthanolaminstearat, 25 g Bienenwachs, 15 g Glykol u. 2 g Farbstoff oder 10 (Teile) Glykoleat, 20 Glykolstearat u. 1 Farbstoff oder 10 Glykoleat, 20 Bienen- oder Japanwachs, 1 Triäthanolamin, 1 Farbstoff, oder 10 Glykoleat, 30 Cetylalkohol u. 1 Farbstoff (F. P. 909 578 vom 5/3. 1945, u. 909 593 vom 6/3. 1945, beide ausg. 13/5. 1946.)

823.7285

**Böhme Fettechemie G. m. b. H.**, *Haarfixativ*. Als Grundstoff für ein Haarfixativ, das das Haar nicht grau u. glanzlos macht u. beim Kämmen nicht absplittert, werden *Celluloseglykolate* verwendet. Da sie auch gegen Säuren, Alkalien u. Salze beständig sind, kann das damit präparierte Haar jeder anderen der üblichen Behandlungen unterzogen werden. Zur Herst. eines Fixativs für Dauerwellen quillt man z. B. 30 g *Na-Celluloseglykolat* in 600 ccm dest. W. auf, verd. mit 400 ccm W. oder einer Suspension von 1—5 g Benzocharz in 400 ccm Wasser. Zur Herst. einer Haarpomade in Tuben mischt man 2—3% I, 2,5% Propandiol, 2,5% A. u. 88—90° dest. Wasser. (F. P. 902 282 vom 29/2. 1944, ausg. 23/8. 1945. D. Prior. 30/1. 1943.)

805.7285

**Nicolas Rodolphe Perrot**, Frankreich, *Dauerwellenpräparat*. Zur Herst. von Dauerwellen im menschlichen Haar wird ein partiell verseiftes Gemisch von Fettsäuren benutzt, dessen Verseifung durch die bei der Haarbehandlung angewandten stark alkal. Lsgg. u. die Wärmeanwendung vervollständigt wird. Ein solches Gemisch besteht z. B. aus 250 (Teilen) Klauenöl, in dem 100 NaOH bis zur beginnenden Seifenbildg. verrührt werden. Das Präp., das eine pastenartige Konsistenz besitzt, wird dann etwas parfümiert, z. B. mit Lavendelöl, u. in Tuben gefüllt. An Stelle von Klauenöl kann auch ein Fettsäuregemisch verwendet werden, das eine ähnliche Zus. wie das genannte Öl hat u. z. B. aus Palmitinsäure, Stearinsäure u. Ölsäure hergestellt wird. (F. P. 907 881 vom 17. 11. 1944, ausg. 25/3. 1946.)

805.7285

## XV. Gärungsindustrie.

**Aktieselskabet Dansk Gaerings-Industri**, Dänemark, *Gewinnung von Glycerin (I) und Alkohol (II)* durch Vergärung von zuckerhaltigen Lsgg. unter Verwendung verhältnismäßig großer Mengen Hefe (z. B. 10—25 kg pro 100 kg vergärbaren Zucker) u. Einhaltung einer schwach alkal. Rk., wenigstens während eines Teiles der Gärung. Man benutzt sehr konz. Zuckerlsgg. (mindestens 200 g Zucker pro Liter Endfl.) u. zuckerhaltige Stoffe, die mindestens 82% vergärbaren Zucker in der Trockensubstanz enthalten (rohen Rüben- oder Rohrzucker; aus Stärke gewonnenen Traubenzucker, der z. B. 10% W. enthalten kann). Zur Gärfl. gibt man nach u. nach Alkalien oder alkal. reagierende Salze. Das p<sub>H</sub> soll während des größten Teils der Gärungszeit zwischen 7 u. 8 (oder etwas höher) liegen u. kann gegen das Ende zu auf 6—7 gesenkt werden. — Z. B. werden 200 kg Rübenroh Zucker (Reinheitsgrad 98%) in W. gelöst, mit 100 kg Preßhefe (Geh. an Trockensubstanz 25%) versetzt, mit W. auf 600 Liter aufgefüllt u. bei 32° vergoren. Von Zeit zu Zeit wird 10% ig. NaOH (in den ersten 6 Std. n. insgesamt 340 Liter) zugegeben. Nach 48 Std. ist die Gärung beendet. Die Lsg. ergibt dann 89,6 Liter II (15%) u. 24,2 kg I. (F. P. 894 197 vom 22/4. 1943, ausg. 15/12. 1944. Dän. Prior. 25/4. 1942.)

832.7511

\* **W. B. Fremel, W. W. Wjatkin, Ch. S. Starikow und A. P. Smirnowa**, *Alkohol*. Ein stärkehaltiges Material wird bei 60—70° pasteurisiert u. dann mit dem Enzym von *Aspergillus niger* oder ähnlichen Pilzen behandelt. Es ist vorteilhaft, einen Teil des Enzyms vor dem Erhitzen u. den Rest nach dem Erhitzen u. Abkühlen auf 30° zuzugeben. (Russ. P. 67 012, ausg. 30/9. 1946.)

813.7537

\* **W. B. Fremel**, *Behandeln von stärkehaltigen Rohstoffen bei der Herstellung von Alkohol*. Das Rohmaterial, Getreide oder Kartoffeln, wird 60—90 Min. auf nicht über 100° erhitzt, um Quellung zu bewirken u. die Stärke zu verkleistern. Man zerkleinert dann u. erhitzt 10—15 Min. auf 120—150°. (Russ. P. 67 271, ausg. 31/10. 1946.)

813.7537

\* **Ernest J. B. Knebel**, *Essig*. Es werden ein Verf. u. eine Vorr. beschrieben, Essig durch *Vergärung* von A. in großen Kesseln mit einem Rauminhalt von 70 000—400 000 Liter herzustellen. Bes. Mittel zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten sind vorgesehen. (E. P. 558 012, ausg. 15/12. 1943.)

820.7565

\* **A. N. Michejew und J. T. Ssidorow**, *Weinähnliches Produkt aus Getreide*. Mehl aus Weizen, Hafer, Mais u. dgl. wird mit Malz verzuckert. Die Maltosewürze wird in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert u. dann mit Kalk neutralisiert. Das Hydrolysat wird nun zuerst



einer Milchsäure- u. dann einer Alkoholgärung unterworfen. Das halbfertige Prod. wird aufgearbeitet u. ähnlich wie Beerenweine einem Reifeprozess unterworfen. (Russ. P. 67 138, ausg. 30/9. 1946.) 813.7579

\* **Ss. A. Genin**, *Vergorener Sojabohnensaft*. Trocken fermentierte Sojabohnen werden in Walzenstühlen zerkleinert u. bei ca. 45° in einem kontinuierlichen Diffusionsapp. mit einer mit O<sub>2</sub> gesätt. NaCl-Lsg. behandelt. Das Diffusat läßt man dann unter period. Sättigen mit O<sub>2</sub> annähernd 15 Tage bei ca. 45° stehen. Bei dieser Arbeitsweise kann man das Verf. in ca. 1/3 der sonst nötigen Zeit durchführen u. die Proteine u. das NaCl besser ausnutzen. (Russ. P. 67 141, ausg. 30/9. 1946.) 813.7579

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

**A. Guillaume**, *Über die Behandlung der Kastanien während der Ernte zwecks Vermeidung von Verderbnis und Erleichterung der Konservierung*. Trockene Kastanien enthalten 83 (%) verzuckerbare Substanz, 6,4 Rohprotein, 2,7 Fett neben Amylase u. Vitamin B u. C. Die Kastanien werden sehr schnell von Insekten u. Pilzen befallen, wodurch große Schäden entstehen, so daß es unbedingt nötig ist, sie schnellstens gegen die Schädlinge zu schützen. Durch Lufttrocknung (Wasserverlust ca. 15—20%) wird ein Befall von außen weitgehend herabgesetzt, aber die inneren Feinde (Larven u. dgl.) werden nicht in der Entw. gehemmt. Eine chem. Sterilisation (Maceration in 1 5%ig. Bisulfitslg.) tötet die inneren Feinde ab, aber die aufgenommenen großen Wassermengen begünstigen den Befall von außen durch Parasiten. Bessere Erfolge zeitigte eine Vortrocknung bei 35—40°. Es ergaben sich rund 89% gesunde Früchte. (C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France 29, 124—26. Febr. 1943.) 182.7688

**Henri Guinot**, *Verwendung pyrolytischer Produkte der Holzverkohlung zur Konservierung von Nahrungsmitteln*. Vf. berichtet über ein Nebenprod. der Holzverkohlung, das *Fumeol*, welches durch Kondensation der Dämpfe beim Verkohlen in geschlossener Retorte erhalten wird. Diese Fl. enthält Methanol, Aceton, Methylacetat u. sogenannte Holzöle, (rund 3%), 10% Fettsäuren (davon 93% Essigsäure), 10% Teer u. 77% Wasser. Im Original nähere Angaben über Konservierungswert u. Eigg. der konservierten Lebensmittel (Fleisch u. Fische). (C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France 29, 230—33. 1943.) 182.7746

**F. L. Billings, Jacob Biely, Herbert Fisher und Carl Hedreen**, *Der Riboflavingehalt von Fischprodukten*. Biolog. Bestimmungen in einer größeren Anzahl von Proben von Fischmehlen, Nebenprod. der Fischverwertung, in Fischlebern von verschied. Fischarten. Die Prodd. waren teils Handelspräpp., teils wurden sie im Labor hergestellt. Benutzt wurde die Meth. von SNELL u. STRONG (vgl. Ind. Engng. Chem. 11, [1939.] 346). Entsprechend der wechselnden Art der Herst. wurden große Differenzen in dem Riboflavingeh. der einzelnen Fischmehle gefunden. Bes. reich an Vitamin waren die Fischleber u. verschied. Organe. Die Vitaminverteilung entsprach etwa der beim Säuger bekannten. (J. Nutrit. 22, 425—30. 10/10. 1941. Vancouver, Canada, Canadian Fishing Co., and Univ. of British Columbia.) 120.7752

**W. M. Neal**, *Derzeitiger Stand der Kenntnis über den Nährwert von Graslandweiden*. Graslandheu kann nicht als vollwertiges Viehfutter angesprochen werden. In der Regel ist es zu geringwertig an Protein, Vitamin D u. gewissen Mineralsubstanzen. Der Proteingeh. läßt sich durch gesteigerten Luzerneanbau steigern, auch die Auswahl D-vitaminreicher Gräser ist denkbar, eine Befütterung von Mineralien führt nicht sicher zum Ausgleich des Mineralstoffwechsels, desgl. nicht die spezif. Mineraldüngung des Graslandes. Vf. empfiehlt geeignete Anbauverss. unter Berücksichtigung von Klima, Bodenbearbeitung, Düngung u. ähnlichem, um Klarheit in der besten Graslandzus. zu schaffen. (J. Amer. Soc. Agronom. 33, 666—70. Juli 1941. Gainesville, Fla., Agric. Exp. Stat.) 182.7780

**Ss. Ja. Safren**, *Über die Theorie zur Gewinnung von Heu mit hohem Provitamin A-Gehalt*. Ausgehend von der Beobachtung, daß unter direkter Sonnenbestrahlung getrocknetes Heu einen geringeren Carotingehalt (Provitamin A) aufweist als das bei Abschattung hergestellte, versuchte der Vf. die Ursache zu ermitteln u. festzustellen, ob die von einigen Fachleuten angenommene schädliche Wrkg. der Sonnenstrahlung zur Zerstörung des Carotinkomplexes führt. Für die umfangreichen Versuchsreihen wurden Alfalfa-Grasarten herangezogen. Vf. konnte auch klar feststellen, daß durch Sonnenbestrahlung der Carotingeh. in grünen Pflanzenteilen absinkt, er konnte aber beweisen, daß der höhere Carotingeh. der im Dunkeln getrockneten Gräser wahrscheinlich durch fermentative Einw. des noch lebenden Zellplasmas entsteht, während nach Inaktivierung des Enzymsystems im Laufe des Trocknungsprozesses eine Sonnenbestrahlung keine Carotinzerstö-

rung mehr bewirkt, so daß mit einer photochem. Zerstörung der biol. wichtigen Carotine im getrockneten Heu nicht mehr zu rechnen ist. Diese Erkenntnis dürfte für die zukünftigen Methoden zur Heugewinnung von großer Wichtigkeit sein, zumal dieses Futtermittel gerade zu Jahreszeiten mit sonst vitaminarmer Nahrung dem Tier gegeben wird. (C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [N. S.] 52. 717—19. 20/6. 1946. Zentrales Williams-Inst. für Futtermittelforsch.) 203.7780

J. D. Ponting und Gestur Johnson, *Bestimmung von Schwefeldioxyd in Früchten*. Der SO<sub>2</sub>-Geh. von — vorzugsweise gefrorenen — Früchten läßt sich schnell u. mit hinreichender Genauigkeit bestimmen, indem man die Früchte mit 20%ig. NaCl-Lsg., die mit Tartratpuffer auf ein pH von 4,5 eingestellt wird, vermischt. Dadurch wird SO<sub>2</sub> gegen enzymat. Einflüsse u. Autoxydation geschützt; nach dem Filtrieren wird zur Freisetzung des gebundenen SO<sub>2</sub> nNaOH hinzugesetzt, wobei der pH-Wert nicht über 11 steigen darf; nach dem Ansäuern wird mit 0,02n Jodlsg. titriert. Zugleich wird eine Blindprobe mit Zusatz von Formaldehyd zur Bindung des SO<sub>2</sub> angestellt. Die nach diesem Verf. erhaltenen Analyseergebnisse werden mit denen nach dem Standardverf. nach MONIER-WILLIAMS verglichen. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17. 682—86. Nov. 1945. Albany, Calif.) 116.7801

B. Willberg, *Über die Bestimmung eines Wasserzusatzes in Beerensäften*. An verschied. Beerensäften werden Unters. der D., des Aschegeh. (mg/100 cem), der Aschealkalität (cem n Säure/100 cem Rohsaft), der Gesamtsäuretität (cem n Lauge/100 cem Rohsaft) u. des P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Geh. (mg/100 cem Rohsaft u. % der Asche) durchgeführt u. tabellar. mitgeteilt. Untersucht werden schwarze u. rote Johannisbeeren, Himbeeren, Walderdbeeren, Heidelbeeren, Preiselbeeren, Moosbeeren, Sumpfbrombeeren, schwarzrote Himbeeren u. Kirschen, u. zwar werden Ergebnisse aus mehreren Jahren mitgeteilt u. mit den Durchschnittszahlen von WINDISCH u. SCHMIDT verglichen. Als Grundlage für die Berechnung eines Wasserzusatzes dient am besten das arithmet. Mittel von Asche, Aschealkalität u. Säuregeh. unter Berücksichtigung der natürlichen Schwankungen. Man kann mit Wahrscheinlichkeit einen Zusatz von Nachpreßsaft annehmen, wenn die Berechnung einen Wasserzusatz über 30% ergibt. (Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja 52. 312—24. 1944. Helsingfors, Labor. für sanitäre Unters. [Orig.: schwed.]) 185.7809

\* Novadel Ltd., übert. von: N. V. Noury & van der Lande's Exploitiatiemaatschappij, *Verbesserung der Backfähigkeit von Mehl*. Das Mehl oder der aus ihm bereitete Teig werden mit *Reduktionsäure* oder dem aus dieser Säure durch Oxydation erhältlichen Triketon in einer Menge zwischen 0,8 g u. 1,2 g je 100 kg Mehl gemischt. (E. P. 558 144, ausg. 23/12. 1943.) 820.7671

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

H. Wontner-Smith und S. G. Campbell, *Wollfett, seine Gewinnung und Anwendung, früher und jetzt*. Überblick über die techn. Verwendung von Wollfett u. Präpp. daraus, bes. *Crujol* u. *Varvolax*. (Oil and Colour Trades J. 101. 735—38. 22.5. 850—52. 12/6. 1942.) 253.7896

—, *Lösungsmittel und Lösungen*. VI. Mitt. *Netz- und Reinigungsmittel*. Allg. Ausführungen über den chem. Aufbau der Netz- u. Reinigungsmittel, deren Eigg. u. Wirkungsweisen. (Silk and Rayon 17. 96. 98. 122. Febr. 1943.) 138.7918

\* I. Lyons & Co., Ltd. und Norman D. Sylvester, *Reinigen von Abfällen von eßbaren Ölen und Fetten*. Die Öle u. Fette werden gelöst, worauf man die Lsg. der Einw. eines Stoffes aussetzt, der chromatograph. adsorptive Eigg. besitzt. Hierauf behandelt man das Öl oder Fett mit einem Antioxydationsmittel. (E. P. 558 150, ausg. 23/12. 1943.) 820.7875

Pietro Rizzi, Italien, *Dehydratisierung von Traubenkernöl*. Zur Abspaltung von W aus Traubenkernöl (I) zwecks Herst. eines trocknenden Öls wird das im It. P. 356 438 beschriebene Verf. zur Dehydratation von Ricinusöl (II) benutzt, da beide Öle chem. einander ähnlich sind (die JZ. von I beträgt 130—140, die von II 80—85; die Acetylzahl von I ist 20—40, die von II 140—150). I u. II können deshalb auch zusammen dehydratisiert werden, ebenso können noch andere Öle, z. B. Lein-, Holz-, Mohn- u. Sojaöl, zugemischt werden. Die Öle werden auf 150—200° erhitzt; dann wird ein Katalysator zugesetzt. Hierfür kommen bes. Chloride, Oxide u. Salze von Sauerstoffsäuren von ein- bis vierwertigen Metallen in Frage, z. B. CaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> u. MgCl<sub>2</sub>, die Menge beträgt 100—1000 g auf 50 kg Öl. Der Katalysator kann in festem Zustande oder in Form einer Leg. bzw. Suspension in einem Gemisch von W., A., Methanol u. Butanol zugesetzt

werden. Die Temp. steigt dabei auf 280—330° u. wird 1—6 Stdn. je nach der zu erreichenden Viscosität des Endprod. aufrechterhalten. (F. P. 907 561 vom 16/7. 1941, ausg. 15/3. 1946. It. Prior. 21/12. 1939.) 805.7895

**Albert William Sizer**, England, *Gewinnung von tierischen und pflanzlichen Ölen aus ölhaltigen Stoffen*, z. B. aus Fischmehl, Baumwollsamem u. Leinsaat, aus zerkleinerten Nüssen u. dgl., durch *Auspressen* in einer länglichen perforierten Kammer, durch welche das auszupressende Gut von einem Ende zum anderen Ende hindurchgeführt wird. Im Innern der Kammer sind um die Längsachse spiralförmig verlaufende, in Abständen unterbrochene Leitflächen angeordnet, welche dem auszupressenden Stoffbrei einen gewissen Widerstand leisten u. das Auspressen dadurch fördern. Das Verf. u. die Vorr. sind allg. zum Auspressen von pastenförmigem oder breiigem Gut anwendbar. — Dazu 4 Blatts Zeichnungen. (F. P. 914 688 vom 20/9. 1945, ausg. 15/10. 1946. E. Priorr. 24/5. u. 5/9. 1945.) 808.7899

**Vereinigte Ölfabriken Hubbe & Farenholtz**, Deutschland, *Gewinnung von haltbarem Speisefett aus Rapsöl*. Das Öl wird bei 30—40° mit Wasserstoff gehärtet. Danach wird das gehärtete Prod. mit nicht gehärtetem Rapsöl im Verhältnis 3:2 gemischt u. mit 10—25% W. unter Zusatz von 0,1% eines Bindemittels emulgiert. — Bei der Härtung werden 70—90% des Rapsöles bei ca. 32° u. die restlichen 30—10% bei 40° mit H<sub>2</sub> behandelt. (F. P. 893 583 vom 16/4. 1943, ausg. 4/8. 1944.) 808.7901

**Stefan Kveton**, Frankreich, *Seifenherstellung*. Mono-, Di- oder Triglyceride von Fett- oder Harzsäuren werden in Ggw. von synthet. Netzmitteln, wie Alkylnaphthalinsulfonat, durch Gemische aus flüchtigen u. nichtflüchtigen Alkalien, wie NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> u. Triäthanolamin, sowie von Alkalisilicaten, -metasilicaten u. -aluminaten verseift, so daß sich zugleich mit der Seife ein SiO<sub>2</sub>- oder Al(OH)<sub>3</sub>-Gel niederschlägt. Außerdem können gleichzeitig Füllmittel, wie Talk, Kaolin u. Bentonit, zugegen sein. Die Verseifung wird im übrigen nach einem der bekannten Verff. vorgenommen. Zur Herst. einer festen Seife verseift man z. B. 100 kg Fett mit 150 kg Na-Metasilicat in Ggw. von 300 kg W., 400 kg Bentonit u. 50 kg Alkylnaphthalinsulfonat. Zur Gewinnung einer Schmierseife erhitzt man unter Druck 300 kg eines Gemisches von Fett- u. Harzsäuren sowie Cocosöl, 300 kg Na-Aluminat, 30 kg Alkylnaphthalinsulfonat u. 400 kg Wasser. (F. P. 908 258 vom 14/12. 1944, ausg. 4/4. 1946.) 805.7907

**Erich Hoffmann**, Deutschland, *Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Fettsäuren durch Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen*. Um bei höheren Temp. einen schnellen Verlauf der Oxydation von Paraffin-KW-stoffen zu erreichen, ohne daß die erhaltenen Fettsäuren durch Überoxydation eine dunkle Färbung annehmen u. die Oxydation zur Bldg. unerwünschter Oxyfettsäuren führt, verfährt man wie folgt: Weniger als die Hälfte der Ausgangs-KW-stoffe führt man zusammen mit Luft oder anderen O<sub>2</sub> enthaltenden Gasen in gleicher Richtung durch eine erhitzte Zone u. oxydiert in an sich bekannter Weise, so schnell wie möglich, bei höheren Temp. u. unter wirksamen Drucken. Das so voroxydierte Prod. führt man dann zusammen mit dem Rest der Ausgangs-KW-stoffe bei niedrigeren Temp. u. Drucken (ca. 40% niedriger als beim Voroxydieren) durch eine zweite erhitzte Zone, um die Oxydation des Gesamtgemisches zu beenden. — Das Verf. wird an Hand von 2 Zeichnungen der zur Durchführung des Verf. geeigneten App. erläutert. (F. P. 895 789 vom 23/6. 1943, ausg. 2/2. 1945. D. Prior. 1/3. 1943.) 813.7913

**Soc. d'Innovations Chimiques, dite Sinnova ou Sadie, S. A.** (Erfinder: Léonce Bert und Michel Prokofieff), Frankreich, *Seifenersatzmittel*. 320 (Teile) Harnstoff, 250 37%ig. Formalin u. 40 17%ig. NH<sub>3</sub> werden im Autoklaven 1/2 Stde. auf 140° erhitzt u. aus dem Reaktionsprod. in freier Atmosphäre die Fl. so weit verdampft, daß sein Gewicht nur noch gleich dem der ursprünglich angewandten Harnstoffmenge ist. Dazu gibt man, solange die M. noch warm ist, 230 eines synthet. Schaummittels u. stellt den pH-Wert der Mischung mit einer Säure auf 6,0 ein. Dann wird noch etwas Parfüm zugegeben u. das Ganze in Holzformen zum Erstarren ausgegossen. (F. P. 909 845 vom 4/11. 1944, ausg. 20/5. 1946.) 805.7915

**Maurice Gautier**, Frankreich, *Herstellung von Rasierseife*. Ein Teil der üblicherweise den Rasierseifen zugesetzten Fette bzw. Öle wird durch *Pflanzenschleim* ersetzt. Es werden hierzu vorzugsweise die Prod. verwendet, die man aus *Brennseeln*, *Eibisch*, *Quitten*, *Leinsamen* u. a. schleimhaltigen Pflanzen in der übl. Weise gewinnt. Der Zusatz erfolgt zur Seifenmasse in irgendeinem Stadium ihrer Herst. u. in Mengen, die der Form des Endprod. (Stücke, Pasten oder Pulver) angepaßt sind, im Durchschnitt zu 10 Vol.-% der Seife. (F. P. 899 129 vom 25/6. 1943, ausg. 22/5. 1945.) 805.7915

**Robert de Wandre**, Frankreich (Bouches-du-Rhône), *Ersatz von Fettsäuren in Rasierseifen durch Algenauszüge*. Eine mehr oder weniger große Menge von Fettsäuren kann in



zum Rasieren dienenden Prodd. durch Algenauszüge mit erweichenden, viscosen u. milden Eigg. ersetzt werden. — 20 (g) eines Meeressalgenodauszuges, 18 Fettsäuren, 1 Ammoniumcarbonat u. 30 W. mischt, trocknet u. pulverisiert man. Das Verf. eignet sich auch zur Herst. von Waschseifen. (F. P. 895 317 vom 20/1. 1943, ausg. 22/1. 1945.) 813.7915

**Jean Valentin Morelle**, Frankreich, *Rasierpräparat*. Ein Präp., das zugleich die Eigg. von Rasierseife u. Rasiercreme hat, besteht aus einem Gemisch von Fettsäuren, die zum Teil neutralisiert u. zum Teil verestert sind. An Fettsäuren werden dazu die *Laurin-, Myristin- u. Stearinsäure*, an Alkoholen *Glycerin u. Glykole* u. als Verseifungsmittel NaOH verwendet. Bei der Herst. erhitzt man die Säuren mit einer zur vollständigen Veresterung nicht genügenden Menge an Alkoholen u. neutralisiert den sauren Rest genau mit NaOH, so daß die vorhandenen Ester nicht verseift werden. Die letzteren können auch getrennt hergestellt, mit den Fettsäuren gemischt u. diese zuletzt neutralisiert werden. Man gibt z. B. zu 45 (Teilen) Glycerinstearat 21 Laurinsäure u. neutralisiert mit 15 NaOH von 36° Bè. Das Gemisch, das sich nach kurzer Zeit verfestigt, wird einige Tage getrocknet u. dann zu Stücken von der üblichen Form verarbeitet. (F. P. 914 565 vom 17/9. 1945, ausg. 11/10. 1946.) 805.7915

**Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges.**, Deutschland, *Wasch- und Reinigungsmittel in geformtem Zustand*. Salze von Äthergruppen tragenden Carbonsäuren, die außer der Carboxylgruppe 6—14 C-Atome enthalten, werden geschmolzen u. die prakt. wasserfreie Schmelze in Flocken, Körner, Platten, Folien, Bänder, Tafeln usw. übergeführt. Als Ausgangsstoffe sind Salze von Carbonsäuren der Zus. ROR'-COOG, in der R einen KW-stoff-Rest von 4—12 C-Atomen, R' einen KW-stoff-Rest von 7—10 C-Atomen u. G ein die Wasserlöslichkeit sicherndes mineral. oder organ. Kation bedeuten, geeignet. R kann ein verzweigter oder unverzweigter aliphat. oder auch ein cycloaliphat. oder aliphat.-aromat. Rest sein. Genannt sind: Na-Salze von Octyloxy-, Dodecyloxy-,  $\beta$ -Äthylhexyloxyessigsäure,  $\beta$ -Octyloxypropionsäure,  $\gamma$ -Octyloxyisobuttersäure; Salzgemische, die durch Kondensation von Na-Salzen halogenierter Fettsäuren, bes. Na-Acetat, oder  $\alpha$ -halogener Fettsäuren C<sub>7</sub> bis C<sub>9</sub> mit Alkoholen von Vorlaufalkoholen aus der Hydrierung von Cocos- oder Palmöl oder aus der Paraffinoxidation entstehen; Na-Salze von Naphthenyloxyessigsäuren sowie von — gegebenenfalls noch alkylierten oder cycloalkylierten — Aryloxy- oder Hydroaryloxyfettsäuren. — Die Prodd. sind lichtdurchlässig bis transparent nach Art der Glycerinseifen, ziehen kein W. an u. sind neutral. Vor der Formgebung kann man der Schmelze andere Stoffe, z. B. Überfettungsmittel, wie Paraffin, Fettalkohole, fl. Wachse; Lösungsmittel, wie Dekahydronaphthalin; eine schwache Alkalität oder Acidität vermittelnde Stoffe; Füllmittel usw. zugeben. — Beispiele. (F. P. 901 890 vom 10/2. 1944, ausg. 8/8. 1945. D. Prior. 12/2. 1943.) 832.7919

**Produits Chimiques de la Montagne Noire**, Frankreich (Tarn), *Sulfonierung von Kolophonium (I)*. Man schickt der Sulfonierung eine Decarboxylierung u. Dehydrierung, z. B. durch 12—30std. Behandlung bei 250—400° in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub>, voraus, dest., neutralisiert mit Kalk, dest. wieder u. behandelt die so gewonnene decarboxylierte u. dehydrierte Abietinsäure unterhalb 30° mit 20%ig. Oleum in Ggw. eines Lösungsmittels. — Z. B. sulfoniert man 250 (Teile) des vorbehandelten I mit 300 Oleum in Ggw. von 75 Xylol 2 Stdn. bei 30° u. neutralisiert das Prod. mit 650 calciniertem, mit 50 A. (95%ig.) angefeuchteten Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Man erhält 1000 eines *Prod. mit starker Schaum- u. Reinigungswirkung*. (F. P. 911 093 vom 29/12. 1944, ausg. 27/6. 1946.) 832.7919

**Adolphe Pujes**, Frankreich, *Seife in Pulverform* erhält man durch Vermahlen, Verkneten u. Vermischen von 441 (Teilen) Ca-Carbonat, 294 weißem Sand, 74 gelbem Sand, 89 Na-Bicarbonat, 88 Aluminiumsulfat, 14 Süßholz u. Spuren von Nitrobenzol. Durch Zugabe von kieselensäure- oder kalksteinhaltigen Pulvern erhält man mit diesem Gemisch Reinigungsmittel für Haushaltgegenstände, Tafelgeschirr u. Parkettfußböden. Auch zur Reinigung von grob (z. B. mit Schmiermitteln) verunreinigten Händen kann das Gemisch Verwendung finden. (F. P. 52 352 vom 29/8. 1940, ausg. 14/3. 1944. **Zusatz zu F. P. 884 040; C. 1944. I. 1445.**) 813.7921

**Alfred Reiman**, Algier, *Reinigungsmittel für Wäsche, Geschirr usw.*, bestehend aus einem Gemisch von Pankreasfermenten, einem oder mehreren NH<sub>4</sub>-Salzen u. einem oder mehreren alkal. Salzen sowie gegebenenfalls aus neutralen Salzen oder anderen, keine direkte Reinigungswirkung ausübenden Stoffen. (F. P. 911 433 vom 22/3. 1941, ausg. 8/7. 1946.) 832.7921

**Soc. des Produits Peroxydés**, Frankreich, *Verfahren zur Wiedergewinnung von Ölen und Fetten*. Aus den bei der Reinigung von Ölen oder Fetten verbrauchten Absorptionsmitteln, die noch Öl- u. Fettreste, Schleimstoffe u. a. Verunreinigungen enthalten, gewinnt man die Öl- u. Fettreste dadurch zurück, daß man die Absorptionsmittel zuerst mit einer Perverb., bes. Wasserstoffsperoxyd (I), u. dann mit einer gesätt. Lsg. von Na-Bicarbonat

behandelt. — 1000 kg Rückstände aus Bleicherde u. akt. Kohle, die noch verschied. Öle sowie pflanzliche u. tier. Fette enthalten, versetzt man unter Rühren u. bei Temp. um 50° mit 2 kg 40vol.-%ig. I u. erhitzt langsam bis zu 1 Stde auf 80°. Man läßt dann erkalten u. fügt 15% einer gesätt. Na-Bicarbonat-Lsg. hinzu. Nach 36 Stdn. tritt eine vollständige Ausflockung der Bleicherde, der akt. Kohle u. der Schleimstoffe ein. Das gewonnene Öl ist hell u. klarer als das Ausgangsprodukt. An Stelle von I kann man auch I entwickelte Peroxyde verwenden. (F. P. 908 244 vom 16/10. 1944, ausg. 3/4. 1946. D. Prior. 9/4. 1941.)

813.7929

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

Wm. Brown, *Praktische Waschprüfungen für Textilien*. Ref. eines Vortrages, in welchem auf die Fehler hingewiesen wird, die bei der Herst. der Gewebe u. dgl., bes. während der Nachbehandlung, gemacht werden. Der Vortragende sieht im Verh. der Textilien beim Waschen die beste Prüfungsmethode. (J. Textile Inst. 35. 135—36. Nov. 1944.)

104.7966

Lilly Gomez und Miguel R. Unson jr., *Aufschluß von Manilahanf mit organischen Reagenzien*. Angestrebt wird der Aufschluß von Manilahanf mit wirksameren Aufschlußmitteln als die bisher gebräuchlichen, bes. auch unter Berücksichtigung des Cottonisierungseffektes. Die Faser wird zuerst einer Druckkochung mit 0,05%ig. NaOH unterworfen u. dann bei Kochtemp. mit einer Mischung aus HNO<sub>3</sub>, Butanol u. W., HCl, Butanol u. W. wechselnder Konz. u. mit Butanol u. W. behandelt, gewaschen, gebleicht u. in üblicher Weise fertiggestellt. Die Analysen des Ausgangsmaterials u. der Fertigprodd. werden angegeben. (Univ. Philippines natur. appl. Sci. Bull. 8. 29—34. Nov. 1940. Univ. der Philippinen, Chem. Abtlg.)

104.7976

—, *Schutz zu färbender Wolle beim Mercerisieren*. Mischgewebe oder dgl. aus Baumwolle u. Wolle bluten häufig nach Behandlung mit freiem Alkali u. ungenügendem Auswaschen von der gefärbten Wolle auf die Baumwolle aus, ferner färbt sich die durch Alkali beschädigte Wolle bei der Anilinschwarzbehandlung grünlich an. Die Wolle durch Vorbehandlung mit Formaldehyd zu schützen, ist zu teuer u. zeitraubend. Die Mercerisation mit starker Lauge schadet der Wolle weniger als die darauffolgende Verdünnung mit W. (Einw. verd. Lauge). Die Berührungzeit der Wolle mit dem verd. Alkali läßt sich durch Auswaschen mit kaltem W., schnellem Absaugen u. Absäuern mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf ein Minimum beschränken, wobei das entstehende Sulfat der Wollfaser zusätzlich als Schutz dient. — Hingewiesen wird noch auf die bei der Einw. von Alkali auf Wolle sich abspielenden chem. Vorgänge (Text. Colorist 62. 387—88. Juni 1940.)

140.7992

Edwin C. Jahn und Sydney Coppick, *Nitrieren von Holz*. Es wurden Hart- u. Weichholz sowie Stroh unter den sonst üblichen Bedingungen nitriert u. dabei gelbe u. orangefarbene Produkte erhalten. Die Ausbeute betrug 112—122% u. der Geh. an Estergruppen 11%. In heißem W. waren 20—30% u. in Aceton 93% löslich. Es konnte eine Beziehung zwischen dem in heißem W. lösl. Anteil u. den oxydierten Prodd. des nitrierten Materials festgestellt werden. Ferner war es möglich, durch fraktionierte Fällung aus Aceton mehrere gut unterscheidbare Fraktionen zu isolieren. (Amer. Dyestuff Reporter 29. 491—92. 30/9. 1940.)

104.8010

A. W. Pamfilow, A. A. Morosow und M. A. Rabkin, *Über die Viscosität der Lösungen von Nitrocellulose und Cellulose*. VII. Mitt. (VI. vgl. C. 1939. II. 3548.) Unter Verwendung von 3 verschied. Nitrocellulose nmit 13,2, 12,1 u. 10,4% N in 1- u. 2%ig. Lsgg. in Aceton u. Aceton-Toluol (1:1), wie auch in 8%ig. Lsgg. von Präpp., deren Viscosität durch Ammoniakbehandlung erniedrigt war, zeigen Vff., daß die mit der Zeit vor sich gehende Abnahme der Viscosität der Lsgg. der vorliegenden Strukturviscosität entspricht. Die Viscositätsänderungen lassen sich am besten durch einen langsam verlaufenden Lösungsprozeß, dem ein unbegrenzter Quellungs Vorgang vorhergeht, deuten. Entsprechende Verhältnisse werden bei lyophilen Kolloiden angenommen, falls deren Lsgg. ohne Erhitzen herstellbar sind. Im Gegensatz hierzu stehen Lsgg., zu deren Darst. Erhitzen notwendig ist. Diese Erscheinungen charakterisieren am besten die von RABINOWITSCH eingeführte Unterteilung der lyophilen Kolloide in solche der I. u. II. Klasse. An Hand von Angaben von Viscositätswerten von Cellulose in Cu-Ammoniak wird gezeigt, daß, je deutlicher in einem Syst. die Strukturviscosität in Erscheinung tritt, desto empfindlicher reagiert es auf Änderungen des Ausgangsmaterials unter dem Einfl. chem. u. mechan. Faktoren. Nach Vff. beruht die viscosimetr. Meth. zur Best. der Festigkeit von Cellulosematerialien nicht nur auf der Abhängigkeit der Komponenten der Gesamtviscosität (der wahren u. der strukturbedingten) von den Teilchenabmessungen, sondern außerdem auf der Stärke

der Adhäsionskräfte, die zwischen den Teilen wirksam sind. Auf Grund dieser Überlegungen wird gezeigt, daß sich die Abhängigkeit der Bruchfestigkeit von Cellulosefasern von der Viscosität  $\rho$  durch  $q = m \tau^n$  wiedergeben läßt, wobei  $m$  u.  $n$  Konstanten vorstellen. Für die Textilindustrie ergibt sich hier eine neue eindeutige Kontrollmeth. auf Grund von Viscositätsmessungen. (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 19. 914—24. 1946.) 146.8046

A. H. Milnes, *Kunstseide und Luftfeuchtigkeit*. Es wird auf die große Bedeutung hingewiesen, die Luftfeuchtigkeit für die Verarbeitung der meisten Textilfasern besitzt, u. die günstigsten Luftfeuchtigkeitsbedingungen (relative Luftfeuchtigkeit) für die einzelnen Faserstoffe werden angegeben. (Silk J. Rayon Wld. 20. Nr. 237. 34. 38. Febr. 1944.) 104.8048

—, *Der Griff von Kunstseideweben*. Es wird darauf hingewiesen, daß nicht nur Bleichen u. Arbeitsvorgänge beim Appretieren auf die Weichheit des Griffs von Kunstseideweben einwirken können, sondern auch Färbeverff., bei denen z. B. Farbstoffteilchen auf den Fasern abgelagert werden u. dadurch Steifheit verursachen. Auch die verwendete Beize oder andere Färbereihilfsmittel können dies bewirken. An Beispielen wird dafür das Färben mit Anilinschwarz, das Färben mit bas. Farbstoffen unter Verwendung von Antimontannat oder Katanol als Beize oder das Färben von Viscosekunstseide mit Schwefelfarbstoffen aus alkal. Na-Sulfid enthaltenden Bädern angeführt. Andererseits kann durch mechan. Beanspruchung während des Färbens der Griff des Gewebes in negativem, aber auch positivem Sinne verändert werden, so daß Möglichkeiten gegeben sind, die durch Färbeverff. hervorgerufene Steifheit des Gewebes durch entsprechende Maßnahmen mechan. Art zur Erzielung eines weichen Griffs des Gewebes rückgängig zu machen. — Es werden noch Beispiele permanenter Streckung von Acetatkunstseide angeführt, die darauf beruhen, daß dem Färbebad im Jigger zur besseren Verteilung der Farbstoffteilchen Mittel, wie Pyridin oder verschied. Hexanon- u. Hexanolprodd., zugegeben werden, die die Celluloseacetatfaser plastifizieren. In einem besonderen Fall, in dem mit Anilin als Verteilungsmittel bei ca. 75° gearbeitet wird, zeigte das um das doppelte gestreckte Gewebe außergewöhnliche Weichheit. Es wird bei dieser Gelegenheit noch erwähnt, daß die große Streckung durch Verwendung spannungsfreier Jigger vermieden werden kann. (Text. Colorist 62. 627—28. Sept. 1940.) 140.8048

—, *Die Geschichte neuzeitlicher Textilfasern. — Ein Bericht über die für Textilzwecke zur Zeit gebräuchlichen wichtigeren Fasern. Ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung*. III. Mitt. *Die Nylonfaser*. Eingehend behandelt werden die physikal., technolog. u. färber. Eigg. von Nylon, ferner wird das Färben u. Drucken dieser Faser unter bes. Berücksichtigung der Verwendung von Acetatseidenfarbstoffen besprochen; schließlich werden noch Hinweise über das Mattieren u. über die weitere Entw. der Nylonfaser gegeben. (Silk and Rayon 17. 88. 90. 92. Febr. 1943.) 138.8052

E. Heuser und H. Y. Charbonnier, *Der Einfluß des Alkalis auf die physikalischen Eigenschaften der Filme aus Cellulosexanthogenatlösungen*. Nachdem festgestellt worden war, daß Filme aus reinen Cellulosexanthogenatlsgg., ausgefällt aus den üblichen Säure-Salz-Bädern, gegenüber Filmen aus Viscose viel an ihren physikal. Eigg. einbüßen, wurden zur Klärung dieser Frage Filme aus gewöhnlicher Viscose u. aus Lsgg. von gereinigtem Cellulosexanthogenat hergestellt. Dabei wurde gefunden, daß bestimmte Mengen von Alkali in den Cellulosexanthogenatlsgg. für gute Festigkeitseigg. der Filme erforderlich sind. Dies wird darauf zurückgeführt, daß das Alkali eine Verminderung der Teilchengröße der Dispersion herbeiführt, was eine stärkere Schichtdichte (Packungsdichte) zur Folge hat, woraus dann Filme mit den besseren Festigkeiten entstehen. (Amer. Dyestuff Reporter 29. 492. 30/9. 1940.) 104.8054

A. W. Bayes, *Gewebefestigkeitsprüfung*. IX. Mitt. *Beispiele für Trägheitsfehler bei Prüfungen mit dem Pendel-Gleichgewichtsdehnungsmesser*. Die Arbeit beschäftigt sich mit den Fehlern, die bei der Anwendung des App. auftreten können. (J. Textile Inst. 35. 41—59. Nov. 1944.) 104.8080

Milton Harris und Arnold Sookne, *Elektrophoretische Untersuchungen an Baumwolle bezüglich ihrer Säureeigenschaften*. Unters. der chem. Veränderung der Oberfläche der Baumwolle bei verschiedensten Behandlungen. Untersucht wurde entwachste Baumwolle, ferner solche, deren Pektinstoffe durch Einlegen in kochende 1% ig. NaOH-Lsg. während 2, 4, 8 u. 16 Stdn. entfernt worden war, sowie pektinhaltige Stoffe. Hierbei konnte ein weitgehender Unterschied im Verlauf der einzelnen Kurven festgestellt werden, u. zwar in dem Sinne, daß die  $p_H$ -Kurve der entwachsten Baumwolle etwa zwischen derjenigen der Pektinstoffe u. der mit 1% ig. NaOH-Lsg. behandelten verläuft, wobei die Kurve der 2std. behandelten Probe sich stark höheren  $p_H$ -Werten zuneigt (nahezu 2  $p_H$ -Einheiten).



Die Kurven der 4 u. 8 Std. behandelten Proben zeigen nur eine geringe Abweichung. Die direkte Titration mit Harnsäure bzw. mit  $\text{Ag}^+$  oder  $\text{Ca}^{++}$  ließen erkennen, daß die gesamte Menge meßbaren Pektins durch die Laugebehandlung entfernt wurde. Die mit Alkali behandelten Proben binden 0,010 Milliäquivalent  $\text{Ag}^+$  oder  $\text{Ca}^{++}$ . (Amer. Dyestuff Reporter 29. 491. 30/9. 1940.) 104.8082

**W. Haussner**, *Über die Unterscheidungsmöglichkeiten von Wolle, Tiolan und Pe-Ce-Fasern*. Die Unterscheidung erfolgt nach den äußeren Merkmalen, durch die Brennpote, auf Grund mkr. Prüfungen u. mit Hilfe der Anfärbung (5 Mikrobilder von Wolle, Tiolan u. Pe-Ce-Faser). (Textil-Praxis 1. 37—38. 1/9. 1946.) 104.8088

**C. H. S. Tupholme**, *Bestimmung der Porosität von Geweben*. Mit der beschriebenen App., über deren Aufbau u. Bedienung nähere Einzelheiten im Original nachzulesen sind, wird bes. die Porosität von Spezialgeweben für Fallschirme, Flugzeuge usw. untersucht. Nach den Vorschriften des brit. Luftfahrtministeriums soll nämlich der einem Luftstrom entgegengesetzte Widerstand des Gewebes so beschaffen sein, daß der Druck, der auf 10 sq.in. des Gewebes durch einen Luftstrom bei einem konstanten Wert von 14,4 cu.ft./sq.ft. in der Min. ausgeübt wird, nicht weniger als 0,125 lbs. u. nicht mehr als 0,264 lbs./sq.ft. unter gewöhnlichen Luftfeuchtigkeitsverhältnissen betragen soll. Mit nur unwesentlichen Änderungen kann der App. aber auch für andere, dickere Gewebe, wie für die in der Papierfabrikation gebrauchten Filze usw., verwendet werden. (Text. Colorist 62. 121. Febr. 1940.) 140.8095

**R. Buchdahl, M. F. Polglase und H. C. Schwalbe**, *Halbtönwiedergabe auf verschiedenen Druckpapieren*. Beschreibung eines Verf. zur Messung der Beziehungen zwischen Papieroberfläche u. Druckfarbe mit Hilfe einer Standarddruckplatte, die ein Bild, eine Grautonskala u. eine gleichmäßig geschwärzte Fläche enthält. — 8 Diagramme. (Paper Trade J. 122. Nr. 18. 41—45. 2/5. 1946. New York, Sun Chemical Corp., Res. Dep.) 121.8097

**Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler**, Deutschland, *Bleichen von natürlichen oder regenerierten Cellulosefasern*, wie Baumwolle, Leinen, Zellwolle und Kunstseide. Man unterwirft das Textilgut einer kombinierten Bleichung unter Verwendung von Chlorit u. Peroxyd. Die Teilbleiche mit Chlorit, vorzugsweise  $\text{NaClO}_2$ , wird in saurem Medium bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. vorgenommen, die Behandlung mit Peroxyd erfolgt in alkal. Lsg.; die Bleichvorgänge müssen nicht notwendig in 2 getrennten Bädern stattfinden, es kann vielmehr auch so verfahren werden, daß das Textilgut in demselben Bade zunächst mit chloriger Säure u. nach Zugabe von Stabilisatoren u. Alkalien mit Peroxyd gebleicht wird. Hierbei läßt sich auch im umgekehrten Sinne verfahren. — Man behandelt z. B. 100 kg von seiner Präparation befreites Kunstseidengewebe in einer Umlaufvorr. 3 Std. bei 20° mit 500 Liter Fl., die 1,5 kg  $\text{NaClO}_2$  u. 1,5 Liter HCl von 40% enthält. Nach dem Waschen wird mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebleicht; hierzu verwendet man auf 100 kg des zu bleichenden Stoffes 0,7 Liter  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder 40%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0,3 kg NaOH u. 1,5 Liter Alkalisilicat von 40° Bé mit einer Verdünnung 1 : 5. Die Behandlungsdauer ist 3 Std. bei 60—70°. (F. P. 892 050 vom 9/3. 1943, ausg. 27/3. 1944. D. Prior. 26/3. 1942.) 819.7955

\* **American Hatters and Furriers Co. Inc.**, *Behandeln von Pelz*. Um Pelz Filzeste zu verleihen, verwendet man eine wss. rötlichfärbende Lsg., die als wirksame Bestandteile  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthält. (E. P. 569 146, ausg. 7/5. 1945.) 812.7957

**Böhme Fettechemie G. m. b. H.**, Deutschland, *Herstellung von oberflächenhochaktiven Sulfonierungsmitteln von Hydrofurylalkanen*, wie 2-Äthyltetrahydrofuran,  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -( $\alpha$ -tetrahydrofuryl)-butan,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -( $\alpha$ -tetrahydrofuryl)-propan, 1-Oxy-3-( $\alpha$ -tetrahydrofuryl)-propan, 2-Oxy-4-( $\alpha$ -tetrahydrofuryl)-butan u. 1-Carbäthoxy-2-( $\alpha$ -tetrahydrofuryl)-athan. — Diese Ausgangsstoffe werden in üblicher Weise gegebenenfalls unter Zusatz von wasserbindenden Mitteln sulfoniert u. danach mit anorgan. oder organ. Basen neutralisiert. — Z. B. werden 5 Mol Tetrahydrofurylbutanol mit 25 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 50—100° bis zur Wasserlöslichkeit sulfoniert, u. danach wird mit NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Pyridin oder Äthanolamin neutralisiert. (F. P. 905 325 vom 22/6. 1944, ausg. 30/11. 1945. D. Prior. 2/8. 1943.) 808.7961

\* **Hermann Schubert Co.**, *Verbessern von Textilstoffen mit Hilfe von Phenolkunstharzen*. Man behandelt Garn oder Gewebe mit plastifizierten härtbaren Phenolkunstharzen u. behandelt — vorzugsweise bis zum Erhärten des Kunstharzes — mit Hitze nach. Die Kunstharze können mit Wachs- oder Paraffinemulsionen, Formaldehyd (im Überschuß) oder sauren Katalysatoren gemeinsam zur Anwendung gelangen, oder diese Verb. können auch nacheinander verwendet werden. (Belg. P. 450 936, ausg. Juli 1943.) 812.7961

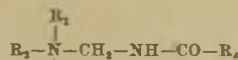
\* Camille Dreyfus, übert. von: Arthur Lyem, *Erschweren von Textilstoffen*. Garne, Fäden oder Fasern aus künstlichen Kondensationsprodd. aus linearen Polyamiden werden in eine Lsg. von SnCl<sub>4</sub> von 25—40° B $\acute{e}$  getaucht, die 5—7% Ameisensäure enthält. (Can. P. 433 194, ausg. 19/2. 1946.) 812.7963

Jean Dubois und Auguste Lemaire, Belgien, *Veredlung von Textilgut, besonders hinsichtlich der Naß- und Trockenfestigkeit*. Man behandelt in 2 Stufen. In der 1. Stufe gelangt die Lsg. eines Phenols oder eines Gemisches von Phenolen u. die Lsg. eines Aldehyds oder eines Ketons zur Einw., in der 2. Stufe wird das Textilgut durch kräftige Waschung vom Überschuß der Reagenzien der 1. Stufe befreit. Auf die Waschung folgt Trocknung, der in einer oder mehreren Stufen eine therm. Behandlung bei Temp. zwischen 60 u. 140° angeschlossen wird. Als Reaktionsmittel in der 1. Stufe verwendet man z. B. eine Lsg. von  $\beta$ -Naphthol, der man eine bestimmte Menge eines Aldehyds, wie Formaldehyd, oder eines Ketons in wss. Lsg. zusetzt. Lösungsm. für das Phenol kann ein Alkohol oder ein acycl. oder arom. KW-stoff sein. Auch Halogenderivv. dieser, selbst ein Keton können Verwendung finden. Vorzugsweise wird Methylalkohol benutzt. Die Reaktionsdauer wird so gewählt, daß zwischen Textilgut, Phenol u. Aldehyd oder Keton Kondensation u. darauffolgende Teilpolymerisation stattfindet, so daß sich eine einem Phenolaldehydharz analoge Verb. bildet. Beim Waschvorgang in der 2. Stufe bedient man sich des Methylalkohols oder anderer organ. Lösungsmittel, z. B. Aceton; die Waschdauer richtet sich danach, was die Prüfung des betreffenden Textilgutes hinsichtlich Weichheit ergibt. Nach Waschung u. therm. Behandlung wird erneut gewaschen, auch wird die Wärmebehandlung wiederholt. Die 1. Stufe kann unterteilt werden, indem man mit 2 Bädern hantiert, im 1. Bad befindet sich dann ein Phenol oder mehrere in Methylalkohol, u. das 2. enthält einen Aldehyd oder ein Keton in Lsg. in Ggw. eines Katalysators. Die ganze Behandlung kann in den Fadenherstellungsprozeß eingegliedert werden. Als Phenol kann Resorcin dienen, man kann das Phenol auch im Überschuß verwenden. Z. B. werden Schußfäden für ein Filtergewebe aus Viscosezellwolle der folgenden Behandlung unterworfen: Man stellt eine gesätt. Lsg. von techn.  $\beta$ -Naphthol in 4 Voll. Methylalkohol u. 1 Vol. Bzl. her. Zu 250 (Teilen) dieser Lsg. fügt man 100 Aceton, 140 Formaldehyd in 40% ig. wss. Lsg. u. 25 einer 5% ig. wss. Lsg. von Kupfersulfat, läßt diese Lsg. 48 Stdn. „reifen“ u. setzt dazu 100 techn.  $\beta$ -Naphthol, 100 Methylalkohol u. 100 40% ig. Formaldehyd. Das Ganze rührt man, bis eine homogene Dispersion entsteht, u. führt nun das Textilgut ein, beläßt es darin 8 oder 9 Tage, wäscht es darauf mit Methylalkohol, preßt ab, trocknet bei 60°, dann 15 Min. bei 100° u. schließlich 10 Min. bei 120°. Eine solche Behandlung steigert die Reißfestigkeit eines solchen Schußfadens um ca. 50%, seine Widerstandsfähigkeit gegenüber 15% ig. Natronlauge um ca. 15%, gegenüber 22% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> um ca. 38% u. gegenüber Eau de Javel von 50% ig. Wirksamkeit um ca. 23%. — Auch Fasern tier. Ursprungs, bes. Wolle, können in solcher Weise behandelt werden. (F. P. 903 161 vom 3/4. 1944, ausg. 26/9. 1945. Belg. Prior. 9/3. 1943.) 819.7965

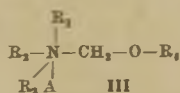
I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verfahren, um natürlichen oder künstlichen Fäden oder Fasern eine wasserabweisende Eigenschaft zu erteilen*. Man imprägniert (unter Umständen noch von der Herst. her feuchte) Fäden oder Fasern oder daraus hergestellte Wirk- oder Webware mit Lsgg. eines wasserabweisenden Mittels der Formel I



I



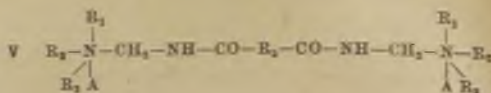
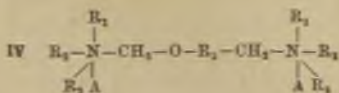
II



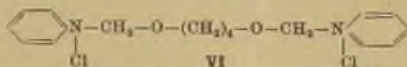
III

(erhalten aus einem Säureamid R<sub>1</sub>CONH<sub>2</sub> u. Formaldehyd) II, (erhalten aus einem Säureamid R<sub>1</sub>CONH<sub>2</sub>, Formaldehyd, Pyridin oder einem anderen tert. Amin u. einer Säure) III, (erhalten aus einem Alkohol R<sub>1</sub>OH, Formaldehyd, Pyridin oder einem anderen tert. Amin u. einer Säure), das verwendet wird zusammen mit einer Verb. der Formel IV oder V (erhalten aus einem zweiwertigen Alkohol oder aus einem Diamid einer zweibas. Säure, aus Pyridin oder einem anderen tert. Amin u. einer Säure), worin R<sub>2</sub> ein C-Radikal mit 2 Valenzen bedeutet. An Stelle von Körpern gemäß der beiden Formelbilder IV u. V können auch solche mitverwendet werden, die asymm. aufgebaut sind, nämlich auf der

einen Seite von R<sub>2</sub> (in IV oder V) etwa auf der Grundlage von II, auf der anderen Seite auf der Grundlage von III. Nach seiner Behandlung trocknet man das Textilgut u. erhitzt es auf Temp. zwischen 80 u. 150°, vorzugsweise 100—130°. Die Behandlungsbäder



müssen schwach sauer gehalten werden, u. es bedarf des Zusatzes geringer Mengen Milchsäure,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_3$  oder anderer sauer reagierender oder Säure abgebender Stoffe, wenn die maßgeblichen Verb. selbst neutral reagieren. Man kann ein- oder zweibadig behandeln u. im letzteren Falle eine Zwischentrocknung einschalten. Die Wrkg. kann noch gesteigert werden, wenn man den Behandlungsbädern Formaldehyd zusetzt. — Man löst 20 g der Verb. VI mit 5 g Stearoxymethylpyridiniumchlorid in 1 Liter W.;



in diese Lsg. taucht man 30 g Viscosezellwolle 10 Min., preßt ab, trocknet bei 60° u. erhitzt dann 1 Stde auf 110°. (F. P. 898 179 vom 20/9. 1943, ausg. 12/4. 1945. D. Prior. 19/9. 1942.) 819.7965

**Bureau for Financial Advice, Inc., V. St. A., Pelzzurichtung.** Die Felle werden zuerst „halogeniert“, dann mit einer harzbildenden Substanz imprägniert u. zum Schluß die Harzbdg. durch Wärme u. Druck (eine Art Bügelverf.) herbeigeführt. Die Halogenierung hat den Zweck, die Poren der Haare zu öffnen, um die harzbildenden Stoffe besser eindringen zu lassen. Dies wird mit  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ , gasförmigem Cl oder Br oder mit organ. Verb. erreicht, die leicht ihr Halogen abgeben. Dann wird so lange ausgewaschen, bis die Haare nur noch 1—2% Cl enthalten. Als harzbildende Komponenten werden stark verd. Albuminlsgg. u.  $\text{CH}_2\text{O}$  benutzt, wobei die Konz. so bemessen werden muß, daß die Haare 0,7%, höchstens 1% Formaldehyd zurückhalten. Diese Arbeitsbedingung ist wesentl. u. laufend durch eine Analyse nachzuprüfen. Anschließend wird durch Anwendung von Wärme u. Druck eine Kondensation zwischen  $\text{CH}_2\text{O}$  u. den Eiweißstoffen der Haare sowie mit den zugesetzten Proteinen herbeigeführt. (F. P. 913 273 vom 9/8. 1945, ausg. 3/9. 1946.) 805.7967

**Chalmers F. Landry und Galen A. Bloom, Needham, übert. von: Alan L. Kling, Newtonville, Mass., V. St. A., Mottenbekämpfungsmittel.** Es wird eine Suspension von kryst. Naphthalin oder *p*-Dichlorbenzol oder von einem Gemisch beider Verb. in der Lsg. eines wasserlös. Proteins oder synthet. Harzes hergestellt u. auf das zu schützende Gewebe versprüht. Beim Trocknen bildet sich auf jedem der staubfeinen Teilchen des Bekämpfungsmittels ein dünner Überzug, der eine zu schnelle Verdunstung verhindert. Die Verb. müssen hierzu gut kryst. sein, wozu man sie in Trichloräthylen löst u. das Lösungsm. langsam verdunsten läßt. (A. P. 2 390 887 vom 2/3. 1943, ausg. 11/12. 1945.) 805.7995

**Phrix-Werke Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Cellulose nach dem Sulfiterverfahren.** Das cellulosehaltige Ausgangsmaterial wird mit einer Sulfitlauge behandelt, die im ganzen 4—5%  $\text{SO}_2$  u. 0,2—0,6% CaO oder die äquivalente Menge einer anderen Base, wie MgO, NaOH u.  $\text{NH}_3$ , enthält. Diese Base wird kontinuierlich nach Maßgabe der sich bildenden Ligninsulfonsäure zugesetzt. — Ein Autoklav wird mit 400 kg absol. trockenem Buchenholz u. mit 1200 Liter einer Lsg., die 4—5%  $\text{SO}_2$  u. 0,3% CaO enthält, gefüllt. Der Inhalt wird dann innerhalb 2 Stdn. auf 120° gebracht u. 1½ Stde. auf dieser Temp. gehalten. Im Verlauf einer weiteren Stde. erhitzt man auf die Maximaltemp. von 135°. Während einer Dauer von 5 Stdn. läßt man, ausgehend von 120°, 100 Liter schweflige Säure zulaufen, die im ganzen 4%  $\text{SO}_2$  u. 3,6%  $\text{NH}_3$  enthält. Am Ende von 9 Stdn. ist der Aufschluß beendet. Die erhaltene Cellulose enthält 80,5%  $\alpha$ -Cellulose u. 4,2% Holzgummi. Die Restlauge enthält 81,4 g Zucker im Liter. (F. P. 903 789 vom 26/4. 1944, ausg. 15/10. 1945. D. Prior. 24/6. 1943.) 819.8045

\* **Camille Dreyfus, übert. von: George W. Seymour, Herstellung von Cellulosedextrinacetat.** Cellulose wird mit Essigsäureanhydrid u. Dextrin 36—56 Stdn. in einem Lösungsm. für das entstehende Cellulosedextrinacetat auf 30° erhitzt, wobei 20—30% des Gewichts der Cellulose ein  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Katalysator zugegeben werden. (Can. P. 430 853, ausg. 23/10. 1945.) 805.8047

**Süddeutsche Zellwolle Akt.-Ges., Deutschland, Kontinuerverfahren zur Herstellung von Alkalicellulose durch Mercerisierung.** Man fügt zu dem ein längeres, mit Flügelschrauben bestücktes, als Mischvorr. dienendes Kanalrohr passierenden, in W. suspendierten Ausgangsstoff Lauge in der genau berechneten Menge, worauf man für eine gute Homogenisierung des Cellulose-Lauge-Gemisches Sorge trägt. (F. P. 891 577 vom 28/2. 1943, ausg. 10/3. 1944. D. Prior. 21/10. 1942.) 819.8049

\* **Ridbo Laboratories Inc., übert. von: William A. Bodenschatz und O. Ridgway, Celluloselösungen.** Eine Lsg. von Cu-Oxydammoniak-Cellulose, die gut zum Verspinnen geeignet



ist u. wenig NH<sub>3</sub> enthält, wird hergestellt, indem man die Cellulose zunächst mit CuSO<sub>4</sub>-Lsg. anfeuchtet u. dann bei möglichst niedriger Temp. eine Lsg. von NaOH + NH<sub>3</sub> zugebt. Die Mengenverhältnisse der beteiligten Stoffe sollen betragen: 1,5 (Teile) NH<sub>3</sub> auf 1 NaOH, 3,13 CuSO<sub>4</sub> auf 1 NaOH u. 1,5 CuSO<sub>4</sub> auf 1 Cellulose. (Can. P. 431 864, ausg. 11/12. 1945.) 805.8049

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.,** Frankfurt a. M., *Rückgewinnung von Kupfer aus den ammoniakalischen Cu-Lösungen der Celluloseherstellung.* Zur Verlängerung der Lebensdauer der ionenaustauschenden Filter aus synthet. Harzen, die man zur Abscheidung des Cu aus ammoniakal. Lsgg. benutzt, führt man einen Teil des darin enthaltenen Cu vor der Filtrierung in Cu' über, indem man die Lsg. über Cu-Abfälle oder ausgefälltes Cu leitet. Eine solche Lsg. die z. B. im Liter 150 mg Cu enthält (u. 1300 mg NH<sub>3</sub>), wird mit einer Suspension von ausgefälltem Cu behandelt, worauf ein Teil davon in Lsg. geht. Nach Abfiltrieren des ungelösten Cu enthält die Lsg. außer Cu' 50 mg Cu'. (F. P. 905 069 vom 15/6. 1944, ausg. 23/11. 1945. D. Prior. 30/4. 1943.) 805.8049

\* **American Rayon Co.,** übert. von: **Wm. H. Furness,** *Verspinnen von Kupferseide.* Die aus dem Fällbad kommenden Fäden werden auf eine sich drehende Spindel in Schraubenumform aufgewickelt u. in diesem Zustande mit W. gewaschen, dann werden sie von diesem Zylinder ab- u. auf einen gleichen aufgewickelt, auf dem sie erst mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. dann mit W. gewaschen werden. Anschließend erfolgt die Trocknung. (A. P. 2 378 211, ausg. 12/6. 1945.) 805.8049

**Courtaulds Ltd.,** England, *Herstellung eines aus Wolle und Acetalkunstseidenfasern zusammengesetzten Gewebes.* Man behandelt ein aus Wolle u. Celluloseacetatfasern (I) zusammengesetztes Gewebe vor dem Walken oder währenddessen mit der Lsg. oder Dispersion eines Stoffes, welcher die I weich macht, wie Dimethylphthalat, Trikresylphosphat, das Triacetat des Glycerinmonolactats, das Oxalat des Dimethylcyclohexanols, Triacetin, Diacetonalkohol u. Cyclohexanon. Die anzuwendende Weichmachermenge richtet sich nach den Eigg. des Celluloseacetats, nach der Menge der im Gewebe vorhandenen I u. nach der Länge des Behandlungsbades. 20—50 (Gewichtsteile) Weichmacher auf 100 I ist das übliche Mengenverhältnis. (F. P. 913 602 vom 9/8. 1945, ausg. 16/9. 1946. E. Prior. 25/2. 1944.) 819.8049

**Soc. Rhodiaeeta** (Erfinder: **Rémy-Fernand Chambret**), Frankreich, *Verfahren zum Lösen von Superpolyamiden.* Als Lösungsm. für Superpolyamidabfälle dient H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 40—50%. (F. P. 912 520 vom 31/8. 1944, ausg. 12/8. 1946.) 819.8053

\* **Bell Telephone Laboratories, Inc.,** übert. von: **Burnard S. Biggs,** *Primäre und sekundäre Amine.* Ein Gemisch von prim., sek. u. gemischten Diaminen erhält man durch katalyt. Hydrierung eines Dinitrils in Ggw. einer Gesamtmenge von ca. 8 Mol NH<sub>3</sub> (I) u. eines prim. Amins (II). Die Menge an sek. Aminogruppen in dem Prod. erhöht sich in dem Maße von 0 bis ca. 50%, als in dem Gemisch von I u. II die Menge an II von 0 bis 100% zunimmt. Die Prodd. sind zur Herst. von faserbildenden Polyamiden verwendbar. — NC(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CN u. NC(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CN können so über RANEY-Ni in Ggw. von CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> oder C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NH<sub>2</sub> mit oder ohne I bei erhöhtem Druck u. erhöhter Temp. hydriert werden. (A. P. 2 388 034, ausg. 30/10. 1945.) 813.8053

\* **Armstrong Cork Co.,** übert. von: **Paul W. Kinney,** Lancaster, Pa., V. St. A., *Korkmasse,* die ein mit Aldehyd unlösl. gemachtes Bindemittel, das freien Aldehyd entwickelt, während die M. an wenigstens einer Oberfläche eine trockene Klebschicht aus einem wasserlösl. Acrylharz (I) u. so viel eines wasserlösl. Klebstoffs (II) trägt, daß die Eigg. von I durch II nicht wesentlich geändert werden u. II durch den freien Aldehyd nicht unlösl. wird. (A. P. 2 317 328 vom 17/9. 1940, ausg. 20/4. 1943.) 811.8063

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**A. C. F. Mackadam,** *Industrielle Anwendung von Infrarot.* Abgesehen von den viel besprochenen elektr. Strahlern ist Infrarotbeheizung auch in der Gasindustrie seit langem erforscht u. entwickelt. Vergleichende Unters. der relativen Vorzüge von Konvektions- u. Strahlungsheizung. Auch im Konvektionsofen viel Wärmeübergang durch Infrarot (z. B. 64,5% bzw. 76,0% bei 250° bzw. 600° Ofentemp. u. natürlicher Konvektion). Wesentlich für Strahlöfen sind wirtschaftlicher Betrieb u. gleichmäßige Flächenwirkung. Gasöfen sind bei gleichmäßiger Wärmeverteilung leicht über weiten Temperaturbereich regelbar. Verschied. Wellenlängen beider Heizquellen: elektr. Strahler 7700—40000 Å, schmales Maximum bei 12000 Å; gasbeheizte „Schwarzstrahler“ 15000—180000 Å,

breites Maximum bei 40000—60000 Å. Daher geringere Unterschiede der Trockenzeiten verschied. Farben im Gasofen. Entw. der Kunstharze ermöglichte ausgedehnte Anwendung von Infrarot für Autolackierung. Iridiumreflektoren von bester Wirkung. Die Laekschicht durchdringende Strahlung der Kohlenfadenlampe bewirkt gleichmäßige Tiefentrocknung. Ungefähre Intensitäten verschied. Strahlungsquellen: Eisendraht 1350° F (73°C), Kohlenfaden 3400° F (187°C), Wolframdraht 5000° F (277°C), Sonne 9500° F (527°C). Wirtschaftlicher Vgl. von Elektro- u. Gasstrahlern läßt letztere in mehrfacher Hinsicht günstiger erscheinen, z. B. Anlagekosten 75%, Beheizungskosten ca. 80% geringer. (Gas Wld. 121. Nr. 3133. Suppl. Ind. Gas 17. 7—12. 19/8. 1944.)

190.8130

W. L. Nelson, *Kohlehydrierung — eine Sicherungsmöglichkeit für die Öl- und Automobilindustrie*. Die Kohlehydrierung hat bislang in den USA. das Versuchsstadium noch nicht überschritten, da die sichtbaren Ölvräte eine ausreichende Produktion zu weitaus niedrigeren Preisen gestatten. — VI. diskutiert die Zukunftsaussichten für die USA. Die vergleichsweise riesigen Kohlenvorräte werden bei Verknappung des Erdöls herangezogen werden u. so regulierend auf Verbrauch u. Preis einwirken. — Kurze Angaben über techn. Durchführung der Hydrierung, Ausbeuten aus den verschied. Kohlebestandteilen u. Qualität der Produkte. (Oil Gas J. 39. 55—56. 64. 8/5. 1941.) 124.8184

Robert M. Bailey, *Sedimentation*. Abriß der Lehre von der Bldg. der Sedimentgenese u. ihrer Bedeutung für die Erdölgeologie. (Oil Weekly 97. Nr. 12. 27. 30. 32. 34. 36. 40. 27/5. 1940.) 124.8186

L. E. Kennedy, W. E. Shamblin, Otto Leatherock und N. W. Bass, *Tiefengeologie und Probleme zur Öl- und Gasgewinnung im Osage-Distrikt, Oklahoma*. V. Mitt. Bezirk 26 und 27 Nord, Strecke 10 und 11 Ost. Gegenstand der Beschreibung ist der Teil des nordöstlichen Osage-Distrikts, dessen Ostgrenze ca. 6 km westlich von Bartlesville, am Nordwestrand einer öl- u. gasreichen Zone liegt. Ausführliche Besprechung der geolog. Struktur des Gebietes, des geolog. Charakters der öl- u. gasführenden Schichten u. derjenigen Punkte, die günstige Aussichten für zusätzliche Öl- u. Gasgewinnung bieten. — 8 Zahlentafeln u. 1 Übersichtskarte des untersuchten Gebietes. (U. S. Dep. Interior, geol. Surv. Bull. 900E. 173—208. 1940.) 241.8186

H. B. Goodrich, L. E. Kennedy und Otto Leatherock, *Tiefengeologie und Probleme zur Öl- und Gasgewinnung im Osage-Distrikt, Oklahoma*. VI. Mitt. Bezirk 28 Nord, Strecke 10 und 11 Ost, und Bezirk 29 Nord, Strecke 9—11 Ost. (V. vgl. vorst. Ref.) Gegenstand der Beschreibung ist der Teil des nordöstlichen Osage-Gebiets, der im Norden die Grenze Oklahoma—Kansas berührt, dessen Südostecke ca. 13 km nordwestlich von Bartlesville u. dessen Südwestecke ca. 20 km nordöstlich von Pawhuska liegt. Die geolog. Struktur dieses Distrikts wird in allen Einzelheiten besprochen, ebenso der geolog. Charakter der öl- u. gasführenden Horizonte u. derjenigen Gebiete, die günstige Aussichten für zusätzliche Öl- u. Gasgewinnung bieten. — 12 Zahlentafeln u. 1 geolog. Übersichtskarte vom untersuchten Gebiet. (U. S. Dep. Interior, geol. Surv. Bull. 900F. 209—36. 1940.) 241.8186

Kenneth Eilerts, R. Vincent Smith und Alton B. Cook, *Eigenschaften von Flüssigkeiten und ihren Rückständen in Erdöllagerstätten mit Anwendung der Daten auf Probleme der Förderung*. Unters. der Abhängigkeit des spezif. Vol. der in einem Erdöllager befindlicher Gas-Ölsg. von Druck u. Temperatur. Auswertung der Daten zur Berechnung der bei der Entspannung für die Förderung zur Verfügung stehenden Energie sowie der bei der Ölbewegung im Lager auftretenden Reibungsverluste, Abschätzung des radialen Druckgradienten in produzierenden Schichten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit (Fördermenge), wobei die Anwendung des Druckes in einer 880 ft. vom produzierenden Bohrloch entfernten Sonde zugrunde gelegt wird. (Oil Weekly 96. Nr. 4. 27—29. 36—38. 1/1. 1940.) 124.8186

—, *Einiges über die Technologie der natürlichen Kohlenwasserstofföle*. Kurzer Überblick über Geschichte, Vork., Entstehung, Gewinnung, Verarbeitung u. Unters. des Erdöls. (Allg. Text.-Z. 2. Nr. 5. 158—59. 13/5. 1944; Nr. 6. 192—94. 10/6. 1944.) 138.8188

H. H. Evinger und M. Muskat, *Einige theoretische Betrachtungen über das Problem des Schießens im Bohrloch*. Inhaltlich ident. mit der C. 1945. II. 1432 referierten Arbeit. (Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 142. 216—31. 1941.) 124.8190

M. C. Leverett und W. B. Lewis, *Stetiger Durchfluß von Gas-Öl-Wasser-Mischungen durch unversfestigte Sande*. Nachdem das Strömungsverh. bin. Systeme aus Öl, Gas

u. W. bereits untersucht ist, werden nun Systeme aus allen 3 Phasen, wie sie in Öllagerstätten vorliegen, gemessen. Die Verss. wurden mit Ölen verschied. Viscosität, aber ohne Variation des Druckgefälles durchgeführt. Nach den Erfahrungen an bin. Systemen bringt Änderung der Korngröße keine grundlegenden Abweichungen mit sich. — Die relative Durchlässigkeit für W. hängt nur von der Sättigung mit W. ab u. wird von der Ggw. nichtwss. Phasen nicht beeinflusst. Die Durchlässigkeit für Gas ist etwas kleiner als in bin. Systemen, während die für Öl in komplizierterer Weise beeinflusst wird. Die „Isopermen“ (Linien gleicher relativer Permeabilität) hängen nicht von der Viscosität des Öles ab. Nur innerhalb relativ enger Bereiche der Porenzus. treten alle 3 Phasen im Strom auf, wenn Gleichgewicht mit der Fl. in den Poren eingetreten ist. — Wahrscheinlich liegt das W. als zusammenhängender Film auf den Sandkörnern vor, das Öl bildet ein zusammenhängendes Netzwerk, u. nur bei geringer Ölsättigung treten isolierte Tropfen auf. Beide Netzwerke bewegen sich bei Strömung in sich zusammenhängend. Bei Ggw. von Gas wird das W. wenig gestört, das Öl fließt als Film um die Gasblasen u. Wasserfilme auf den Sandkörnern herum, wobei das Öl beschleunigt, der Gasfluß behindert werden kann. Bei höherer Sättigung mit W. wird das Öl in die Kornzwischenräume gedrängt u. kann so freier fließen. (Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. 142. 107—16. 1941.) 124.8190

**Ben F. Zwick**, *Entwässerung und Entsalzung von Columbia-Rohöl*. Eingehende Beschreibung einer Anlage zur Wasserabscheidung u. Entsalzung von 43000 bbl/Tag Rohölemulsion. Nach Zusatz von Emulsionszerstörern u. Erwärmen werden in Excelsiortanks 85% des H<sub>2</sub>O abgeschieden, worauf durch Zusatz von heißem W. die Entsalzung vollendet wird. (Oil Weekly 101. Nr. 10. 107—108. 110—112. 114. 12/5. 1941.) 124.8192

**G. N. Massljanski und T. Ss. Berlin**, *Die Umwandlungen von Kohlenwasserstoffen durch Aluminiumsilicat-katalysatoren*. I. Mitt. *Die Umwandlung des Cyclohexans*. Crackprozesse bei hohen Temp. über Al-Silicat-Katalysatoren gewinnen bei der Darst. von aromatisierten Benzinen aus Erdölfractionen steigende Bedeutung. Um in die hier vorliegenden Prozesse einen näheren Einblick zu gewinnen, untersuchten Vff. als erstes die Umwandlungen des Cyclohexans (I), als dem einfachsten Vertreter eines sechsgliedrigen Naphthens. Als Katalysator wurde in Form kleiner Zylinder gebrachtes künstliches Al-Silicat, bestehend aus 9 Teilen SiO<sub>2</sub> u. 1 Teil Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, verwandt. Die bei Temp. von 515—560° u. Atmosphärendruck durchgeführten Verss. ergaben, daß der Zerfall von I hauptsächlich unter Bldg. gasförmiger Prodd. verläuft, unter denen H<sub>2</sub> u. CH<sub>4</sub>-KW-stoffe überwiegen. Trotz Arbeiten bei hohen Temp. treten nur unwesentliche Mengen von ungesätt. KW-stoffen auf. Auch eine Isomerisierung von I in Methylcyclohexan wird nur in untergeordnetem Maße beobachtet. Eine Dehydrierung von I zu Bzl. findet schwer statt, u. erst bei 560° erhält man nennenswerte Mengen. Wesentlich sind die synthet. Rkk., die bei der Umwandlung von I auftreten, wobei KW-stoffe mit einer größeren Anzahl von C-Atomen gebildet werden, als in 1 Mol I vorliegen. Es wurden nachgewiesen Toluol, Xylole, Äthylbenzol u. über 150° sd. KW-stoffe. Die Bldg. von alkylsubstituierten Benzolen erklären Vff. durch die Annahme einer destruktiven Alkylierung des Bzl. u. von I durch Zerfallsprodd. von letzterem. Auch erscheint es wahrscheinlich, daß Alkylsubstitutionsprodd. von I bei Ggw. von Aluminiumsilicaten merklich leichter dehydriert werden als die beim Zerfall von I gebildeten KW-stoffe. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 16 (78.) 1643—54. 1946. Moskau, Zentrales Wiss. Forschungsinst. für Flugzeugtreibstoffe u. -schmiermittel.) 146.8196

**J. C. Balsbaugh, A. G. Assaf und W. W. Pendleton**, *Weitere Studien über Mineralölzerersetzung*. (Vortragsauszug.) Der Einfl. der Temp. auf die Zers. durch Oxydation wurde bei einer elektr. u. chem. sehr stabilen Ölprobe bei 75, 85, 95, 105 u. 115° unter 760 mm Sauerstoffdruck in Ggw. von Kupfer u. Papier untersucht. Bei 105 u. 115° zeigten sich Oxydationsprodd., die eine übermäßige Verkohlung des Papiers verursachten. Die Absorptionsverluste in dem imprägnierten Papier nahmen bei allen untersuchten Temp. bei Erhöhung der Sauerstoffabsorption über 2000 ccm O<sub>2</sub> je kg Öl stark zu. — Die elektr. Stabilität eines Öles mit einer beschränkten Menge Sauerstoff wurde bei dem von aromat. KW-stoffen freien Extrakt der Versuchsreihe am Verh. des Leistungsfaktors verfolgt. Dieser zeigte einen annähernd gleichmäßigen Anstieg mit der Zeit u. näherte sich nach 700 Stdn. einem Endwert von ~5%. Der Mechanismus der Zers. ist somit bei Anwesenheit beschränkter Sauerstoffmengen verschieden von dem bei fortlaufender Oxydation. — *Reine KW-stoffe*, einschließlich *cis-Dekalin*, *Decan* u. *Cetan* oxydierten unter 760 mm Druck bei 85° C. Bei Cetan konnte die katalyt. Wrkg. von Kupfer durch die Hinzufügung von Papier aufgehoben werden. Eine Abnahme des Mol.-Gew. von ~35% (beim Übergang vom Cetan zum Decan) hatte einen merklichen Einfl. auf die Oxydationsstabilität. Diese erwies sich auch ausgeprägt vom Mol.-Aufbau beeinflusst. Die an Hand der Leitfähigkeit



gemessene Zers. war bei Cetan u. cis-Dekalin bei 85° C in Ggw. von Kupfer u. Papier sehr verschieden. (Electron Engng. 60. 1. 23—24. Jan. 1941.) 122.8196

**Davis Read jr. und Gustav Eglolf**, *Raffinationseigenschaften von Mississippi-Rohöl*. Die Produktion des Ölfeldes von Tinsley, Miss., beläuft sich Juli 1941 auf 9 Mill. Faß; die Hauptmenge stammt aus der Woodruffzone in der Selmaformation. Da der Lagerstätten- druck niedrig ist, wird bei ca. der Hälfte der Sonden künstlich gefördert, doch sollen die Vorräte groß sein. — Tabellar. Angaben über das Siede- u. Spaltverh. des Öls, das in D. u. Benzingerh. Midcontinentöl ähnelt. S-Geh. des Rohöls 0,79%; das Bzn. ist süß u. S-arm. Das Rohöl gibt 14,9% Bzn. der Octanzahl 52,5, bei Endpunkt 400° F (204° C) 27,6% mit Octanzahl 39. Es fallen 40% Gasöl und 14,7% Asphalt an. Das Gasöl liefert 58,6% Spaltbzn. mit Octanzahl 68 neben 29,8% Rückstand. (Oil Gas J. 40. 148. 150. 164. 31/7. 1941.) 124.8198

**B. Kwal**, *Raffination von Erdöl mit Lösungsmitteln*. Grundlagen der Lösungsmittel- raffination, bes. das EDELEANU-Verf. (SO<sub>2</sub>), Eigg. von SO<sub>2</sub> + Bzl., Phenol, Propan, Nitrobenzol, Anilin u. a. aromat. Aminen, Furfurol, Chlorex, Propan + Phenol (Duosol- Verf.) als Raffinationsmittel ohne nähere Zahlenangaben. (Petrol. Engr. 10. 66. 68. 70. Sept. 1943.) 124.8198

**George Weber**, *Neue Anlage gewinnt Butan und Naturbenzin aus den Magnoliareserven*. Von der SHELL OIL CO. wurde in den Magnoliefeldern in Süd-Arkansas eine neue Groß- anlage errichtet, die zunächst täglich 425 000 cbm Naturgas zu rund 4200 cbm Leichtbzn. (26—70°) u. ca. 2100 cbm Butan verarbeitet. Beschreibung der Anlage u. der techn. Einrichtungen. — 4 Abb. u. 1 schemat. Darst. (Fließdiagramm). (Oil Gas J. 39. 48—49. 23/5. 1940.) 241.8200

**J. C. Albright**, *Benzinanlage verwendet zwei Fraktioniersysteme in Serienschaltung*. Zur Herst. von Benzinen mit vorher genau bestimmbar. Eigg. aus Naturgasbenzin wurde bei Cunningham in Kansas eine zusätzliche Anlage mit 2 Destillierkolonnen errichtet. Das rohe Naturbzn. wird in ununterbrochenem Strom durch die 1. Kolonne geschickt, aus der stabilisiertes Bzn. vom Boden u. verflüssigte Erdölgase von der Spitze abgenommen werden. Die 2. Kolonne empfängt die letzteren u. liefert an der Basis völlig reine Butane. Ausführliche Beschreibung der Anlage u. der techn. Einrichtungen mit Angabe der Aus- beuten sowie 4 Abbildungen. (Petrol. Engr. 12. 27—28. Sept. 1941.) 241.8200

\* **Soc. coopérative les agglomérés des Flandres**, Belgien, *Brennstoffbrikett*, hergestellt aus den Schlämmen u. Staub von Kohle unter Zusatz von hochflüchtiger, backender Kohle. Als Bindemittel für dieses Gemisch dienen 4—5 Teile Zement. (Belg. P. 448 050, ausg. 31/12. 1942.) 808.8137

**Paul Louis Émile Dufour**, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zum thermischen Extrahieren von Flüssigkeiten aus festen Stoffen*, z. B. aus Braunkohle oder Torf, wobei die Wärme der extrahierten Fl. zum Vorwärmen der zu extrahierenden festen Stoffe benutzt wird. — 3 Blatt Zeichnungen. (F. P. 899 772 vom 15/11. 1943, ausg. 11/6. 1945.) 808.8139

\* **Pittsburgh Coal Carbonization Co.**, übert. von: **Carl E. Leshner**, *Tieftemperaturverschwe- lung*. Stark zum Zusammenbacken neigendes kohlehaltiges Material wird in geeigneten Retorten unter Zusatz von Metalloxyden, z. B. ZnO, verschwelt, um die Backfähigkeit herabzusetzen. (Can. P. 427 683, ausg. 22/5. 1945.) 803.8141

\* **Frederick C. Fox und Henrietta Gorman**, *Vergasung von geringwertiger Kohle*. Diese wird in den oberen oder Retortenteil eines Generators eingebracht u. durch heiße Gase vorerhitzt, wobei W., Teer u. a. flüchtige Stoffe ausgetrieben u. durch ein Nebenleitung abgezweigt werden. Die Gase werden in einen Überhitzer geleitet u., wenn das Hochblasen des Generators beendet ist, wird Dampf durch den Überhitzer geleitet u. anschließend durch das ganze Brennstoffprod., einschließlich den zuletzt zugesetzten u. während des Hochblasens verkockten Brennstoff. Dabei wird ein Gas von hohem Heizwert erhalten, Ein Gas von geringem Heizwert wird erhalten durch Einblasen von Luft zusammen mit dem Wasserdampf. — Zeichnung. (Aust. P. 118 798, ausg. 24/8. 1944.) 808.8149

\* **Károly Koller**, *Gaserzeugung aus Verbrennungsprodukten*. Die CO<sub>2</sub>-reichen prim. Verbrennungsgase, welche reich an Wasserdampf sind, werden von dem Generator nach einer Stelle geleitet, wo die Bldg. von Destillationsgasen u. Teerdämpfen noch nicht begonnen hat. (Ung. P. 128 373, ausg. 15/11. 1941.) 808.8151

Brown, Boveri & Cie, Soc. an., Schweiz, *Vorrichtung zum Entstauben und Reinigen von Brenngasen*, bestehend aus einem Zentrifugalseparator oder Zyklon. Die in dem Separator abgeschiedenen Staubteilchen werden mittels eines Teilgasstromes des zu reinigenden Gases zu einer verengten Sammelstelle gefördert u. dort von dem Transportgas getrennt. Dieses wird danach wieder mit dem Hauptgasstrom vereinigt. Die Rückleitung des Transportgases wird durch Druckminderung verursacht. — *Zeichnung*. (F. P. 914 081 vom 5/9. 1945, ausg. 27/9. 1946. Schwz. Prior. 2/3. 1944.) 808.8165

André Dumesnil, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zum Entwässern und Entsäuern von Holzleer und Holzleeröden* durch Einblasen eines Stickstoffstromes bei ca. 180° im Falle des Teeres u. bei 120° bei Behandlung der Öle. Dabei werden das W. u. die sauren Dämpfe von dem N<sub>2</sub>-Strom fortgeführt. — *Dazu mehrere Zeichnungen*. (F. P. 907 604 vom 27/4. 1944, ausg. 18/3. 1946.) 808.8175

N. V. Internationale Hydrogeneerings-octrooien Mij. (International Hydrogenation Patents Co.), V. St. A., übert. von: Edward Wheelock Steele Nicholson, *Hydrieren von organischen Verbindungen*, bes. von Petroleumölen, in Ggw. eines Hydrierungskatalysators in fein verteilter Form, wobei das zu behandelnde Öl von unten nach oben durch den Reaktionsraum wandert u. seine Geschwindigkeit derart geregelt wird, daß der Katalysator dabei in der Fl. in Bewegung gehalten wird. Während der Hydrierung wird ein Teil des Katalysators in Zeitabständen aus der Reaktionszone abgezogen u. regeneriert. Zur Regenerierung wird ein H<sub>2</sub>-haltiges oder ein oxydierendes Gas zugeführt, welches die den Katalysator begleitenden brennbaren Ndd. entfernt. Der regenerierte Katalysator wird danach wieder in gewissen Zeitabständen in die Reaktionszone zurückgeführt. — *Zeichnung*. (F. P. 914 129 vom 7/9. 1945, ausg. 30/9. 1946. A. Prior. 18/4. 1944.) 808.8185

Petrolite Corp. Ltd., Wilmington, Del., übert. von: Louis E. McDonald, Houston, Tex., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur elektrischen Entwässerung von Rohölemulsionen* u. zur Entfernung von Schlamm aus wenig W. enthaltenden Ölen vor der Raffination. Die wenig W. enthaltenden Öle werden mit frischem W. versprüht u. danach der Einw. eines elektr. Feldes unterworfen. Dabei werden die Verunreinigungen u. das W. in eine Form gebracht, daß sie sich leicht von dem Öl durch Gravitation trennen. Es bildet sich ein feinkörniger Schlamm in W. suspendiert, der die Verunreinigungen enthält u. der sich als Zwischenschicht zwischen Öl u. W. abscheidet. In diese Zwischenschicht wird heißer Wasserdampf eingeleitet, welcher den Schlamm entfernt. (A. P. 2 377 565 vom 23/4. 1940, ausg. 5/6. 1945.) 808.8191

Magyar Olajművek R. T., Ungarn, *Aufarbeitung von naphthenischen Roherdölen* durch Extraktion u. Ausscheidung durch Abkühlung nach Lösungsmittelzusatz zwecks Gewinnung eines weitgehend entparaffinierten Naphthenöles sowie eines prakt. von festem Paraffin befreiten „Paraffinöles“ u. eines weitgehend ölfreien Weich- u. Hartparaffins. Als Lösungsmittel werden Gemische von fl. Fettsäureestern verwendet, u. zwar werden ca. 50% Leichtester u. 50% Schwerester benutzt. Zu der ersten Gruppe gehören die *Methyl- u. Äthylester der Ameisen- u. Essigsäure*. Schwerester sind z. B. die *Methyl-, Äthyl- u. Propylester der Propionsäure* sowie der *Propylester der Ameisen- u. Essigsäure*. Man verwendet z. B. ein Gemisch aus 30% Essigsäureäthylester (I) u. 70% Propionsäureäthylester (II), welches in den weiteren Stufen des Verf. seinen Geh. auf 70% I bei entsprechender Verringerung von II ändern kann. Ein weiteres geeignetes Lösungsmittelgemisch besteht aus 60% Aceton u. 40% Bzl., welches im weiteren Zuge des Verf. sich auf 75% Aceton u. 25% Bzl. ändern kann. Das Lösungs- u. Ausscheidungsverf. wird in wenigstens drei verschied. Temperaturbereichen durchgeführt, wobei in der ersten Phase mit der tiefsten Temp. gearbeitet wird, um eine selektive Extraktion zu erreichen. Die Temp. liegen z. B. in der ersten Stufe bei -45°. Sie steigen in den weiteren Stufen auf -25°, -8°, +5°, +35°. Zwischen je 2 Behandlungsstufen ist eine Filtrierung eingeschaltet, wobei die Fl. durch ein Aggregat von mehreren Filtern gepumpt wird. An Hand einer Zeichnung ist eine Anlage mit sechs Filtern u. dazugehörigen sechs Pumpen beschrieben. (F. PP. 898 184 vom 20/9. 1943, ausg. 12/4. 1945, u. 898 276 vom 24/9. 1943, ausg. 18/4. 1945. Beide Ungar. Prior. 25/8. 1942.) 808.8193

Hermann Mayr und Néda Marineseo, Frankreich, *Spalthydrierung von Mineral-kohlenwasserstoffen* bei tiefer Temp. unter schwachem Druck in Ggw. von Hochfrequenz- oder *Ultraschallwellen* in einem Reaktionsgefäß aus Eisen oder aus einer Legierung von Fe, Ni u. Co. — *Zeichnung*. (F. P. 893 663 vom 18/1. 1943, ausg. 11/8. 1944.) 808.8197

Standard Oil Development Co., übert. von: Edward D. Reeves, William J. Sweeney und Philetus H. Holt, V. St. A., *Erzissen von flüssigen Kohlenwasserstoffen*, bes. von Schwer-

ölen, wie Rohöl, zwecks Gewinnung von Motortreibstoffen. Das Öl wird zunächst auf eine Temp. gebracht, welche noch unterhalb der Cracktemp. u. unter der Verdampfungstemp. des Öles liegt. Danach wird das vorerhitzte Öl mit einem festen Adsorptionsmittel in feiner Verteilung gemischt u. auf eine Cracktemp. von wenigstens 454° erhitzt. Die Menge des Adsorptionsmittels ist so bemessen, daß die beim Cracken nicht verdampften Ölanteile vollständig adsorbiert werden. Auf diese Weise wird ein wesentlich trockenes Gemisch von Öldampf u. Adsorptionsmittel erzielt. Bei dieser Arbeitsweise wird das Öl eine ausreichende Zeit mit den festen Adsorptionsmitteln in Berührung gebracht, um ca. 30 Vol.-% des Öles in niedrigere KW-stoffe überzuführen. Danach werden die Crackprodd. von dem Adsorptionsmittel getrennt u. die niedriger sd. Motortreibmittel-KW-stoffe durch fraktionierte Dest. abgetrennt. Bei diesem Verf. werden 0,5—20 Gewichtsteile des Adsorptionsmittels auf einen Teil Öl verwandt. Die Kontaktzeit des Öles mit dem Adsorptionsmittel beträgt 5—50 Sekunden. Das Adsorptionsmittel wird dabei fortwährend gerührt. Die Temp. des von unten nach oben durch das Adsorptionsmittel hindurchstreichenden Öles in dem Crackraum beträgt z. B. 482°. Vor dem Zuleiten des Gemisches von Öl u. Adsorptionsmittel in die Crackzone wird dieses auf ca. 450° vorgewärmt. Das Adsorptionsmittel kann auch getrennt in die Crackzone geleitet werden. Es wird nach dem Abtrennen der Crackprodd. auf eine Temp. oberhalb 532°, aber unter der Entaktivierungstemp. erhitzt u. danach mit einem Teil des zu crackenden Öles vermischt, um dieses auf Cracktemp. zu bringen. Das Erhitzen des Adsorptionsmittels geschieht durch Abtrennen der mit Kohlenstoff beladenen Masse. Als katalyt. wirksames Adsorptionsmittel dienen z. B. akt. Ton, mit Säure behandelte Bentoniterden oder synthet. Adsorptionsgel. — Zeichnung. (F. P. 913 414 vom 17/8. 1945, ausg. 10/9. 1946. A. Prior. 13/9. 1941.) 808.8197

**Dimitri Balachowsky**, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Behandlung von Mineralölen*, bes. zum Cracken von asphalt- u. schwefelhaltigen höheren KW-stoffgemischen, wobei die Behandlungstemp. zwischen 250 u. 300° liegt u. die Kontaktzeit nur sehr kurz ist. Dabei kann im diskontinuierlichen Verf. gearbeitet werden, um die leichteren KW-stoffe zu entfernen u. zu verhindern, daß diese eine zu lange Berührung mit dem heißen Katalysator haben. Bei diesem Verf. wird allein der Katalysator auf die Reaktionstemp. gebracht. Das KW-stoffgemisch wird im Laufe der Behandlung nur mäßig erhitzt u. auf die Reaktionstemp. gebracht. — Dazu 5 Zeichnungen. (F. P. 899 258 vom 7/7. 1943, ausg. 25/5. 1945.) 808.8197

**Universal Oil Products Co.**, übert. von: **William R. Kinnaird**, Chicago, Ill., V. St. A., *Crackgefäß zur katalytischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen* u. für allg. katalyt. Umsetzungen, wobei das zu behandelnde Gut in axialer Richtung durch den katalysatorfreien Innenraum des zylindr. Gefäßes geleitet u. allseitig gleichmäßig in dem mit den Katalysator gefüllten Außenraum verteilt wird. — Zwei Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 315 208 vom 15/10. 1941, ausg. 30/3. 1943.) 808.8197

**Standard Oil Development Co.**, Del., übert. von: **Willie W. Hodgeson**, Baker, La., V. St. A., *Ununterbrochenes Crackverfahren für Kohlenwasserstofföle* in der Dampfphase in Ggw. eines suspendierten Katalysators. Die Reaktionskammer wird zunächst mit heißer Luft auf 300° F (149° C) erwärmt. Durch Zuleiten von überhitztem Wasserdampf wird die Temp. auf 800° F (427° C) gesteigert. Schließlich wird die Reaktionskammer durch Einbringen des durch Abtrennen hochehitzten u. dabei regenerierten Katalysators auf Reaktionstemp. gebracht. Die für die endotherme Crackrk. benötigte Wärmemenge wird durch Abtrennen einer entsprechenden Menge des mit Kohlenstoff beladenen Katalysators erzeugt u. mit dem hochehitzten regenerierten Katalysator in die Reaktionskammer eingebracht. Das Verf. dient bes. zur Gewinnung von *Gasolin* mit hoher Octanzahl aus Petroleumölen. — Zeichnung. (A. P. 2 391 367 vom 23/12. 1941, ausg. 18/12. 1945.) 808.8197

\* **N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.**, *Raffinieren von Kohlenwasserstoffgemischen*, bes. zur Extraktion von Mercaptanen u. Stabilisierungsmitteln, wie Alkylphenole, unter Verwendung von Alkalilauge, welche Substanzen zur Erhöhung der Löslichkeit enthält. Nach dieser Raffination werden die KW-stoffe einer milden Oxydation unterworfen, um die Mercaptane in Disulfide überzuführen. (Holl. P. 53 316, ausg. 15/10. 1942.) 808.8199

**Foster Wheeler Ltd.** und **Raoul K. Fischer**, *Gewinnung von Benzol aus Gasen*, z. B. Turmgas, durch Absorption in einem fl. Lösungsmittel. Das angereicherte Lösungsm. wird unter einen höheren Druck als in dem Absorptionsgefäß gesetzt u. danach in eine Trennkammer geleitet, wo es unter höherem Druck gehalten wird. Dabei verdampfen nur die niedrigsd. Fraktionen, welche in die Absorptionsstufe zurückgeführt werden.



Zweckmäßig werden vor dem Einleiten des Lösungsm. in die Destillations- u. Kondensationsstufe die leichteren Anteile entfernt, u. dadurch wird der Verlust an Bzl. in den Dämpfen, welche die Vorr. verlassen, verringert. (E. P. 568 593, ausg. 12/4. 1945.)  
808.8203

**Standard Oil Development Co.**, übert. von: Eger V. Murphree, V. St. A., *Herstellung von Fliegerbenzin* mit hohem Geh. an arom. u. verzweigten Paraffin-KW-Stoffen durch Cracken von Gasöl in Ggw. eines Katalysators aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gel u. synthet.  $\text{SiO}_2$  u. durch anschließendes katalyt. Hydroformieren bei erhöhter Temp. unter Zuführung von Wasserstoff in Ggw. eines Dehydrierungskatalysators, welcher aus 10%  $\text{MoO}_3$  u. 90% Zn-Aluminat oder Holzkohle als Trägerstoff besteht. — Gasöl wird z. B. bei 499° ge crackt, u. die bis 177° übergehende Fraktion wird anschließend bei 482° hydroformiert. Aus dem Umwandlungsgemisch erhält man eine Fraktion von 93—177°, welche 69(%) arom., 8,9 naphthen., 20,1 paraffin. u. 2,0 olefin. KW-stoffe enthält. — Beim Arbeiten unter schärferen Bedingungen wird eine Fraktion von 93—177° erhalten, welche 89,6(%) arom., 1,1 naphthen., 8,8 paraffin. u. 0,5 olefin. KW-stoffe enthält. (F. P. 913 793 vom 29/8. 1945, ausg. 19/9. 1946. A. Prior. 14/7. 1944.)  
808.8205

\* **Standard Oil Development Co.**, *Zusatzmittel zu Dieseltreibstoffen zur Erhöhung der Zündeigg. u. des Wirkungsgrades*, bestehend aus den *Dialkyläthern* von *Polyäthylenglykolen*, wie *Tetraalkylenglykole*, oder aus den *Dialkyläthern*, welche höhermol. Alkylengruppen mit mindestens 3, vorzugsweise 3—5 aliph. Ätherbindungen enthalten. (E. P. 565 465, ausg. 13/11. 1944.)  
808.8213

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

**Röhm & Haas G. m. b. H.**, Deutschland, *Beizen von frischen, enthaarten Häuten und Fellen mit proteolytischen Enzymen*, gek. durch die gemeinsame Anwendung von Rinderpankreasryptase (I) u. von aus Pilzen (Schimmel) herstammender Tryptase. Mengenvhältnis: 10:1 bis 1:10;  $\text{pH}$  8—9. — Beispiele erläutern die Anwendung von Tryptase aus *Aspergillus parasiticus* bzw. *flavus* bzw. *glaucus* zusammen mit I. (F. P. 896 429 vom 16/7. 1943, ausg. 21/2. 1945. D. Prior. 9/3. 1942.)  
832.8337

**Böhme Fettchemie, G. m. b. H.**, Deutschland, *Gerbverfahren mit Eisenverbindungen*. Nichtkomplexe Fe-Salze, wie  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  u. Fe-Alaune, können zur Ledergerbung verwendet werden, wenn gleichzeitig vorher oder nachher eine Behandlung der Häute mit *Fettalkoholsulfonaten* ausgeführt wird. Diese muß in saurer Lsg. erfolgen, der Geh. an Fettalkoholsulfonaten richtet sich nach dem Charakter des herzustellenden Leders; je weicher das Leder sein soll, z. B. Handschuhleder, desto mehr muß angewandt werden. Für die Herst. von Chamoisleder gerbt man z. B. die entsprechend vorbehandelten Häute mit einer wss. Lsg., die 8% *Fe-Ammoniumalaun*, 6—8% *Oleylalkoholsulfonat* (mit ca. 30% Oleylalkohol) u. 2—3% „Kondensationswasser“ aus der Paraffinoxidation enthält. Das letztere dient dazu, die Ausflockung von Fe zu verhindern u. die Acidität der Lsg. herzustellen, da es Essig-, Ameisen- u. Propionsäure enthält. (F. P. 907 000 vom 26/4. 1944, ausg. 26/2. 1946. D. Prior. 5/3. 1943.)  
805.8337

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Lederfettungsmittel*, bestehend aus den halbfesten, gereinigten, fettähnlichen Stoffen, welche aus der Tieftemperaturdest. von bituminösen Braunkohlen erhältlich sind u. welche bei 0,5 mm Druck zwischen 150 u. 300° überdestillieren. Davon werden 30 Teile mit 70 Teilen eines durch Sulfittierung wasserlösl. gemachten *Fischöles* gemischt. Dieses Gemisch wird mit W. verd. u. damit z. B. Chromleder gefettet. — Ein anderes Fettungsmittel enthält 33 Teile Tieftemperaturdestillat, 33 *Fischtran* u. 33 *Degras*. Das damit beiderseitig gefettete Geschirrlleder hat einen angenehmen Griff u. eine helle Farbe. — Gegebenenfalls wird das Fettungsmittel in einem Lösungsm., wie  $\text{CCl}_4$ , gelöst u. das Leder in die Lsg. eingetaucht. (F. P. 895 727 vom 19/6. 1943, ausg. 1/2. 1945. D. Prior. 14/5. 1942.)  
808.8341

**Bata A.-G.**, Tschechoslowakei, *Synthetischer Klebstoff für Leder*. Es wird ein kondensierbares Gemisch aus Harnstoff u. Formaldehyd benutzt, dem als Reaktionsbeschleuniger N-Acylthioharnstoffe zugesetzt werden, bes. solche, deren Acylgruppen sich von niedrigmol., flüchtigen, aliph. Säuren ableiten, z. B. *Mono-* u. *Diacetylthioharnstoff*. Die Lsgg. werden bis zur gewünschten Konsistenz eingedampft u. mit etwas Wasserglas versetzt. Zur Herst. eines erfindungsgemäßen Klebstoffs löst man z. B. 220 (Teile) Harnstoff in 620 neutralisiertem Formaldehyd von 26 Gew.-%, erhitzt das Gemisch zum Kochen in einem Vakuum, bei dem sein Kp. ca. 70° beträgt, u. gibt dann eine Lsg. von

12 Monoacetylarnstoff in 120 W. zu. Dann wird bei n. Druck auf die gewünschte Viscosität eingedampft (ca. auf  $\frac{2}{3}$  des Gewichts der ursprünglichen Lsg.) u. etwas Wasserglas von 40° Bè zugesetzt. (F. P. 897 513 vom 25/8. 1943, ausg. 23/3. 1945. D. Prior. 4/11. 1942.) 805.8341

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Gewinnung farbeständiger Gerbstoffe.** Die Kondensationsprodd. von *Brenzcatechin* (I) mit Verbb., die Kerne verknüpfende Bindungen bilden, z. B. mit *Formaldehyd* (II), werden mit *Monochloressigsäure* (III) umgesetzt. — 220 (Teile) I, 100 II u. 3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10%ig) werden am aufsteigenden Kühler langsam  $\frac{1}{2}$  Stde. zum Sieden erhitzt. Dann gibt man 94 III u. 450 W. zu, erhitzt wieder zum Sieden, läßt allmählich 184 NaOH (43%ig) zufließen u. läßt die M. mehrere Std. sieden. Für die Gerbung säuert man das Prod. mit 120 g 100%ig. Essigsäure an. Man erhält ein volles, weiches, weißes Leder. (F. P. 898 247 vom 22/9. 1943, ausg. 13/4. 1945. D. Prior. 15/7. 1942.) 832.8347

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von farbeständigen Gerbstoffen aus Brenzcatechin (I) und internucleare Bindungen erzeugenden Stoffen**, dad. gek., daß die Kondensation in Ggw. von *Formaldehyd* (II) u. Sulfiten unter solchen Bedingungen in alkal. Lsg. vorgenommen wird, daß wasserlösl. Prodd. entstehen. Hierbei wird die Gruppe —CH<sub>2</sub>—SO<sub>3</sub>Na in das Mol. eingeführt, die anscheinend die Farbeständigkeit hervorruft. Verwendet man II als Kernzwischenbindungen erzeugende Komponente (III), so muß ein für die Bldg. der Gruppe —CH<sub>2</sub>—SO<sub>3</sub>Na ausreichender Überschuß vorhanden sein. Auf 1 Mol I sollen ca.  $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{2}$  Mol schweflige Säure u. 0,5—3,25 Mol der Komponente III treffen. Optimale Reaktionstemp.: 95—100°. Reicht die Wasserlöslichkeit der Prodd. für die Gerbung nicht aus, so können Sulfonsäuren von dispergierender Wrkg. oder synthet. Gerbstoffe zugesetzt werden. — Z. B. bringt man ein Gemisch von 110 (Teilen) I, 15 wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. 85 II (30%ig) mit 50 W. langsam zum Sieden u. läßt 3 Std. bei 95—100° sieden. Braune, klare, wasserlösl. Fl., die nach Ansäuerung bei der Gerbung ein rötlichbraunes, volles Leder gibt. — Weitere Beispiele. (F. P. 898 264 vom 23/9. 1943, ausg. 18/4. 1945. D. Prior. 15/7. 1942.) 832.8347

## XXIV. Photographie.

\* **General Aniline & Film Corp.,** übert. von: **Keith Famulener, Antistatischer Film.** Auf den Rohfilm wird eine Gelatinedispersion aufgetragen u. diese mit der Lsg. eines Alkalihydroxyds, z. B. NaOH, in Methanol behandelt. Dann wird die lichtempfindliche Schicht aufgetragen. (Can. P. 432 846, ausg. 29/1. 1946.) 805.8607

\* **Eastman Kodak Co.,** übert. von: **Albert E. Beguin und Donald R. Swan, Substrat für Polyvinylfilme.** Filme aus nichtschumpfendem *Polyvinylchlorid* werden zuerst mit einer Schicht *Polybutylmethacrylat* (I) u. dann mit einer solchen aus Nitrocellulosederivv. (II) versehen, auf die letztere wird die lichtempfindliche Halogensilberemulsion aufgetragen. I wird durch Aufgießen einer Lsg. von 0,3% *Polybutylmethacrylat* u. 0,7% *Polyisobutylmethacrylat* in *Bayway-Naphtha* u. II durch Aufgießen einer solchen aus 1% *Gelatine*, 0,17% *Cellulosenitrat* u. 1,5% *CrCl<sub>3</sub>* in einem Gemisch von 81,83% *Methanol*, 10% *Aceton*, 1% *Eisessig* u. 6% W. erzeugt. (A. P. 2 388 817, ausg. 13/11. 1945.) 805.8609

\* **Eastman Kodak Co.,** übert. von: **Donald R. Swan, Träger- und Schutzschicht für Halogensilber.** An Stelle der üblichen Gelatinelsg. wird eine solche verwendet, die 3—10% *Gelatine* u. 5—20% *Methylcellulose* (berechnet auf das Gewicht der festen Bestandteile) enthält. Müssen die Schichten sehr stark transparent sein, so dürfen nur 0,5—2% *Methylcellulose* zugesetzt werden. Die Lsgg. werden bei 100—120° F (38—49°C) vergossen. (A. P. 2 388 881, ausg. 13/11. 1945.) 805.8609

\* **Eastman Kodak Co.,** übert. von: **Burt H. Carroll, Lichtempfindliche Emulsion.** Eine Halogensilberemulsion wird vorm Vergießen in einen kleineren u. einen größeren Teil zerlegt. Der kleinere wird mit einem nichtdiffundierenden Sensibilisator sensibilisiert u. dann wieder mit dem größeren gemischt. Daraus hergestellte lichtempfindliche Schichten geben unter einem Blaufilter ein n. Bild von kontrastarmen Gegenständen u. unter einem Minusblaufilter ein n. Bild von kontrastreichen Objekten. (A. P. 2 384 598, ausg. 11/9. 1945.) 805.8609

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc** (Erfinder: **Maurice Ernest Bouvier**), Frankreich (Seine), *Herstellung von N-Methyl-p-aminophenol* (I) durch katalyt. Hydrierung von *Methylen-p-aminophenol* (II) in Ggw. einer der Phenolverb. entsprechenden Menge an kaust. Alkali u. in methylalkohol. Medium. An Stelle von II können seine Bestandteile,

d. h. *p*-Aminophenol (III) u. Formaldehyd (IV), in äquimol. Mengen verwendet werden. Als Katalysatoren bewähren sich akt. Ni, bes. RANEY-Ni; als Alkali NaOH u. Na-Methylat. Methanol wird in solchen Mengen verwendet, daß es nach beendeter Rk. nicht mehr als 20% W. enthält. Aus dem Reaktionsgemisch werden außer dem gewünschten I noch kleine Mengen III u. *N*-Dimethyl-*p*-aminophenol isoliert. — 27 (Teile) III u. 200 Methylalkohol, der 8 NaOH enthält, werden im Hydrierungsapp. innerhalb 30 Min. mit 20 IV (30%ig.) versetzt. Die Hydrierung ist bei 35° u. in Ggw. von Ni nach 40–45 Min. beendet. I wird abgetrennt, z. B. als neutrales Sulfat (*Genol*, *Rhodol*, *Metol*), u. dient als *photograph. Entwickler*. Daneben fallen 5% unverändertes II als *Benzal-p-aminophenol* bzw. als *Monomethylderiv.* an. (F. P. 913 996 vom 17/10. 1944, ausg. 25/9. 1946.) 832.8611

\* Eastman Kodak Co., übert. von: *Frederie R. Bean, Schleierverhütungsmittel*. Dem Entwickler wird eine Lsg. von *Alkalisalzen* von 6-Nitrobenzimidazol zugesetzt, wozu auch die feste Substanz verwendet werden kann. Die Verb. kann auch Entwicklern mit hohem Geh. an Sulfit u. Soda zugesetzt werden, ohne Störungen zu verursachen. (A. P. 2 384 593, ausg. 11/9. 1945.) 805.8611

\* John N. Boberg, *Kombinierte Entwickler- und Fixierlösung*. Einem n. Film- oder Plattenentwickler wird *Triäthandamin* oder  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  oder ein Gemisch von beiden Stoffen zugesetzt. Die Lsg. wirkt dann zugleich bildentwickelnd u. fixierend. (Aust. P. 117 992, ausg. 20/1. 1944.) 805.8613

*Alien Property Custodian*, übert. von: *Gottlieb von Poser, Wiesbaden-Biebrich, Diazotypieschicht*. Auf einem der üblichen Träger wird eine Schicht angebracht, die eine farblose Diazoverb. von geringer Lichtempfindlichkeit, d. h. ca. der Hälfte derjenigen vom 1-Diazo-4-dimethylanilin enthält u. einen Sensibilisator in Form einer wasserlös. mehrkernigen, arom. CO-Verb., in der die CO-Gruppe nicht an einen Kern gebunden, sondern als Brücke zwischen 2 Kernen angeordnet ist, z. B. ein Anthra- oder Naphthochinon, ein Phenon, Acridon oder Fluorenon, wobei die H-Atome der Kerne durch Halogenatome, Alkyl-, COOH- oder  $\text{SO}_2\text{H}$ -Gruppen substituiert sein können. Als Sensibilisatoren sind bes. geeignet: 2,7-Anthrachinondisulfonsäure,  $\beta$ -Anthrachinonmonosulfonsäure u. 2,5-Diphenyl-1,4-benzochinon. Die Menge des Sensibilisators soll einige Prozent von der der Diazoverb. betragen, kann ihr aber auch fast gleich sein. Zur Herst. einer erfindungsgemäßen Schicht löst man z. B. in 1 Liter W.: 10 g 5-Chlor-2-diazobenzol-1-sulfonsäure, 12 g Weinsäure, 6 g Borsäure, 20 g naphthalin-1,3,6-trisulfo-saures Na, 8 g 2-naphthol-3,6-disulfonsaures Na u. 5 g anthrachinon-2,7-disulfonsaures Na. Die Schichten sind zur Herst. von Reflexkopien bestimmt. (A. P. 2 322 982 vom 4/1. 1941, ausg. 29/6. 1943.) 805.8615

\* John D. Kendall und Douglas J. Fry, *Farbkuppler für farbenphotographische Zwecke*. Purpurfarbige Bilder können in einer belichteten Halogensilberschicht durch Entw. erzeugt werden, wenn diese mit Hilfe eines prim. arom. Amins in Ggw. eines 3-amino-substituierten 5- oder 4-Isoxazolons von der allg. Formel  $\text{RNHC} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$  ausgeführt wird. Hierin bedeutet R eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Aralkylgruppe. Beispiele für anwendbare Isoxazolone sind: *Anilino*, *p*-*Äthoxyanilino*-, *p*-*Chloranilino*-, 1-Naphthylamino- u. *Benzylaminisoxazolone*. (E. P. 576 890, ausg. 25/4. 1946.) 805.8617

\* John D. Kendall und Douglas J. Fry, *Farbkuppler für die Farbenphotographie*. Farbige Bilder können in einer belichteten Halogensilberschicht durch Entw. erzeugt werden, wenn diese mit Hilfe von prim. arom. Aminen in Ggw. von Verb. der nebenst. allg. Formel ausgeführt wird. Hierin muß sich die OH-Gruppe in o- oder m-Stellung zur Cyanacetamidogruppe befinden u. die p-Stellung zur OH-Gruppe darf nicht substituiert sein. Auch die entsprechenden Naphthol- oder höheren Homologen können angewandt werden. (E. P. 576 891, ausg. 25/4. 1946.) 805.8617

\* John D. Kendall und Douglas J. Fry, *Farbkuppler für die Farbenphotographie*. Farbige Bilder können in einer belichteten Halogensilberschicht durch Entw. mit prim. arom. Aminen erzeugt werden, wenn diese in Ggw. von Verb. der allg. Formel  $\text{RR}'\text{NCH}_2\text{CONHR}''\text{OH}$  ausgeführt wird. Hierin stellen R u. R' H-Atome oder substituierte oder unsubstituierte KW-stoff-Gruppen dar u. R'' einen arom. Rest. Die p-Stellung zur OH-Gruppe darf nicht substituiert sein. Beispiele dafür sind: *o*-Cyclohexylamino-*o*-oxyacetanilid, F. 206°, *o*-*p*-Biphenyldiamino-bis-[*o*-oxyacetanilid], F. 224°, *o*-(*m*-Äthoxyanilino)-*o*-oxyacetanilid, F. 193°, *o*-(*o*-Chloranilino)-*o*-oxyacetanilid, F. 164°, *o*-(*p*-Nitroanilino)-*o*-oxyacetanilid, F. 60°. Die Herst. der genannten Verb. erfolgt durch Behandlung von Oxyarylaminen mit Chloracetylchlorid u. Rk. des Reaktionsprod. mit  $\text{NH}_3$ , prim. oder sek. Aminen oder mit cycl. Imiden. (E. P. 576 963, ausg. 29/4. 1946.) 805.8617